



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



X Ano - n.º 2

1935



ÓRGÃO DA
Sociedade Portuguesa de Química e Física

FUNDADA EM 1905, PELOS PROFESSORES:

A. J. FERREIRA DA SILVA, ALBERTO DE AGUIAR e JOSÉ PEREIRA SALGADO

III SÉRIE — X ANO

N.º 2 — ABRIL A JUNHO — 1935

EDITOR:

Prof. JOSÉ PEREIRA SALGADO

ADMINISTRADOR:

Eng. J. FERREIRA DA SILVA

TIP. DA ENCICLOPÉDIA PORTUGUÊSA, LIM.^a
R. Cândido dos Reis, 47 e 49
PÓRTO

SUMÁRIO DO N.º 2

(ABRIL A JUNHO DE 1935)

CHARLES LEPIERRE (Prof.) — Determinação de diminutas quantidades de Brometos em presença dum grande excesso de cloretos	49
ACÁCIO DA SILVA TAVARES (Dr.) — Técnica da determinação e distribuição do cloro no sangue	61

REVISTA DAS REVISTAS:

M. A. JOSLYN AND G. L. MARSH — Efeito da armazenagem a frio e da congelação na composição do vinho.	73
ALVIN M. MOXON AND KURT W. FRANKE — Efeito de certos sais sobre a actividade enzimática	73
P. CHAMBARD & WOU-TCHIH-TCHI — Análise das soluções crónicas destinadas ao cortume a cromo e dos banhos residuais deste cortume	74
MADHUSUDANAN PANDALAI & GOPALARAO — Comparação entre os métodos de doseamento dos nitritos; método rápido de doseamento de pequenas quantidades destes compostos	75
M. PAGET & IVONNE DUPONT — Sôbre o emprêgo dum novo agente de defecação do sangue. Aplicação à determinação da cloremia.	76
HARBAUER & GEORGI — A dosagem de cobre por meio duma solução de cianeto de potássio.	76
I. DEL CARPIO — Método preciso de identificação do sangue nas manchas	77
R. MEURICE e P. MARIENS — Sôbre a dosagem precisa dos nitratos.	77
ERNEST KAHNNE — Sôbre a eliminação do ionte fosfórico na análise qualitativa sistemática	77
JUAN A. SANCHEZ — Novo método para o doseamento da pilocarpina e dos seus sais	78
G. ANTOINE — Doseamento da prata nos medicamentos orgânicos. Aplicação ao estudo da pomada de prata coloidal	79
J. A. SANCHEZ — Microdoseamento da morfina no ópio e suas preparações: tintura e láudano de Sydenham e no xarope de cloridrato de morfina.	79
M. C. SCHWARTZ — Doseamento colorimétrico da sílica na água das caldeiras	80
H. W. SWANK & M. G. MELLON — Padrões colorimétricos para a sílica	80
A. QUARTAROLI — Pesquisa microquímica do magnésio	81
E. LAGET — Doseamento colorimétrico de vestígios de cobre pelo dietilditiocarbamato de sódio.	82
L. LEROUX — Pesquisa e doseamento rápido do cloro activo muito diluído na água	82
K. HANSEN, E. RUSTUNG & J. HVEDING — Ensaio sôbre o conteúdo em água pesada das águas minerais francesas e de algumas outras	83
S. NITZESCU & St. SECAREANU — Novo método de precipitação da insulina. Processo rápido para controlar «in vitro» o grau de purificação das insulinas comerciais.	83
A. GIROUD, A. R. RATSIMAMANGA & P. LEBLOND — Relação entre o ácido ascórbico e a clorofila	84
M. RANGIER — O ácido úrico urinário e o urocromio.	84
M. J. LAVOLLAY — Micro e sub-microdosagem colorimétrica do ferro.	84
V. CUVELIER — O doseamento colorimétrico por meio de precipitados corados.	84
A. R. M. — A espectrometria infravermelha e as suas aplicações	85

INFORMAÇÕES:

IX Congresso Internacional de Química Pura e Aplicada	87
Proposta para reorganização das cadeiras de física nas Faculdades de Ciências	88
Assembleia geral da «Dechema».	90

SOCIEDADE PORTUGUÊSA DE QUÍMICA E FÍSICA:

Actas das sessões	92
Biblioteca	96

Determinação de diminutas quantidades de Brometos em presença dum grande excesso de Cloretos

por *Charles Lepierre*
 Prof. do Instituto Superior Técnico

No decorrer dum trabalho, em via de publicação, sobre a indústria salineira em Portugal, tive de proceder à dosagem de bromo no sal comum.

Se é fácil reconhecer o anião Br^- quando existe misturado em proporções relativamente elevadas com o anião Cl^- , o problema torna-se difícil quando se trata de diminutas quantidades de Br^- misturadas com muito cloro. É precisamente o caso do sal marinho.

Os diversos métodos recomendados são quasi todos baseados na libertação do bromo por oxidantes, seguida do reconhecimento químico do halogénio.

Estes oxidantes devem ser tais que libertem Br , sem libertar Cl^- , elemento quasi sempre presente nos produtos analisados.

I — É sabido que, para separar cloretos, brometos e iodetos, recorre-se a oxidantes: o ácido nitroso ⁽¹⁾ desloca apenas o anião Iodo sem libertar Br^- nem Cl^- . O mesmo se dá recorrendo aos compostos férricos Fe^{+++} . Os iodetos são pois fáceis de eliminar. Restam os brometos e os cloretos.

II — O anião crómico CrO_4^{--} (ou a solução de CrO_3 , ou a mistura de $\text{CrO}_4 \text{K}^2 + \text{SO}_4\text{H}^2$) podem libertar Cl e Br dos respectivos sais. Pode o mesmo oxidante libertar apenas Br , sem cloro, em determinadas condições de que dependem o resultado ⁽²⁾.

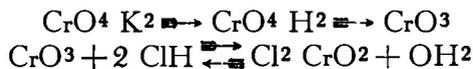
Diz DENIGÈS no seu excelente tratado ⁽³⁾ que CrO_4^{--} liberta parcialmente o cloro dos cloretos, mas liberta o bromo dos brometos.

(1) $\text{NO}^2\text{Na} \rightleftharpoons \text{NO}^2\text{H} \text{ e } \text{NO}^2\text{H} + \text{IH} \rightleftharpoons \text{OH}^2 + \text{NO} + \text{I}$

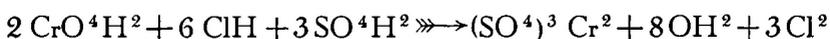
(2) $\text{CrO}_4\text{K}^2 \rightleftharpoons \text{CrO}_4\text{H}^2 \rightleftharpoons 2 \text{CrO}^4\text{H}^2 + 6 \text{BrH} + 3 \text{SO}_4\text{H}^2 \rightarrow (\text{SO}_4)^3\text{Cr}^2 + 8 \text{OH}^2 + 3 \text{Br}^2$

(3) *Chimie analytique* — Paris, 1913.

Na verdade se o cloreto é sêco, em presença dum cromato ou dicromato e dum excesso de SO^4H^2 , obtem-se a quente, como é sabido, o cloreto de cromilo :



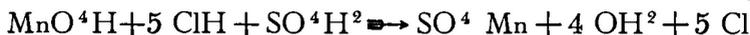
a reacção é com efeito reversível, e basta para impedir a formação de $\text{Cl}_2 \text{ CrO}_2$ que haja água ; desenvolve-se então cloro :



O mesmo se dá com os brometos ; mas há apenas desenvolvimento de bromo, sem produção de brometo de cromilo (vidè equação supra).

No caso duma mistura de Cl^- e Br^- , sem precauções especiais, o CrO_4^{--} desloca simultâneamente os dois halogéneos. Mas em certas condições pode obter-se Br, sem cloro.

III — O ião permangânico MnO_4^- , mais enérgico do que CrO_4^{--} (1), liberta iodo, bromo e cloro dos respectivos haloides.



Logo este reagente não deve servir para separar os brometos dos cloretos. Tudo o que precede é clássico.

Por isso admirados ficamos quando vimos, recentemente anunciado um método novo para dosear diminutas quantidades de Bromo, em presença dum grande excesso de cloro — método em que o autor F. HARTNER recorre precisamente à acção oxidante do permanganato de potássio, como corpo oxidante diferencial (2). Tratando-se precisamente do nosso caso, resolvi experimentar o processo indicado, *seguinto escrupulosamente a técnica do autor*. O método de H. é baseado no seguinte princípio : *o permanganato oxida a frio os brometos sem atacar os cloretos*.

(1) Isto é, o permanganato potássico em presença de ácido sulfúrico ou fosfórico.

(2) F. HARTNER Hoppe Seyler 1933. 2. p. 179 a 183 — *Annales de Chimie Analytique*, T. 15. 1 Janvier 1933 p. 465 — *Chimie et Industrie*, 30 n. 2 — août 1933, p. 285.

O bromo formado é arrastado por uma corrente de ar e de CO_2 , num soluto de iodeto de potássio e o Iodo libertado é titulado por hiposulfito $\text{N}/1000$.

A técnica resumida é a seguinte: Saturar o líquido (20 a 30^{cc}) com SO_4Na_2 , juntar 2,5 cc de PO_4H_3 a 25 % + 2,5 cc de SO_4H_2 a 20 % + 3 cc de SO_4Mn a 0,25 %; produzir uma ligeira aspiração; adicionar 4 cc $\text{Mn O}_4\text{K}$, $\text{N}/10$; deixar reagir durante 1/2 hora; fazer passar ar durante 20 minutos através do líquido gerador de bromo e através 2 ou 3 tubos contendo alguns cm^3 de IK a 10 %, adicionado de cozimento de amido. Juntar um pouco de bicarbonato de sódio para arrastar o resto do bromo; verificar se uma nova adição de SO_4H_2 e CO_3HNa liberta mais iodo do iodeto; a solução produtora de bromo deve ficar sempre àcida. Os solutos de IK reunidos são titulados por $\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}_2$ $\text{N}/1000$. Um centimetro cúbico deste soluto corresponde a 0,08 mgr. de Bromo.

Modifiquei apenas o aparelho de HARTNER empregando exclusivamente rolhas de vidro.

Como era de prever o método de HARTNER parte *dum princípio falso*; por isso as suas conclusões são *erróneas*; não resolve o problema.

Os nossos ensaios comparativos efectuaram-se com ClNa absolutamente privado de Bromo; para isso partindo do cloreto, denominado puro para análise, do comércio, eliminamos o Br , possivelmente presente por dois métodos:

1.º — Trata-se o sal dissolvido em água, a quente, por bastante água de cloro; concentra-se; repete-se o tratamento com água de cloro; separam-se os cristais de ClNa num filtro BUCHNER. Seca-se a 110°.

2.º — Recorre-se ao processo de DENIGÈS; num soluto saturado e ainda quente de cloreto de sódio puro, comercial, lança-se 6 a 7 volumes de álcool a 95°; o sal precipita em grande parte; decanta-se o líquido; filtra-se; lavam-se os cristais com álcool, depois com éter e seca-se.

A — *Ensaio em branco*. — Porções de 2 gr. de sal privado de bromo são dissolvidos em 20 cc de água; aplica-se tôda a técnica de HARTNER, salvo é claro a adição de MnO_4K , isto é, satura-se por SO_4Na_2 ; junta-se PO_4H_3 , SO_4H_2 , SO_4Mn — . Deixar repousar

uma hora; passar ar e CO_2 nos tubos com IK: nenhuma libertação de halogênio. Logo o sal purificado por nós não continha Br ocluso ou no estado de brometos, nem tão pouco havia cloro libertado.

B — Repetindo as experiências precedentes, isto é, juntando MnO_4K , verifica-se, passada meia hora, à temperatura de 25° e à luz difusa, que há cloro libertado, na proporção de $\frac{1}{6.000}$ de cloro inicial (ou seja $\frac{1}{10.000}$ do ClNa).

Numa experiência, o líquido, passadas mais 15 horas, sem mais reagentes, ainda libertou $\frac{1}{12.000}$ do Cl inicial (ou $\frac{1}{20.000}$ do ClNa).

Ensaio semelhante, efectuados na obscuridade, deram sensivelmente os mesmos resultados ($1/8000$ — $1/9000$ — $1/10000$ de cloro primitivo).

Resultados positivos também, operando a 0° , à luz difusa ou na obscuridade. O gaz libertado é o cloro e não o bromo: Com efeito fazendo passar os gazes em solução levemente amoniacal de fluorescina não se obteve a eosina (R. de *Baubigny-Labat*). Reacção negativa também com o reagente de GUARESCHI (fuésina descorada por SO_2); *não se trata pois de bromo*. Pelo contrário as reacções da água de anilina a frio ou da água de anilina fenolada (reagentes de DENIGES) e até o próprio cheiro (sem falar na libertação do iodo dos iodetos) foram positivas e *revelam incontestavelmente a libertação do cloro*, nas condições indicadas.

Logo o processo imaginado por HARTNER, para reconhecer pequenas quantidades de Br^- quando misturado com Cl^- , é incorreto porque mesmo a 0° , e na obscuridade *há formação de cloro* que decompõe o iodeto de potássio e torna assim illusória a dosagem pelo tiosulfato.

Embora as quantidades de cloro, assim libertadas, sejam diminutas e da ordem dos milésimos ou decimilésimos de cloro existente, são porém suficientes para pôr o processo de parte por serem estas quantidades da ordem de grandeza do Bromo que se pretende reconhecer.

Tivemos pois de abandonar o processo de HARTNER.

C — Todavia procurei ainda utilizar a técnica de H., substi-

tuindo o permanganato por uma quantidade *equioxidante* de cromato de potássio.

25 mgr. de CrO_4K_2 correspondem aproximadamente aos 12 mgr. de MnO_4K que entra como reagente oxidante. Utilizei o mesmo aparelho e todos os reagentes de H. nas mesmas concentrações, salvo a substituição do MnO_4K por CrO_4K_2 (2,5 cc. de soluto a 1 %, ou sejam 25 mgr.).

Partindo de porções de 2 gr. de cloreto de sódio purificado dissolvido em 20 cc. de água, etc., verifiquei que, a frio, na obscuridade ou à luz difusa, *não há*, mesmo passadas 24 horas, nenhum desenvolvimento *de cloro*.

Nas condições prècitadas o cromato de potássio diluído *não liberta Cl dos cloretos*.

Aumentando a quantidade de CrO_4K_2 (0,1 gr. para 2 gr. ClNa) e tudo o mais como indica HARTNER *não há* desenvolvimento de cloro, passadas 1 a 2 horas; passadas 15 horas ligeiríssimo desenvolvimento (1/500.000).

Se em vez de cromato a 1 % empregar-se cromato a 10 % (10 vezes mais do que nas primeiras experiências) observa-se um ligeiro desenvolvimento de cloro, da ordem de $\frac{1}{50.000}$ a $\frac{1}{100.000}$ do cloro introduzido.

Ex.^o: 2 gr. ClNa purificado + 2 cc. 5 CrO_4K_2 a 10 % -- ou sejam 0,25 gr. de CrO_4K_2 -- e os demais reagentes segundo H., temperatura 20°, luz difusa.

Passada 1 1/2 hora: $\frac{1}{100.000}$ de cloro libertado.

Depois de 30 horas o cloro libertado corresponde a $\frac{1}{15.000}$ de Cl inicial.

Por conseguinte, nas doses de 25 a 100 mgr. (para 2 gr. de ClNa) o cromato podia servir, efectuando a dosagem no praso de 1 a 2 horas, porque *não há* praticamente desenvolvimento de cloro, mas para isso *seria indispensável* que nas mesmas condições o bromo se libertasse completamente.

Ora, infelizmente, mesmo em doses diminutas, os brometos *não são* integralmente decompostos por CrO_4K_2 nas condições em que HARTNER se coloca.

Assim, partindo-se de 2 gr. ClNa , adicionado de 1 mgr. Br^- (de Br K) e oxidando com 0,1 gr. de CrO_4K_2 , passado 1/2 hora já

há Bromo livre diagnosticável; mas passada 1 h., só se libertam 25 % do Br^- introduzido; passadas 24 horas, só a terça parte do Bromo se libertou.

Várias experiências confirmam o que acabamos de descrever.

Passadas algumas horas, seguindo a técnica de H. (salvo na substituição do MnO^4K por CrO^4K^2) há libertação de Bromo, mas sempre em quantidade muito inferior à real.

Diminuindo o cloreto de sódio (1 gr.) e aumentando CrO^4K^2 (0,15 gr.) não há, mesmo passadas 4 horas, desenvolvimento sensível de cloro. Introduzindo 1/2000 de Br^- (0,5 mgr.) e seguindo a técnica de HARTNER, verifica-se, algumas vezes a libertação quasi completa do Bromo, mas ao cabo de 20 horas aproximadamente e duma maneira inconstante.

Porisso, após numerosos ensaios desistimos do emprêgo do método de HARTNER, mesmo substituindo MnO^4K por CrO^4K^2 . Nas condições indicadas mais acima não liberta, é certo, praticamente cloro, mas só raras vezes liberta todo o Bromo introduzido em ordem de grandeza em que êste elemento aparece no sal marinho.

Contudo, recentemente YATES⁽¹⁾ recomenda a mistura sulfocrômica para dosear Br. no sangue. Mas como faz observar F. KAYSER o A. não indica se os números obtidos em dosagens comparativas são satisfatórios.

Emprêgo da água de cloro. — A coloração obtida pela adição de água de cloro recente no soluto de sal marinho permite, pelo menos qualitativamente e até certo ponto, reconhecer Br^- pela coloração amarela do líquido. Os ensaios que fiz levam-me a fixar o limite da sensibilidade entre um a dois mgr. de Br^- dissolvidos em 10 cc. de água (1 a 2/10.000). É boa reacção qualitativa; mas não se presta, pela presença necessária dum excesso de cloro, a uma determinação quantitativa aceitável.

Fui assim levado a recorrer a outros métodos e depois de várias tentativas recorri ao método de DENIGÈS-CHELLE, que modificado, me deu excelentes resultados. O processo, cuja descrição exacta devo à amabilidade do próprio PROF. G. DENIGÈS é baseado na formação

(1) *Bioch. Journal*—1933. 27. *Anal. Bul. Soc. Chimie de France. Documentation*, mai 1934, p. 296.

dum derivado bromado da rosanilina, pela acção do ião bromo, sôbre um soluto de fuchsina descorado por SO^4H^2 . O processo permite reconhecer e dosear alguns milésimos de miligrama de bromo. É método simples, rápido, exacto.

A técnica tal como DENIGÈS a descreve é quasi perfeita.

*Técnica para a dosagem do Bromo nos sais marinhos
por Denigès e Chelle*

«A 10 cc. dum soluto aquoso a 10% do sal, colocados num tubo de ensaio que pode ser tapado com rôlha de borracha, deitar sucessivamente :

0,cc 4 ClH puro
0,cc 5 de reagente fuchsinado (1)
0,cc 4 de CrO^4K^2 a 10 %
2 cc de SO^4H^2 puro

«agitar depois de cada adição de reagente.

«Sem deixar arrefecer o conteúdo do tubo, juntar 1 cc. de clorofórmio separa-se, corado de vermelho-roxo, indicador da presença de bromo.

«Para destruir a emulsão há vantagem, depois da agitação, em juntar 5 cc. de ClH a 4 ou 5% em volume.

«Conforme a côr formada pelo clorofórmio é fácil ver se é possível fazer a dosagem neste soluto a 10% ou se é necessário dilui-lo, ou aumentar a quantidade de clorofórmio.

«Como padrão toma-se soluções tituladas de brometo, misturadas com ClNa puro da mesma concentração (10% por exemplo). O clorofórmio deve ser isento de brometo (2).

«Decanta-se o clorofórmio e compara-se a côr com a dos padrões obtidos nas mesmas condições».

Contudo, procedendo como diz D., sem deixar arrefecer a mistura dos reagentes, mistura que aquece muito pela adição do

(1) Reagente fuchsinado: lançar 10 cc. dum soluto de fuchsina a 1/1000 em 10 cc. de ácido sulfúrico ao vigéssimo em volume. A mistura descora pouco a pouco e ao cabo de uma hora pode servir. É inalterável.

(2) TOUPLAIN — *Analyse Générale des eaux*. Paris. 1922 p. 139.

SO^4H^2 , observa-se que, depois da adição do clorofórmio, a côr do derivado bromado é pouco estável, e desaparece após alguns minutos. Além disso a agitação do líquido quente é incômoda e delicada; porisso a determinação colorimétrica é pouco rigorosa.

Resolvi então operar a *frio* seguindo em parte as indicações de TOUPLAIN (1).

TOUPLAIN recomenda, depois da mistura dos reagentes (que são os de Denigès), logo a seguir à adição do SO^4H^2 , mergulhar o tubo em água fria a 15° ; esperar 15 minutos, *antes* de lançar o reagente fuchsinado e o clorofórmio.

Procedo duma maneira um pouco diferente mergulhando o tubo em água fria (15°) ou arrefecida a essa temperatura, *durante a adição* de SO^4H^2 . O que convém evitar é que a temperatura se eleve, senão a dosagem é inexacta. A ordem de introdução dos reagentes é diferente também da de DENIGÈS.

Tudo ponderado e após vários ensaios preliminares eis a técnica que apliquei ao estudo de 70 amostras de sal marinho português:

Reagentes — Cloreto de sódio puro, privado de bromo (vidè mais acima) em solução a 10% em água destilada.

ClH , $d = 1,19$ quimicamente puro
 CrO^4K^2 a 10 %
 SO^4H^2 a 66° , puro.

Reagente fuchsinado. (Vidè a sua preparação mais acima).

Clorofórmio puro, isento de álcool por lavagem com água, se fôr precisa.

Técnica. I — Dissolver 10 gr. de sal em água. Completar a 100 cc.

Tomar 2 cc. do soluto (correspondente a 200 mgr. do sal).

Introduzi-los num tubo de ensaio; juntar 8 cc. do soluto de ClNa puro a 10%.

(1) Já indicamos os meios de purificar o sal; DENIGÈS recorre ao álcool em que o brometo sódico é solúvel.

Misturar bem. Juntar sucessivamente, agitando depois de cada reagente: 0cc,4 de ClH — 0cc,4 de CrO^4K^2 — Mergulhar o tubo em água fria (15°) e deitar pouco a pouco 2 cc. de SO^4H^2 , agitando e arrefecendo ao mesmo tempo. Esperar 30 minutos para que o Bromo se liberte, conservando o tubo em água fria. Tirar o tubo da água e juntar então 1 cc. do reagente fuchsinado. Misturar bem. Deitar finalmente 2 cc. de clorofórmio. Tapar o tubo com rolha de borracha ou mesmo de cortiça. Agitar bem. O clorofórmio separa-se, côrado de vermelho-arroxeadado mais ou menos intenso conforme o teor em Bromo.

II — Comparar, logo a seguir, a côr obtida — sem ser necessário decantar o clorofórmio — com *uma escala padrão* preparada na ocasião em que se procede à dosagem.

Ensaio preliminares fixam as quantidades prováveis de Bromo. Partindo de quantidades conhecidas de Br^- deve sempre completar-se o volume até 10 cc. com o soluto de cloreto de sódio puro.

Escala padrão — No caso do sal marinho preparei 1% um soluto A contendo 1g de Br^- (1,488 g.BrK) por 100 cc. Com êste preparei um soluto B, 10 vezes mais diluído e um soluto C, 10 vezes mais diluído do que B. Os solutos teem pois:

Sal. A	— 1 cc.	— 10 mgr.	Br^-
» B	— 1 cc.	— 1	» »
» C	— 1 cc.	— 0,1	» »

O soluto C deu-me excelentes resultados.

O limite inferior de sensibilidade é de 0cc,05 a 0cc,1 ou seja 0,005 a 0,01 mgr. de Br^- . Abaixo dêste teor, nas condições em que operei a côr do clorofórmio torna-se inapreciável.

Partindo de 200 mgr. de sal, sendo o limite 0,005 a 0,01, mgr. o limite será pois de 1 p. de Br^- para 20.000 ou 40.000 p. de sal — isto é, 2,5 a 5 mgr. de Br^- por 100 gr. de sal.

O limite superior é de cerca de 2 cc., 5 a 3 cc. de soluto C (0,25 a 0,30 mgr. de Br^- por 200 mgr. de sal ou 0,12 a 0,15 mgr. por 100 gr. ou seja 0,12 gr. a 0,15 gr. de Br^- por 100 gr. de sal.

Prepara-se assim uma série de tubos, por. ex.: Com 0cc,05 —

Occ,1 — Occ,2. 1 cc de soluto C, completando o volume até 10 cc. com sal a 10 % puro.

Para a dosagem colorimétrica convém ficar na tonalidade *vermelho roxo*, e não vermelho cereja; esta manifesta-se para as quantidades mais elevadas de Bromo.

Observação. — A formação do derivado bromado, de côr alaranjada na solução aquosa, antes da adição do coloróformio, dá já uma ideia do teor em bromo. Podia mesmo servir para a dosagem colorimétrica aproximada. Mas é incontestavelmente preferível dissolver o derivado bromado em cloróformio e comparar as côres arrouxeadas.

Resultados. — Aplicando o método de DENIGÈS-CHELLE, modificado por TOUPLAIN e por mim, como ficou dito, obtive resultados concordantes.

A — Na análise de *sais marinhos* portugueses obtive, em resumo, o seguinte :

- a) Todas as amostras (umas 70) do Sul ao Norte do país contém brometo.
- b) *Sal das salinas marítimas.*

BROMO POR REGIÃO

I — Aveiro	média Br.	0,025 %
II — Figueira da Foz	» »	0,071
III — Tejo, Norte de Lisboa	» »	0,029
IV — » Sul » »	» »	0,044
V — Setubal-Alcácer	média Br.	0,033
VI — Algarve	» »	0,045
c) — Mínimo-Alverca	»	0,0026 % ou BrNa 0,0032 %
Máximo Figueira da Foz	» » »	0,144 »
Média geral	» (1) »	0,052 »

B — Os sais dos *poços de água salgada* (Rio Maior, Monte Real) são mais pobres em bromo.

Média Br 0,018 %

(1) Cerca de 4/10.000.

C — Sal da Costa Ocidental d'Africa (Angola, Cabo Verde);

Médis Br 0,015 %

A média do sal marinho português dá-nos 0,041 % de bromo — ou 0,052 de brometo de sódio; são pois 52 milig. de brometo sódico por 100 gr. ou aproximadamente *meio grama de brometo por kilograma de sal comum*.

Admitindo um consumo médio de 6 a 7 kgr. de sal por cabeça e por ano, são 3 a 4 gr. de brometo de sódio, ingeridos anualmente por habitante. Sabe-se que o bromo encontra-se nos tecidos e no sangue «atribui-se-lhe recentemente uma acção especial na produção do sono que êle realisaria como elemento activo dum composto orgânico elaborado na hipófise» (1).

O sal é pois uma das fontes que alimenta o *bromo normal* do organismo humano. O que até hoje não me consta ter sido indicado, porque as análises de sal marinho que conheço são mudas em relação à existência de bromo.

Possivelmente o peixe poderá introduzir quantidades maiores de bromo; mas faltam análises.

D — *Bromo nas águas do mar*. — Os números apresentados por diversos autores são muito diferentes:

BROMO POR LITRO		AUTORES
Mar de Islândia	0,060 gr.	Thorpe e Marton
Mancha	0,106 »	Mialhe e Figuier
»	0,109 »	Marchand
Oceano Atlântico	0,017 »	Regnault
Mancha, Oceano Atlântico	0,024 a 0,068	Makm
Oceano Atlântico	0,328	Sorel

Encontrei na água do Atlântico colhida ao largo da *Costa de Caparica* (pelo *Dr. Canto Brandão*), em 6 de Setembro de 1934:

Bromo, por litro 0,050 mgr.

(1) FERREIRA DE MIRA — *Química Fisiológica*. Lisboa, p. 57.

Esta água apresentava as seguintes características :

Densidade a 22°	1,0245 (3°, 4 Baumé)
Resíduo por litro	39,50 gr.
Cloro	20,28 »

E — *Bromo nas águas salgadas dos poços* (ano de 1934) :

	DENSIDADE	RES. P. L.	Cl.	Br.
<i>Monte Real</i> — Poço Sismaria	1,020	31,3 gr.	15,13 g.	Vestígios
<i>Leiria</i> — Pôrto Moniz	1,069	108,3 »	62,39	0,035 gr.
<i>Rio .Maior</i> — Pôço geral	1,142	223,5 »	130,46	0,025 »

Lisboa, Março de 1935 (1).

Nota apresentada à Academia de Ciências e à Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), em 10 de Março de 1935.

(1) Neste estudo fui auxiliado pelo meu dilecto colaborador Abel de Carvalho, a quem aqui agradeço.

Técnica da determinação e distribuição do cloro no sangue

pele

Dr. Acácio da Silva Tavares

Assistente de fisiologia na Faculdade de Medicina do Porto

O estudo da distribuição do cloro sanguíneo, há relativamente poucos anos ainda encetado, afirma, actualmente, o seu elevado valor semiológico, tanto em Medicina como em Cirurgia

Na realidade, sabido, como é, que o ião cloro disfruta uma importância considerável na economia, pois assegura o equilíbrio osmótico do sangue, estabelece as relações hemáticas e humorais com os diferentes tecidos, interfere na regulação do equilíbrio ácido-básico do organismo, e desempenha um papel capital nos fenómenos químicos da digestão, natural era supôr que as suas variações de distribuição influenciassem profundamente o equilíbrio geral do organismo e o funcionamento de todos os órgãos.

D'aí, a imposição lógica, perfeitamente natural, de tentar o estudo da repartição, no sangue, de tão importante elemento. Todavia, durante muito tempo, desconhecedores, talvez, desta noção fundamental: *a desigual distribuição dos iões cloro no plasma e nos glóbulos*, os diferentes autores praticavam, apenas, a sua dosagem no sôro ou no plasma.

Pode isso fazer-se de uma das duas maneiras :

a) ou praticar a dosagem, *directamente*, no plasma ou sôro, sem qualquer preparação prévia destes constituintes hemáticos ;

b) ou separar, então, primeiramente, as albuminas, e dosear, em seguida, o cloro no filtrado.

Sem querer entrar em qualquer apreciação-crítica destes processos, visto não ser esse o objectivo desta nota, o que é facto é que essa dosagem simples — podemos afirmá-lo hoje — é absolutamente incapaz de nos elucidar, com segurança, se, em determinado caso, há hiper ou hipocloretação orgânicas, porque *nas retenções cloradas o cloro plasmático não se encontra sempre aumentado*. Pode apre-

sentar-se normal, e até mesmo *diminuído*, visto que o cloreto de sódio não se acumula no sangue.

WIDAL e JAVAL [40] o dizem: «*a presença dum excesso de ureia no soro é o melhor testemunho da retenção desta substância, porque, contrariamente aos cloretos, a ureia acumula-se no sangue, sem que todo o excesso seja expulso para os tecidos.*

Mas «*num brightico, a análise química não revela, em geral, senão uma percentagem sensivelmente normal de cloreto de sódio no soro sanguíneo, ainda mesmo que o estudo do balanço cloretado mostre que este sal é retido ao máximo no organismo.*

É assim que ACHARD, RIBOT e FEUILLÉ [1], por exemplo, tinham já constatado hipocloremia plasmática em indivíduos atingidos de retenção hidropigénica irreductível, o mesmo acontecendo a LEBLANC [26]; LEMIERRE e LEVESQUE [27]; e, mais recentemente, a HENRI THIERS [37].

Eis porque JACOBSEN e PALSBERG [19], interpretando o sentir dos biólogos modernos, proclamam a pouca ou nenhuma utilidade, para diagnóstico, prognóstico e tratamento das análises isoladas da taxa de cloretos no plasma.

Não há, portanto, paralelismo entre o que se dá com o cloro e com a ureia. Ao passo que a difusão desta, nos líquidos do organismo, é uniforme [20], visto que não se dissocia, pelo que a sua dosagem, no plasma ou no soro, permite, imediatamente, conhecer, com pequena diferença, o grau de impregnação do organismo, tal uniformidade não se observa para a difusão clorada, havendo valores diferentes para o sangue total, para o plasma e para os glóbulos. É, como o faz notar GUILLAUMIN [18]: «*um desequilíbrio aparente, necessário, todavia, ao funcionamento normal dos actos fisiológicos.*»

Surge, assim, a necessidade evidente de dosear, ao mesmo tempo que o cloro do plasma, o cloro dos glóbulos — dosagem preconizada, sobretudo, por AMBARD [2] — e, ainda, o cloro do sangue total, «*espécie de biópsia química*», na feliz expressão de BLUM, VAN CAULAERT e GRABAR [5], estabelecendo, em seguida, o chamado ÍNDICE CLOROPÉXICO GLOBULAR, (I. C. G.) que é a relação $\frac{\text{Cloro globular}}{\text{Cloro plasmático}}$, ou a relação inversa (*relação cloroeritroplasmática*), (R. E.), que é a relação $\frac{\text{Cloro plasmático}}{\text{Cloro globular}}$.

Temos, pois, de — tornado o sangue incoagulável — dêle colher

uma certa quantidade («sangue total»), separar, em seguida, na restante, o plasma dos glóbulos, e praticar, isoladamente, nestes três constituintes hemáticos, a dosagem do respectivo cloro.

O objectivo desta despretençiosa e singela comunicação, visa, precisamente, a técnica a seguir para a dosagem do cloro nestes três componentes sanguíneos, *dosagem essa que hoje é tão importante como a da azotemia*. [6].

Uma condição essencial, indiscutível, se impõe imediatamente: *a da destruição das matérias orgânicas*. É isso, não só para afastar o óbice da presença das albuminas, mas ainda porque *«repartido no sangue, nos humores e na serosidade dos tecidos, a maior parte das vezes sob a forma de cloreto de sódio, o ião cloro combina-se igualmente — embora por fraca ligação — com as albuminas, em proporções e com efeitos ainda hoje mal conhecidos»*. [32]. Pela destruição, portanto, das matérias orgânicas, o número representativo do cloro, seja qual fôr a natureza do complexo em que este se encontre (complexo mineral ou complexo albuminoso), é assim um número que representa não apenas o «cloro livre», mas antes — tal como se pretende — o *cloro global*.

Há, ainda, uma outra condição fundamental a que um método de dosagem do cloro sanguíneo deve satisfazer, sob pena dos resultados não merecerem a devida confiança: — *é a de evitar perdas*.

Quere dizer: para uma boa dosagem de cloro hemático, urge, em resumo, que:

1.º a titulação não seja prejudicada ou dificultada pelas substâncias albuminóides;

2.º que haja fixação imediata e integral de todo o cloro existente ou *cloro global* (cloro livre + possível cloro em combinação albuminosa).

A dosagem deve ainda poder fazer-se rapidamente, tal como convém às dosagens em série, num estudo sistematizado de variações do cloro sanguíneo, e até mesmo às simples necessidades da prática laboratorial corrente.

Uma quasi unanimidade de opinião especializada, faz sobressair

um método que — correspondendo a todos estes requisitos indispensáveis — pode, por isso mesmo, merecer o qualificativo de «excelente», tal como o diz GUILLAUMIN [18].

Trata-se do MÉTODO DE LAUDAT, que HENRI THIERS [36] afirma satisfazer o mais exigente, e que KAHANE e M.^{lle} DUMONT [21], em 1933, reconhecem ser de uma extrema simplicidade, dando, ao mesmo tempo, tôda a satisfação ao analista, — método êsse que eu apresento aqui, não, evidentemente, como uma novidade, mas apenas como um método a seguir, atendendo às suas múltiplas vantagens.

Em simples resumo, o método comporta 2 tempos :

1.º tempo — destruição da matéria orgânica por oxidação nitro-permangânica ;

2.º tempo — dosagem do cloro libertado (*e imediatamente fixado*) pelo método de Charpentier-Volhard.

Em detalhe, tal como LAUDAT o apresentou, não em 1917 [24], mas em 1928 [25], consiste no seguinte :

O sangue colhido no indivíduo, em jejum, é recebido num tubo contendo uma quantidade de oxalato de potássio pulverizado tal que a concentração seja de 1 a 2 p. 1.000. Após agitação imediata e enérgica (em presença duns vestígios de álcool etílico, para evitar a espuma), mede-se logo 1 c. c. de sangue, que se deita num copo de larga abertura. O sangue que fica no tubo é, em seguida, centrifugado rapidamente, até à obtenção dum volume constante de glóbulos. Separa-se integralmente o plasma, com precaução, por meio duma pipeta de ponta afilada, e determina-se, cuidadosamente, o respectivo volume. Para êste efeito, à massa globular assim obtida junta-se uma quantidade, exactamente medida, de água destilada, representando, aproximadamente, o dobro dos glóbulos. Após agitação repetida, para assegurar a hemólise completa das hematias e a homogeneidade do líquido, mede-se, com cuidado, o volume total ; por diferença com a quantidade de água destilada junta, obtém-se o volume globular. Para a comodidade dos cálculos, completa-se, se é necessário, com água destilada, de tal modo que o volume final esteja numa relação simples com o volume globular.

Dosagem do cloro :

a) *Plasma* — Deitar num «gobelet» Pirex, de abertura larga :

- 1 c. c. de plasma
- 10 c. c. de NO_3Ag N/50
- 2 c. c. de permanganato de potássio puro, em solução aquosa saturada a frio
- 10 c. c. de ácido azótico puro, a 40° B.

Deve seguir-se esta ordem, misturando cuidadosamente após cada adição. Tapando o «gobelet» com um vidro de relógio, a mistura é, seguidamente, aquecida com precaução, agitando continuamente, até que se obtenha um líquido límpido e incolor, no qual o clorêto de prata se reuniu em grúmulos.

Deixa-se arrefecer, junta-se um pouco de água destilada para lavar as paredes do «gobelet» e o vidro de relógio com que o mesmo foi coberto durante as operações, e titula-se o excesso de prata pelo sulfocianeto de amónio N/50, em presença do alúmen de ferro.

b) *Sangue total e glóbulos* — Opera-se da mesma maneira que no plasma. Todavia, aumenta-se a proporção de permanganato (3 c. c. para o sangue total; 5 c. c. para os glóbulos), de modo a obter um líquido final, igualmente límpido e sensivelmente incolor.

Como se vê, trata-se, na realidade, dum processo de dosagem — além de elegante — rápido e exacto, pois reduz ao mínimo o material necessário, e suprime os erros por perda (fixação imediata e integral do halogénio no estado de sal de prata insolúvel).

Entretanto, outros métodos teem sido indicados, todos êles baseados em diferentes processos de destruição da matéria orgânica [30] que é a característica do método de LAUDAT. Vejamos, porém:

a) a destruição por *via seca* é, no nosso caso, de abandonar, como facilmente se comprehende. Assim:

Calcinação directa	{	Incineração — impossível, por causa da volatilização.
		Carbonização com lixiviação — processo longo, trabalhoso e, além disso, bastante sujeito a erros.

Calcinação com adição de	{	carbonato de sódio ou	}	além de demorado, ensaio igualmente sujeito a perdas, pelas projecções e deflagrações que inevitavelmente se produzem.
		+ nitrato de potássio		

Não convém, portanto, os métodos por *via secca*, em vez dos quais — como escrevem DURUPT [14] e RENÉ CLOGNE [8] — é bem preferível utilizar o processo de LAUDAT.

Ficam-nos os métodos por *via húmida*. Ora desses — abandonados, imediatamente, como é óbvio, os que utilizam o cloro ou os compostos clorados para a destruição da matéria orgânica, e, ainda, os que fazem intervir o ácido sulfúrico (métodos de FILHOL, FLANDIN e DANGER, GAUTIER, DENIGÈS, BRETEAU, ou o bisulfato de potássio (método de POUCHET), ficar-nos-ia, apenas — além do método seguido por VLADESCO [38] de destruição pelo ácido azótico, isoladamente (oxidação arrastada e perigosa) — o método de MEILLÈRE (1908), que aconselha o ataque pelo ácido azótico juntamente com manganésio, como substância activante, acção esta do manganésio que tinha já sido anteriormente utilizada por VILLIERS, em 1897, e que DENIGÈS utilizou, igualmente, no seu processo, em 1901.

É, afinal de contas, o processo de destruição seguido no MÉTODO DE LAUDAT (mistura ácido azótico + permanganato de potássio), em que este último tem, ainda, o papel importante de descôrar o líquido de destruição, evitando, assim, dificuldades de apreciação da viragem final, o que permite, desse modo, efectuar correctamente a avaliação do excesso de prata, pela via volumétrica. Mas, no método de LAUDAT, a junção prévia de nitrato de prata, com formação imediata de cloreto de prata, insolúvel, evita, ainda, qualquer perda de cloro, fixando-o, particularidade que confere ao método grande precisão. Além disso, como o ensina FRESSENIUS [15], a decomposição da matéria orgânica, em presença do nitrato de prata, faz-se com uma facilidade extraordinária, de tal modo que, duma maneira geral, ela já mesmo a frio se decompõe em grande parte.

É o conjunto de todas estas vantagens que confere ao MÉTODO DE LAUDAT, baseado no clássico princípio de Carius, um cunho particular de rapidez e exactidão, que o impõe, portanto, à atenção dos que, como eu, se dedicam ao estudo das variações do cloro hemático.

Julgo, apenas, de acôrdo com HENRI THIERS [36]:

a) que não se podem considerar como absolutamente fixas as quantidades de permanganato de potássio propostas por LAUDAT. Essas quantidades dependem, evidentemente, da riqueza em matéria orgânica do sangue ensaiado;

b) que é prudente dispensar-se a junção do álcool octílico, cuja utilidade não se impõe, e que pode, mesmo, por possíveis modificações de tensão superficial, modificar a permeabilidade globular, dando assim lugar a causas de erro, cuja amplitude não nos será fácil calcular ou prever.

Quanto à dosagem do cloro globular, a despeito de algumas inevitáveis dificuldades, sou de opinião que ela deve fazer-se sempre, de preferência, duma maneira *directa*, e não por cálculo, mediante a fórmula :

$$\text{Cloro globular} = \frac{\text{Cloro do sangue total} - (\text{Cloro do plasma} \times \text{vol. } \% \text{ do plasma})}{\text{vol. } \% \text{ dos glóbulos.}}$$

Se, por vezes, são concordantes os resultados obtidos pelos dois processos (directo e indirecto), acontece muitas vezes, a despeito de todo o cuidado e a despeito de se operar em condições idênticas, que é bastante acentuada a divergência dos números obtidos, como nos 3 casos que posso aqui apresentar e de que arquivo os respectivos resultados, a simples título de exemplo :

SANGUES	Rel. pl/gl. (em 100 c. c. de sangue)	C L O R O ‰			
		Sangue total	Plasma	Glóbulos	
				Directo	Calculado
I	50/50	3,10	3,90	1,91	2,30
II	43/57	3,18	3,93	1,95	2,61
III	49/51	3,03	3,75	1,87	2,33

Recentemente, e baseando-se na clássica observação de DRECHSEL [12] respeitante ao erro por dupla decomposição devido à acção do sulfocianeto sobre o precipitado de clorêto de prata, M.^{me} RASZEJA [31] afirma ser importante separar o referido precipitado antes da dosagem do excesso de nitrato de prata, obtendo-se, assim, para a quantidade de cloro existente no líquido, números um pouco mais elevados do que os que se obtêm não tendo em conta esta prévia separação. Todavia, se é facto que a separação do precipitado evita o *erro por*

dupla decomposição, facto é também que —segundo KOLTHOFF— [22] haveria, neste modo de proceder, um novo erro: — o erro por adsorção, isto é, a proposta separação prévia teria «o inconveniente de subtrair à titulação uma quantidade apreciável de prata adsorvida pelo precipitado». E lavando este último — como deve, *evidentemente*, fazer-se, é assim arrastada uma grande parte dessa prata em adsorção, e desse modo — *tal como tive ocasião de verificar* — os números obtidos para o cloro acusam, acto contínuo, uma diminuição, aproximando-se muito sensivelmente dos que se obtêm não separando previamente o precipitado de cloreto de prata. E porque assim acontece, suponho *praticamente* dispensável o pormenor de técnica acabado de apontar, que viria, apenas, sobrecarregar, inutilmente, com novas manipulações, a técnica original e simples de LAUDAT.

De há bastantes anos já que o Método de LAUDAT vem prestado as suas provas, pois desde 1912 que o autor emprega a sua técnica no Laboratório do Professor Grimbert e no Serviço do Professor Vidal.

É curioso notar que van SLIKE, desconhecedor do processo de LAUDAT, em 1923 [33] lançou e popularizou, na América, uma técnica absolutamente idêntica, da originalidade da qual, no entanto, abdicou em 1928 [34].

Na Alemanha, o método de Ruszniak, que tantos adeptos reúne não é mais do que a técnica de LAUDAT semi-micrometodizada (1).

Na França, então, o número de autores que emprega a referida técnica, fundamentalmente, pelo menos — constitui verdadeira legião, de que cito, apenas, como exemplo: LÉON BLUM, van CAULAERT e GRABAR [5]; HENRI THIERS [36]; GOSSET, BINET e PETIT-DUTAILLIS [17]; CASTAIGNE, CHAUMERLIAC e RAOUL VAURS [7]; Ch.-O. GUILLAUMIN [8]; MARCEL AMÉDÉO [3]; ROBERT WAHL [39]; DAUMAS e PAGES [11]; CRISTOL, PUECH e MONNIER [10]; RENÉ MACH [26]; GANJOUX,

(1) Entre nós, o Prof. MORAIS SARMENTO e BRUNO DA COSTA [29], em Coimbra, EDUARDO COELHO, HERCULANO DE CARVALHO e JOSÉ ROCHETA [9], em Lisboa, servem-se igualmente desta modalidade executória do método de LAUDAT.

BRAHIC e ANDRAC [16]; SUZANNE FIRLY e MAURICE FONTAINE [35]; DROUET, VÉRAIN e COLLESSON [13].

BAUDOIN e LEWIN — embora propondo uma outra técnica, que aliás, não permite o estudo da distribuição clorada (1) — afirmam também que «o método de LAUDAT é um dos melhores métodos para a dosagem dos clorétos nos humores do organismo» [4].

Finalmente, M. LABBÉ, H. LABBÉ e F. NEPVEUX [23], no seu recente e magnífico livro de técnicas laboratoriais, referindo-se ao método de LAUDAT, classificam-no de *método muito exacto*.

Pelo emprego desta técnica de LAUDAT, procedi, em vários indivíduos normais, ao estudo da respectiva distribuição clorada, tendo, em resumo, obtido os seguintes valores :

CLORO ‰	OSCILAÇÕES	MÉDIAS
Sangue total	2,77-2,99	2,89
Plasmático	3,57-3,86	3,70
Globular	1,80-1,94	1,83
I. C. G.	0,47-0,52	0,50
R. E.	1,90-2,14	2,02

(1) De facto, assim é, visto que — em resumo — a técnica dos referidos autores consiste em operar a desalbuminação pelo ácido crómico em excesso — filtrar — neutralizar o excesso de ácido crómico pela soda — e efectuar, em seguida, a dosagem dos clorétos pelo nitrato de prata, segundo Mohr, usando, como indicador, o próprio cromato de sódio formado pela neutralização.

Confrontando-os com os do quadro seguinte :

S. total	Plasmático	Globular	I. C. G.	R. E.	AUTORES
2,77—2,99 (2,89)	3,57—3,86 (3,70)	1,80—1,94 (1,83)	0,47—0,52 (0,50)	1,90—2,14 (2,02)	N. ^{os} pessoais
2,80	3,50—3,60	1,75—1,80	—	2	Blum e Ambard
—	3,16—3,60	1,86—2,20	—	—	Castaigne, Vauers e Chaumerliac
—	3,40—3,80	1,45—1,90	0,50	—	Cristol, Puech e Monnier
—	3,58—3,78	1,90—2,10	0,54—0,60	—	Ed. Coelho e J. Rocheta
—	3,60—3,65	1,80—1,90	0,50	—	Ganjoux, Brahic e Andrac
—	3,50	1,75	—	—	Henri Bénard
—	3,50—3,60	1,70—1,90	—	1,90—2,10	Henri Thiers
2,70—3,02	3,41—3,62 (3,50)	1,70—1,95 (1,81)	0,47—0,55 (0,52)	—	Landau, Glass e S. ^t Kaminer
—	3,55—3,80 (3,69)	1,84—2,16 (2,03)	0,51—0,58	—	LAUDAT
—	3,50—3,90	1,70—2,10	—	—	Maurice Rudolf

verifica-se que os valores por mim encontrados, não se afastam sensivelmente dos da maioria dos autores.

BIBLIOGRAFIA

- 1 — ACHARD (Ch), RIBOT (A.) e FUILLÉ (E.) — « Troubles de l'excrétion chlorurique. Rétention chlorurée avec hypochloremie ». — C. R. Soc. Biol., 1912, p. 708.
- 2 — AMBARD (L.) e SCHMID (F.) — « La Réserve Alcaline » — 1 vol. 1928, Paris.
- 3 — AMÉDÉO (M.) — « Thèse de Marseille », 1932.
- 4 — BAUDOIN (A.) e LEWIN (J.) — « Une nouvelle méthode de dosage des chlorures dans les liquides biologiques ». — C. R. Soc. Biol., 1930, p. 485.
- 5 — BLUM (L.), van CAULAERT e GRABAR (P.) — « Quand faut-il donner, quand faut-il supprimer le sel aux brightiques? » — La Presse Médicale, 1 Maio 1929, p. 569.
- 6 — ... — « Les différents types de néphrites avec azotémie. Leur diagnostic différentiel ». — La Presse Médicale, 19 Janeiro 1929, p. 90.
- 7 — CASTAIGNE (J.), CHAUMERLIAC (J.) e VAURS (R.) — « Journ. Méd. Franç., 1930, p. 211.
- 8 — CLOGNE (René). — « Guide pratique d'analyses de chimie biologique ». — 1 vol. 1924, Paris.
- 9 — COELHO (Eduardo), CARVALHO (Herculano) e ROCHETA (José). — « Contribution à l'étude physico-chimique du sang dans les maladies des reins et l'hypertension artérielle ». — Ann. de Méd., Fevereiro 1931, p. 156.
- 10 — CRISTOL (P.), PUECH (A.) e MONNIER (P.) — « I. Equilibre du chlore sanguin chez le sujet non azotémique et non acidotique » ; « II. Modifications de l'équilibre du chlore sanguin dans l'hyperazotémie et l'acidose d'origine rénale ». — Arch. de la Soc. des Sc. Méd. et Biol. de Montpellier. — Fevereiro 1929, p. 195.
- 11 — DAUMAS (A.) e PAGÈS (G.) — « Sur les variations de l'urée et des chlorures sanguins au cours de la saignée ». — C. R. Soc. Biol., 1930, p. 1030.
- 12 — DRECHSEL (E.) — « Zur Volhard'schen Silberbestimmung ». — Journ. fur prakt. chem., 1860, p. 191 (cit. p. M.^{me} Raszeja).
- 13 — DROUET (P. L.), VÉRAIN e COLLESSON (L.) — « Action de l'extrait post-hypophysaire sur le chlore sanguin ». — Rev. Franç. d'Endocr., Fevereiro 1934, p. 1.
- 14 — DURUPT — « Microméthodes et semi-microméthodes ». — 1 vol. 1930, Paris.
- 15 — FRESSENIUS (R.) — « Traité d'analyse chimique quantitative » — 1 vol. 1885, Paris.
- 16 — GANJOUX (E.), BRAHIC (J.) e ANDRAC (M.) — « Recherches sur la chlorémie des cirrhotiques ». — C. R. Soc. Biol., 1932, p. 461.
- 17 — GOSSET (A.), BINET (L.) e PETIT-DUTAILLIS (D.) — « De la valeur du chlorure de sodium employé en solution hypertonique et à haute dose comme moyen curatif ou préventif de l'intoxication dans les occlusions du tube digestif ». — La Presse Médicale, 7 Janeiro 1928, p. 17.
- 18 — GUILLAUMIN (Ch.-O.) — « Influence de quelques anticoagulants sur la repartition entre le plasma et les globules des constituants sanguins ». — Bull. Soc. Chim. Biol., 1930, p. 491.

- 19 — JACOBSEN (A. Th.) e PALSBERG (M.) — « Recherches sur la teneur en chlorures du plasma au cours de divers états pathologiques ». — C. R. Soc. Biol., 1921, p. 1041.
- 20 — JAVAL e BOYET — « La diffusion de l'azote dans les liquides de l'organisme ». — C. R. Soc. Biol., 1909, p. 470.
- 21 — KAHANE (E.) e DUMONT (Mlle M. R.) — « Dosage du chlore dans les substances biologiques ». — Bull. Soc. Chim. Biol., 1933, p. 1247.
- 22 — KOLTHOFF (J. M.) — « Ueber die Titration der Chloride nach Volhard ». — Zeitsch. anal. Chem., 1917, p. 568-576 (cit. p. Kahane e Dumont).
- 23 — LABBÉ (M.), LABBÉ (H.) e NEPVEUX (F.) — Techniques de laboratoire appliquées aux maladies de l'appareil digestif et de la nutrition. — 1 vol. 1932, p. 742.
- 24 — LAUDAT (M.) — « Le dosage du chlore dans le sérum sanguin et dans les liquides albumineux de l'organisme ». — Journ. de Pharm. et de Chim., 1917, p. 168.
- 25 — — « Chlore plasmatique et chlore globulaire. » — C. R. Soc. Biol., 1928, p. 1820.
- 26 — LEBLANC (A.) — « Thèse de Paris », 1929.
- 27 — LEMIERRE e LEVESQUE — « Les grands oedemes au cours de la cirrhose de Laennec ». — La Presse Médicale, 29 Novembro, 1922.
- 28 — MACH (R.) e MACH (E.) — « Le métabolisme du chlore dans la pneumonie ». — Ann. de Méd., 1932, p. 243.
- 29 — MORAIS SARMENTO (Prof.) e BRUNO DA COSTA — « A influência das proteínas na gênese do edema ». — Lisboa Médica, n.º 4, Abril 1933, p. 187.
- 30 — OGIER (J.) — « Traité de Chimie Toxicologique ». — 2 vol. 1924, Paris.
- 31 — RASZEJA (M.^{me}) — « Sur le microdosage du chlore plasmatique et globulaire dans le sang humain ». — Bull. Soc. Chim. Biol., 1932, p. 873.
- 32 — RUDOLF (M.) — « L'Hypochlorémie ». — 1 vol. 1931, Paris, p. 29.
- 33 — SLYKE (van) — Journ. of Biol. Chem., 1923, p. 523.
- 34 — » — Journ. of Biol. Chem., 1928, p. 227.
- 35 — SUZANNE FIRLY (Mlle) e FONTAINE (M.) — « Influence de l'asphyxie sur la teneur en phosphore inorganique et en chlore du sérum des carpes ». — C. R. Soc. Biol., 1932, p. 1173.
- 36 — THIERS (H.) — « Les ions chlore du sang dans les rétentions chlorées des néphrites M. — Bull. Soc. Chim. Biol., 1929, p. 693.
- 37 — THIERS (H.) — « A propos des syndromes chloropéniques. Les chloropénies sans azotémie et les chloropénies cirrhotiques. État du chlore tissulaire ». — Journ. de Physiol. et de Patholog. Gén., 1930, p. 86.
- 38 — VLADESCO (R.) — « Le dosage des chlorures dans les liquides organiques ». — C. R. Soc. Biol., 1925, p. 546.
- 39 — WAHL (R.) — « Le problème de la néphrose lipidique ». — 1 vol. 1929, Paris.
- 40 — WIDAL (F.) e JAVAL (A.) — « La rétention de l'urée dans le mal de Bright comparée à la rétention des chlorures ». — La Semaine Médicale, 5 Julho 1905, p. 313.

Revista das revistas

M. A. JOSLYN AND G. L. MARSH — **Efeito da armazenagem a frio e da congelação na composição do vinho** — (Ind. and Eng. Chemistry — Vol. 26 — Janeiro, 1935).

Os A. A. fazem seguir a um rápido preâmbulo em que tratam das razões que tem levado os vinicultores a empregar o frio na preparação dos seus vinhos, uma longa análise retrospectiva da literatura que desde 1868 tem sido publicada sobre o assunto.

Assim a refrigeração tem sido usada, para evitar as fermentações a altas temperaturas, para preservação do vinho, para a eliminação dos excessos de cremor de tártaro e outras substâncias que depositam logo que o vinho seja submetido às temperaturas de inverno, para provocar o envelhecimento rápido porquanto a refrigeração além da precipitação do cremor de tártaro aumenta a facilidade de absorção de oxigénio pelo vinho, para concentrar e aumentar o seu valor mercantil pela subida do teor em álcool, etc.

Mostram os autores a falta de concordância entre os estudos feitos pelos diferentes oenólogos, visto a temperatura de refrigeração variar de + 5° C a + 15° C, conforme o ensaiador, o mesmo se dando quanto ao tempo a que os vinhos devem estar sujeitos às condições frias, que vai desde 2 dias a 6 semanas.

Os A. A. passam a descrever como foram preparadas as suas amostras e as provas a que as submeteram, publicando uma tabela dos resultados de que se tira as seguintes conclusões:

Regista-se sempre uma baixa no teor de ácido tartárico total, em cremor, em extrato e em cinzas.

A baixa é mais acentuada nos vinhos decantados, havendo porem equivalência entre decantação e filtração.

As muito baixas temperaturas aumentam ainda mais a queda do teor das substâncias apontadas.

As variações em álcool, ácidos voláteis, tanino, azoto e açúcar são insignificantes.

C. Spratley.

ALVIN M. MOXON AND KURT W. FRANKE — **Efeito de certos sais sobre a actividade enzimática** — (Ind. and Eng. Chemistry, Vol. 27, Janeiro, 1935).

Os A. A. tendo notado que a presença natural de selénio, vanádio, etc., nos grãos de certos trigos, influenciava a maneira como se desenvolvia o anidrido carbónico durante a fermentação por leveduras, resolveram fazer um estudo sobre a introdução não só de sais daqueles elementos como também de outros de características químicas afins, no seio líquido fermentescível.

Os ensaios foram executados sobre uma mesma mistura de 0,5 gr. de levedura,

1 gr. de glucose e a quantidade de água destilada para perfazer 20 cc. Concluíram d'este estudo, que o efeito tóxico dos sais de sódio do selênio, vanádio, arsênio e telúrio, sobre a produção de anidrido carbónico durante a fermentação da glucose por leveduras, estava na ordem decrescente em que vão mencionadas. Dá-se uma aceleração com o sulfureto de sódio e em menor grau com o sulfito. Pelo contrário, o sulfato produz um efeito retardador. O sulfureto de sódio tem o efeito interessante de se opor aos efeitos tóxicos do selênio, e isto em contraste com o enxofre, o sulfito de sódio, o sulfato de amônio e o tiosulfato de sódio que não conseguem opôr-se ao efeito tóxico do selênio.

C. Spratley.

P. CHAMBARD & WOU-TCHIH-TCHI — Análise das soluções crómicas destinadas ao cortume a cromo e dos banhos residuais deste cortume. — (Journal of the International Society of Leather Trades Chemists. 1934. Vol. 18-pág. 376).

P. Chambard, presidente e relator da comissão para o estudo da análise dos banhos para o cortume a cromo, criada pelo congresso de Amsterdão da I. S. L. T. C., apresenta neste estudo um ante projecto dos métodos a estabelecer.

Vários casos se podem apresentar ao analista :

1. Banhos novos para o cortume a um banho, não contendo tiosulfatos, podendo ser :

- a) extractos comerciais secos ou líquidos ;
- b) banhos de cortume à concentração do emprego.

2. Banhos residuais de cortume a um banho.

3. Banhos residuais de cortume a dois banhos, e neste caso :

- a) águas residuais do 1.º banho ;
- b) águas residuais do 2.º banho.

São tratados neste estudo somente os casos 1, 2 e 3 b).

Como solução analítica, preparar 500 cc. contendo um máximo de 0,4 gr. de $\text{Cr}^{2}\text{O}^{3}/\text{o}$. Das determinações são indispensáveis, as do cromo total e acidez, que permitem calcular a basicidade. Em certos casos será interessante determinar o índice de floculação, determinação esta de que não trata no presente trabalho.

O doseamento do cromo total é feito no 1.º caso, oxidando o sal de cromo da solução analítica pelo peróxido de sódio, acidificando com ácido clorídrico e reduzindo com iodeto de potássio. O iodo libertado é titulado com tiosulfato N/10, empregando a pasta de amido como indicador.

No caso de banhos residuais de cortume a um banho (2) e das águas residuais do 2.º banho do cortume a dois banhos (3 b), que podem conter matérias proteicas solúveis, tiosulfato de sódio, sais de cálcio, etc., aquele processo não permite obter resultados exactos, devendo ser empregado o seguinte : medir para uma cápsula de porcelana, ou melhor, de platina, uma quantidade de líquido contendo o máximo de 0,04 gr. de $\text{Cr}^{2}\text{O}^{3}$. Evaporar a banho-maria e calcinar. Cobrir as cinzas com uma pequena quantidade de peróxido de sódio. Fundir, arrefecer, dissolver em água, passar para um balão cónico e ferver durante 20 minutos para destruir os compostos

peroxigenados. Arrefecer, neutralizar, juntar um excesso de ácido clorídrico e dosear como no 1.º caso.

Para dosear a acidez, o processo Procter-McCandlish é aplicável a todos os casos que se apresentam na prática industrial, excepto aos banhos que contem tio-sulfato de sódio e especialmente às águas residuais do 2.º banho de cortume a dois banhos, nas quais, porém, a determinação da acidez não apresenta interesse prático. Medir 100 cc. de solução analítica para uma capsula de porcelana, elevar o volume até cerca de 500 cc. com água destilada, juntar 1 cc. de solução de fenolftaleína a 2 0/0 e titular com soda N/2 até avermelhar. Aquecer à ebulição, que faz desaparecer a côr do indicador e acabar a titulação mantendo a ebulição.

A basicidade pelo método de Schorlemmer é expressa pela relação

$$\frac{\text{Cr combinado com os hidroxilos} \times 100}{\text{Cr Total}}$$

Por meio dos resultados obtidos, calcula-se a acidez Schorlemmer

$$\frac{A \text{ Cr} \times 100}{T \text{ Cr}}$$

em que A Cr é a quantidade de ácido calculada, não em SO³, mas em função do cromo com êle combinado, e T Cr é o cromo total.

A basicidade Schorlemmer será :

$$100 - \frac{A \text{ Cr} \times 100}{T \text{ Cr}}$$

J. Galhano.

MADHUSUDANAN PANDALAI & GOPALARAO — Comparação entre os métodos de doseamento dos nitritos; método rápido de doseamento de pequenas quantidades destes compostos (J. prakt. chem., 1934, T. 140, N.ºs 8-9; seg. Ann. de Chim. Analyt. T. 17, N.º 2, 1935).

Os diferentes métodos de doseamento dos nitritos não têm todos uma precisão satisfatória.

Titulando pelo permanganato comete-se um erro de 0,6 0/0; o método que consiste em operar em presença dum excesso de permanganato, descorar a solução pelo sulfato ferroso amoniacal e titular o excesso deste último pelo permanganato, é ainda menos preciso dando um erro de ± 4 0/0. Com o ácido oxálico e o permanganato a precisão é de 0,8 0/0.

O processo colorimétrico, baseado no emprêgo da alfa-naphtylamina e o ácido sulfanílico dá um erro médio de 4-5 0/0; contudo o seu emprêgo justifica-se para pequenas quantidades de nitritos. O método de Devarda não dá também a precisão desejada e os métodos iodométricos são longos e pouco práticos. Contudo estes

últimos dão resultados satisfatórios com a condição de introduzir algumas modificações.

O óxido de azoto libertado tem tendência a oxidar-se e pôr assim em liberdade uma certa quantidade de iodo. A fim de evitar esta oxidação, expulsa-se o oxigénio dissolvido por meio duma corrente de CO_2 e elimina-se à nascença o óxido de azoto juntando bicarbonato de sódio e ácido sulfúrico isento de oxigénio.

Modo operatorio. — Trata-se num balão 20cm^3 da solução de nitrito por 4 gr. de bicarbonato de sódio, juntam-se 5cm^3 duma solução de iodeto de potássio a 10 % e um pouco de amido solúvel e faz-se passar uma corrente de CO_2 durante 10 minutos. Acidula-se em seguida a solução com 10cm^3 de ácido sulfúrico N/5 isento de oxigénio e titula-se o iodo por meio duma solução N/500 de hiposulfito de sódio.

Este método permite dosear, segundo o autor, 0,000028 gr. de azoto nitroso em 100cm^3 de solução e o erro não ultrapassa 0,25 %.

A. Laroze.

M. PAGET & YVONNE DUPONT — **Sobre o emprego dum novo agente de defecção do sangue. Aplicação à determinação da cloremia.** — (C. R. Soc. Biol. 1934. T. 117, n.º 28, pág. 22-23, seg. Ann. de Chim. Analyt., Tomo 17, n.º 3, 1935).

a) Soro — Diluir n cc. de soro em 10 n cc. de água destilada. Juntar à mistura $n/5$ cc. duma solução de ferrocianeto a 15 % e 2 $n/5$ cc. duma solução de acetato de zinco a 11.2 %. Agitar. Completar 50 n cc. com água, agitar de novo e filtrar. O filtrado está totalmente desproteínizado e permite uma dosagem exacta dos cloretos.

b) Plasma — O mesmo processo, mas as doses são levadas a $n/4$ cc. para o ferrocianeto e $n/2$ cc. para o acetato.

c) Sangue total — Doses : ferrocianeto $n/2$ cc. ; acetato de zinco n cc.

Este método de defecção é aplicável em microanálise.

V. Serrano.

HARBAUER & GEORGI — **A dosagem de cobre por meio duma solução de cianeto de potássio.** — (Chem. Ztg. 1934. T. 58, n.º 70, pág. 712-713. 1 de Set., seg. Ann. de Chim. Analyt., Tomo 17, n.º 3, 1935).

A dosagem do cobre em meio amoniacal por uma solução titulada de cianeto de potássio é mais rápida e talvez mais exacta que a dosagem electrolítica. A presença de sais amoniacais aumenta a proporção de cianeto necessária, rapidamente para fracas concentrações, depois duma maneira insensível acima de 5 grs., aproximadamente, de sais amoniacais para 150 cc. da solução. A adição progressiva de amoníaco aumenta duma maneira contínua a proporção necessária de cianeto. Empregar-se-ão, portanto, soluções pobres em amoníaco. É necessário não titular o cobre em soluções contendo outros catiões, particularmente aquêles que dão igualmente com os cianetos sais complexos.

V. Serrano.

I. DEL CARPIO — **Método preciso de identificação do sangue nas manchas.** — (Diagnostica Tecn. Labor. 1934. T. 5, n.º 6, pág. 464-471. 25 de Junho, seg. Ann. de Chim. Analyt. Tomo 17, n.º 3, 1935).

Método baseado no exame microespectroscópico da mancha. Transforma-se numa pequena parte da mancha o pigmento hemático em hemocromogénio. O reagente de Dalla Volta é particularmente eficaz para este fim; compõe-se duma solução glicérica de hidróxido de sódio. Coloca-se uma gota deste reagente sobre a mancha de sangue; depois dum ligeiro aquecimento, o pigmento hemático vira para vermelho vivo; ao microespectrocópio, vêm-se as duas faixas de absorpção características do hemocromogénio.

V. Serrano.

R. MEURICE e P. MARTENS — **Sobre a dosagem precisa dos nitratos** — (Ann. de Chim. Analyt. Tomo 17-N.º 3. 1935).

Os autores começam por notar a falibilidade dos métodos usuais: — Schloesing e Ulsh. Com qualquer deles e sobretudo com o primeiro puderam encontrar diferenças muito sensíveis.

Em determinações executadas com o nitrato de amónio, encontraram sempre uma maior percentagem de azoto amoniacal que de azoto nítrico. Afirmam que o método de Ulsh é susceptível de fornecer melhores resultados, se houver o cuidado de proceder à redução e à destilação muito lentamente.

O método dos autores não é, além disso, senão uma feliz modificação do de Ulsh. Eles substituem o ferro pirofórico em meio ácido pela liga de Devarda em meio alcalino. Eis a técnica que aconselham (ensaio feito sobre o nitrato de amónio): « Pesar 10 grs. e fazer um litro de soluto. Introduzir 25 cc. desta solução no balão do aparelho de destilar o amoníaco. Juntar 40 cc. de soda electrolítica a 40 0/0, depois 3 grs. de liga de Devarda e 150 cc. de água destilada. Liga-se ao aparelho que servirá para a destilação do amoníaco e aquece-se sobre uma pequena chama durante, pelo menos, meia hora. É indispensável deixar operar-se bem a redução; se se destila quási imediatamente, ou se se conduz muito rapidamente a destilação, os resultados são maus ». Completa a redução, destila-se lentamente, recebendo-se o amoníaco num ácido titulado.

V. Serrano.

ERNEST KAHNNE — **Sobre a eliminação do ionte fosfórico na análise qualitativa sistemática.** — (Ann. de Chim. Analyt. Tome 17 N.º 4, 1935).

O autor, depois de fazer a crítica do método, por assim dizer clássico, da eliminação dos fosfatos na marcha da análise qualitativa sistemática, pondo em evidência os seus defeitos e causas de erro (hidrólises demoradas e delicadas, etc.), passa a expor o seu método, que tem por base o seguinte: formação dum complexo ferrifosfórico, pela adição de perclorato de ferro em excesso e na presença de acetato de amónio,

complexo esse capaz de se decompor pelo amoníaco, com formação de fosfato de ferro sem passar pela forma de iante fosfórico capaz de fixar os íontes alcalino-terrosos e magnesianos.

A pouca sensibilidade do método, que nos aparece numa série de ensaios em que o autor coloca vestígios (10 miligramas) de cloreto ou nitrato de zinco, manganés, cobalto, níquel, bário, estrôncio, cálcio ou magnésio em presença de quantidades relativamente grandes de fosfato (200 miligramas de fosfato dissódico), desaparece numa segunda experiência em que o mesmo autor submete o líquido amoniacal a uma ebulição prolongada, o tempo necessário para a eliminação do excesso de amoníaco, pois, seguindo este método, consegue pesquisar um miligrama de iante magnesiano ou alcalino-terrôo em presença de 200 miligramas de fosfato dissódico, ou sejam 55 miligramas em ácido fosfórico e 130 miligramas de ferro.

Modo operatório para a eliminação do iante fosfórico:

1) Tratar o líquido resultante da separação dos sulfuretos de forma a eliminar o ácido sulfídrico e peroxidar o ferro;

2) Adicionar um excesso de acetato de amónio e, gôta-a-gôta, uma solução concentrada de percloreto de ferro (soluto comercial a 20 % em peso) até à dissolução do precipitado ferrifosfórico, no caso dêste se formar, o que só acontece se o líquido não contiver íontes trivalentes — ferro, alumínio ou cromo em certa percentagem;

3) Adicionar um soluto saturado de cloreto de amónio e depois amónia até cheiro persistente;

4) Levar à ebulição até desaparecimento do cheiro a amoníaco.

5) Filtrar e lavar o precipitado com uma solução quente de cloreto de amónio.

— No precipitado pesquisar o alumínio e o cromo e no filtrado continuar a marcha sistemática da análise qualitativa.

A. Pereira.

JUAN A. SANCHEZ — Novo método para o doseamento da pilocarpina e dos seus sais. — (Ann. de Chim. Analyt. T. 17, n.º 4, 1935).

Base do método — Saponificação do éster-interno da pilocarpina sob a acção da potassa ou da soda, a quente; pela quantidade de álcali titulado gasto, calcula-se a quantidade de alcaloide existente, sabendo que a pilocarpina uma vez saponificada funciona como ácido monobásico.

1 cc. de soda ou potassa N/10 corresponde, pois, a 0,0208 gr. de pilocarpina-base, a 0,02445 gr. de cloridrato de pilocarpina e a 0,0271 gr. de nitrato de pilocarpina (sais habitualmente usados em terapêutica).

Modo operatório — a) Preparar um soluto de sal de pilocarpina a 0,5 % em meio hidro-alcoólico (2 volumes de álcool a 95-96º para 1 volume de água);

b) Lançar 10 cc. dêste soluto num pequeno Erlenmeyer ou num balão de longo e juntar 3 gôtas de fenoltaleína a 2 %;

c) Adicionar soda ou potassa N/10 até coloração ligeiramente rósea. Nesta fase liberta-se a pilocarpina base (inactiva à fenoltaleína) e neutralizam-se os ácidos

que lhe estão ligados formando os respectivos sais (os sais da pilocarpina comportam-se, quanto à fenoltalcina, como ácidos monobásicos);

d) Adicionar então 10 cc. da solução alcalina N 10 e levar o balão a banho-maria fervente durante 5 minutos;

e) Arrefecer, adicionar 5 cc. de alcool a 95° e titular o excesso de álcali por meio de um soluto de ácido sulfúrico N/10. A diferença entre a quantidade de álcali N/10 empregado (10 cc.) e a quantidade de ácido sulfúrico gasto, multiplicada, respectivamente, por 0,02445 ou 0,0271, dá-nos a quantidade, em gramas, de cloridrato ou de nitrato de pilocarpina existente em 10 cc. do soluto a 0,5 ‰.

No caso de se tratar do alcaloide base o ensaio é feito nas mesmas condições, suprimindo a primeira fase de neutralização (c), visto não haver o ácido de salificação; neste caso o factor de multiplicação correspondente é igual a 0,0208.

A. Pereira.

G. ANTOINE — Doseamento da prata nos medicamentos orgânicos. Aplicação ao estudo da pomada de prata coloidal. — (Journ. de Pharm. et de Chim. n.º 9, 1935).

Crítica dos diferentes métodos de destruição da matéria orgânica, aplicáveis neste caso, e escolha do proposto por Kahane que se baseia na acção oxidante do ácido perclórico.

Num balão de Erlenmeyer de 100 cc. introduzir 0,1 a 0,3 gr. de substância (prêviamente sêca), juntar 3 cc. de SO^4H^2 ($D = 1,84$) e 5 cc. de NO^3H ($D = 1,38$) e aquecer. Apoz desprendimento dos vapores nitrosos e tendo-se tornado o liquido negro, introduzir gota a gota uma mistura de ClO^4H ($D = 1,64$): 2 p. e NO^3H : 1 p. Dá-se um grande desenvolvimento de vapores brancos e o liquido descora pouco a pouco. Parar a adição quando o liquido descorou completamente. Deixar ferver 1 a 2 minutos (para dissolver o ClAg) e expulsar completamente o ClH prolongando a fervura (4 a 5 minutos). Deixar arrefecer, juntar 20 cc. de água destilada, e titular a prata pelo sulfociancto N 10.

No caso da pomada, aumentar a quantidade de SO^4H^2 (5 cc. para 0,3 gr. de substância).

A aplicação do método a pomadas de colargol mostrou uma certa heterogeneidade de composição e um teor em prata muitas vezes inferior ao limite imposto pelo Codex (10,5 gr. ‰).

A. Laroze.

J. A. SANCHEZ — Microdoseamento da morfina no ópio e suas preparações: tintura e láudano de Sydenham e no xarope de cloridrato de morfina — (Journ. de Ph. et de Chem. n.º 7. 1935).

Adaptação do método colorimétrico proposto pelo autor em 1930 e baseado na reacção cromática dêsse alcaloide com o reagente fosfomolibdico de Wavelet em meio amoniacal com que pretende resolver as dificuldades do doseamento de muito peque-

nas quantidades de morfina. O seu método mostrou-se extraordinariamente exacto e exige menos de uma hora para a sua execução.

Para se poder aplicar nos preparados ricos em productos extractivos e corantes (tintura, láudano, ópio) que perturbam o ensaio, escolheu, apoz numerosas experiências, o processo de extracção e purificação da morfina que se baseia no emprego da água de cal. O morfina-to de cálcio que resulta da acção deste reagente, é depois tratado por ácido clorídrico e pela amónia e extraído pela mistura: clorofórmio, alcool isopropílico, preconizado por Kaellstroem.

Vêr detalhes da técnica (que o autor expõe para os diferentes preparados) no original.

A. Laroze.

M. C. SCHWARTZ — **Doseamento colorimétrico da sílica na água das caldeiras.** — (Ind. Eng. Chem. — Analyt. Edition. — T. 6, N.º 5, pág. 364-367, 15 de Setembro de 1934; segundo Ann. Chim. Anal. T. 17, N.º 4, 1935).

A sílica reage sobre as soluções ácidas de molibdato de amónio dando silicomolibdatos corados. A coloração aparece quasi instantaneamente se se junta sucessivamente e muito rapidamente as soluções de molibdato e de ácido, e não começam a diminuir de intensidade senão meia hora depois do seu aparecimento.

Para obter uma eliminação completa dos fosfatos por meio do cloreto de cálcio, sem precipitação da sílica, é preciso manter o pH entre 9,5 e 10,5, por meio duma solução-tampão: soda-borato, por exemplo. A presença de alumínio nas águas das caldeiras diminui o teor em sílica, em particular para um pH igual a 10, por reacção em presença do cloreto de cálcio.

Modo operatório. — Prepara-se a solução-tampão misturando 6 p. duma solução contendo 12,4 grs. de ácido bórico e 100 cc. duma solução N de soda por litro com 4 partes duma solução 0,1 N. A 110 cc. de água, juntam-se 50 cc. da solução-tampão, 2 cc. duma solução de cloreto de cálcio 1 M e agita-se vigorosamente. O precipitado de fosfato de cálcio aparece rapidamente. Deixa-se repousar a solução durante 2 horas, agitando de tempos-a-tempos e filtrando em seguida. A 50 cc. do filtrado, juntam-se 2 cc. da solução a 10 % de molibdato de amónio e 1 cc. da solução clorídrica (3 volumes de ácido concentrado para 2 volumes de água destilada). Depois de ter deixado repousar a solução durante 10 a 15 minutos compara-se a coloração obtida com a das soluções-padrões de cromato de potássio ou de ácido pírico.

A. Pereira.

II. W. SWANK & M. G. MELLOR — **Padrões colorimétricos para a sílica.** — (Ind. Eng. Chem. — Anal. Edition. — T. VI, N.º 5, pág. 348-350, 15 de Setembro de 1934; segundo Ann. Chim. Analyt., T. XVII, N.º 4, 1935).

Estudo comparativo das diversas soluções-padrões para o doseamento colorimétrico da sílica, baseado na formação dum composto amarelo, pela reacção do molibdato de amónio com a sílica em presença dum ácido mineral.

O reagente da American Public Helth Association prepara-se juntando a 100 cc. da solução desconhecida, 10 cc. duma solução contendo 200 cc. de ácido, 30 grs. de molibdato de amônio e 400 cc. de água.

O reagente de Dienert e Wandenbulcke é formado por 4 cc. de molibdato de amônio a 10 % e um centímetro cúbico de ácido sulfúrico a 20 % para 100 cc. da solução desconhecida.

Para estas duas soluções a coloração atinge o seu máximo em menos de 5 minutos e não desaparece senão depois de meia hora aproximadamente.

O reagente de A. P. H. A. dá uma intensidade de coloração superior em 10 % àquela do reagente de Dienert e Wandenbulcke. A coloração é proporcional à quantidade de sílica até 75'um milhão de sílica. As soluções de ácido pírico propostas como soluções-padrões permanentes não satisfazem em absoluto. As soluções de bicromato de potássio sofrem variações de cor com as variações do pH do meio para pH inferiores a 8. Utilizando soluções alcalinas de cromato contendo um tampão, obtêm-se excelentes resultados. Dilui-se a solução-padrão por meio duma solução a 1 % de tetraborato de sódio até que a solução final contenha 50 %, em volume, da substância-tampão.

A. Pereira.

A. QUARTAROLI. — Pesquisa microquímica do magnésio. —

(Ann. Chim. Applic., T. 24 N.º 8, pág. 383-390. Agosto de 1934; segundo Ann. Chim. Analy. T. 17, N.º 4. 1935).

Método baseado sobre a acção inibidora do magnésio sobre alteração do hidróxido de cobre; a sua sensibilidade corresponde a menos de um milésimo de miligrama por centímetro cúbico.

Reagentes —

1.º — Solução de cloreto de cálcio obtida dissolvendo 10 grs. de carbonato de cálcio (proveniente do oxalato) na quantidade suficiente de ácido clorídrico e diluindo a 250 cc. Esta solução serve para preparar uma solução mais diluída (solução *a*) obtida diluindo a 250 cc. 20 cc. da primeira;

2.º — Solução de sulfato de cobre puro hidratado a 2 %;

3.º — Solução de soda a 20 %.

Modo operatório —

Introduzir num tubo de ensaio graduado (de 30 cc. e rolhado) 1 cc. de solução *a* de cloreto de cálcio, depois uma porção de solução magnésiana *a* examinar e finalmente água até completar o volume de 15 cc. Lançar então no tubo 0,75 cc. da solução *2* (sulfato de cobre) e agitar. Colocar o tubo em banho-maria a 50°. Ao fim de 10 minutos introduzir 0,75 cc. da solução de soda e levá-lo novamente a banho-maria a 50° durante uma meia hora, agitando frequentes vezes para que o precipitado não sobrenade nem deposite no fundo do tubo. A alteração do precipitado em suspensão correspondente a 11 milésimos de miligrama de magnésio pode ser tomado como ponto de referência para uma determinação qualitativa e quantitativa, com um erro inferior a 10 %. No caso em que haja ferro e manganés em quantidade superior à quantidade de magnésio será necessário eliminá-los. O alumínio não influen-

cia. O método é utilizável para as análises biológicas, análises de águas, de terras, ensaios de cimentos, etc.

A. Pereira

E. LAGET — Doseamento colorimétrico de vestígios de cobre pelo dietilditiocarbamato de sódio. (Ann. de Chim. Analyt. N.º 5 T. 17, 1935).

Modificação do método de Callan e Henderson que se baseia na coloração amarelo-acastanhada que o dietilditiocarbamato de sódio produz com o cobre em meio amoniacal. Em vez de operar em meio aquoso o autor usa um meio hidro-alcoólico no qual, e ao contrário do método primitivo, não se dá, no decorrer do ensaio uma turvação branca que perturba o doseamento e parece devida a uma hidrólise do reagente com libertação de ácido dietilditiocarbâmico. O álcool intensifica, além disso, a coloração e verificou o autor que a concentração de 50 % é a mais apropriada (coloração e limpidez máximas).

O ensaio faz-se com 5 cm³ de solução cúprica a que se juntam 5 cm³ de álcool a 95 % e 1 cm³ de solução alcoólica de dietilditiocarbamato a 1 %.

Podem-se determinar quantidades de cobre variando entre 0,1 mg. e 0,0001 mg. O autor usou o colorímetro de Guntz.

Da comparação d'este com outros métodos colorimétricos (hidroquinona, Kastle-Meyer, hematoxilina e método de Currie com o cloreto de arsénio) resulta que este apresenta vantagens quanto a sensibilidade ou quanto a causas de perturbação.

No caso da presença de certos cationes que são uma causa de erro do método de Callan e Henderson (Zn, Fe, Pb, Ni, Cd, As, Bi, Mn, Al e Mg) usa o autor além do álcool, amoníaco substituindo os 5 cm³ de álcool pela mistura de 10 cm³ de amónia (D = 0,880) e 15 cm³ de álcool (no caso do Cd só ou em presença de vestígios de Fe e Mn) ou 12 cm³ de amónia e 15 cm³ de álcool (do caso do Cd só ou com vestígios de Fe e Mn).

No caso do Mg, que em geral não perturba o ensaio operando segundo a técnica do autor, convem juntar um pouco de citrato de sódio que evita, em todos os casos, a sua precipitação.

O método torna-se assim aplicável em presença de Zn, Cd, Mg e vestígios de Fe e Mn.

A. Laroze.

L. LEROUX — Pesquisa e doseamento rápido do cloro activo muito diluído na água — (C. R. Acad. Sc. N.º 22, 1934; seg. Ann. de Chim. Analyt. N.º 5, 1935)

A 50 cc. de água clorada contida num tubo de ensaio de diâmetro escolhido de modo que a espessura do líquido atinja cerca de 15 cm., junta-se um cristal de brometo de potássio; agita-se. Apoz dissolução junta-se 1 cc. de reagente, preparado por adição de 10 cc. duma solução aquosa de fucsina a 1/1000 em 100 cc. de SO⁴H₂ a 1,20, e 1 cc. de ácido acético puro. Desenvolve-se uma coloração violeta no caso da

presença de cloro, que se estabiliza ao fim de $\frac{1}{4}$ de hora. Nota-se já em quantidades ínfimas de cloro (0,005 mg. $\frac{1}{100}$) examinando o tubo perpendicularmente à superfície do líquido.

Doscia-se colorimetricamente por comparação com um tubo testemunho do mesmo diâmetro e contendo 49 cc. de água destilada, a que se junta gota a gota MnO_4K N/500 até igualdade de coloração.

A correspondência entre número de gotas de MnO_4K e quantidade de cloro é dada por uma curva previamente traçada.

A. Laroze.

K. HANSEN, E. RUSTUNG & J. HVEDING. — **Ensaio sobre o conteúdo em água pesada das águas minerais francesas e de algumas outras.** — (Journ. de Pharm. et de Chim., Tomo XXI, n.º 11 1935).

Os autores ensaiaram as seguintes águas minerais: Vichy Grande Grille, Vichy Célestins, Vichy Hôpital, Rönnebey (Suécia), Kong Haaban (Noruega), Dronning Maud (Noruega), Modum (Noruega), e água ordinária (Oslo-Noruega).

Uma vez purificadas essas águas por uma série de destilações e controladas pela determinação da conductibilidade e do índice de refração, determinaram as variações da percentagem de água pesada pelas divergências da temperatura de equilíbrio dum flutuador de vidro mergulhado na respectiva água contida num aparelho especial. Chegaram à conclusão de que não há divergência alguma entre as águas examinadas e a água ordinária, quanto à concentração em água pesada.

A. Pereira.

S. NITZESCU & St SECAREANU. — **Novo método de precipitação da insulina. Processo rápido para controlar «in vitro» o grau de purificação das insulinas comerciais.** — (Bull. de la Soc. de Ch. Biologique, T. XVII, n.º 1, 1935).

Processo baseado na precipitação da insulina pelo ferrocianeto de potássio e pesagem do precipitado num filtro de vidro apoz lavagem com água e etar e secagem no vácuo.

O reagente mostrou uma especificidade superior aos usados anteriormente.

Nos preparados industriais este reagente separa a insulina, que se pesa, e no líquido restante uma adição de soluto saturado de ácido pícrico dá um precipitado mais ou menos abundante, correspondendo exclusivamente às substâncias indiferentes, completamente estranhas aos principios activos, e indicador duma purificação mais ou menos imperfeita.

Estas reacções permitem assim, segundo o autor, uma apreciação do grau de purificação desses preparados.

A. Laroze.

A. GIROUD, A. R. RATSIMAMANGA & P. LEBLOND. — **Relação entre o ácido ascórbico e a clorofila** (Bull. de la Soc. de Ch. Biologique, T. XVII, N.º 2, 1935).

Doseamentos de ácido ascórbico, pelo método de Tillmans (que se baseia na acção redutora deste corpo sobre o 2-6-diclorofenolindofenol) em diversas plantas e diferentes partes das plantas.

Os resultados obtidos foram os seguintes:

As plantas heterótrofas, desprovidas de clorofila e não sintetizando os glucídios apenas contêm pequenas quantidades de ácido ascórbico.

As autótrofas (que sintetizam os glucídios) contem sempre quantidades grandes desse ácido.

Nas partes clorofilinas destas plantas ha uma quantidade maior que nas partes brancas.

Além disso o ácido ascórbico aumenta quando a clorofila aparece e, reciprocamente, diminue quando esta desaparece.

A. Laroze.

M. RANGIER. — **O ácido úrico urinário e o urocromio** (Bull. de la Soc. de Ch. Biologique, T. XVII, N.º 3, 1935).

O ácido úrico encontra-se na urina, segundo os trabalhos de Ducung, em combinação com um composto orgânico. O A. estudando este problema chegou à conclusão de que se tratava dum complexo ácido úrico-urocromio de que fez a síntese, verificando algumas propriedades, especialmente a sua estabilidade conforme o ph do meio, a influência dos sistemas tampões, etc.

No organismo essa ligação dá-se, segundo o autor, nos rins.

O autor emite a sua opinião quanto à fórmula de constituição desse complexo.

A. Laroze.

M. J. LAVOLLAY. — **Micro e sub-microdosagem colorimétrica do ferro** (Bull. de la Soc. de Ch. Biologique, T. XVII, N.º 3, 1935).

O método consiste em precipitar o ferro sob a forma de combinação com a 8-hydroxyquinoleína. Esta combinação fortemente corada, é redissolvida no alcool e submetida ao exame photolorimétrico. Permite o doseamento nos produtos de origem biológica, sem separação prévia, de quantidades de ferro compreendidas entre 0,005 mgrs. e 1 mgr.

V. Cunha.

V. CUVELIER — **O doseamento colorimétrico por meio de precipitados corados** (Z. An. Chem. N.ºs 1-2, 1934, seg. Ann. de Ch. Analyt. N.º 5, 1935).

Vestígios de cobre coram o precipitado branco de sulfocianeto duplo de mercúrio e de zinco de vermelho violácio, ao passo que vestígios de cobalto o coram de

azul. Estas colorações são devidas à formação de cristais mistos, tendo respectivamente as fórmulas $(\text{CuZn}) \text{Hg} (\text{SCN})_4$ e $(\text{CoZn}) \text{Hg} (\text{SCN})_4$. Pode-se pois dosear estes dois metais colorimetricamente utilizando como reagente o sulfocianeto duplo de mercúrio e de amónio. A sensibilidade é, nos dois casos, cerca de dez vezes maior que no ensaio colorimétrico pela amónia.

A. Laroze.

*

A espectrometria infravermelha e as suas aplicações. — No ano findo, realizou-se no Anfiteatro de Física da Sorbona, uma sessão em que se fez uma série de comunicações sobre a espectrometria infravermelha e suas aplicações, presidindo a essa sessão o sr. Ch. Fabry, prof. da Faculdade de Ciências e director geral do Instituto de Óptica, e sendo conferentes os srs.: dr. J. Lecomte, prof. P. Le Roux, dr. R. Freymann, eng. H. L. Tardy, eng. A. Boyle.

Não se tratou de fazer um curso sobre o espectro infravermelho, que se estende sem descontinuidade desde as radiações visíveis até às oscilações eléctricas; mas simplesmente de apresentar, sobre o assunto, trabalhos ultimamente realizados em ligação com o Instituto de Optica, de Paris.

Na exposição dos conferentes há ligeiras referências às fontes de energia radiante empregadas, como carburadores Bunsen, lâmpadas com atmosfera gasosa, lâmpadas de Nernst, lâmpadas pontolitos; a selectores de radiações (monocromadores) e a transformadores de radiações (polarizadores), etc., empregados na espectrometria infravermelha, que se supõem geralmente conhecidos.

Insistem os conferentes, em primeiro lugar, sobre a maneira de produzir e observar as diferentes regiões do espectro infravermelho, especialmente as mais próximas do espectro visível, abrangendo radiações de comprimento de onda da ordem de duas dezenas de microns. Em segundo lugar, tratam dos espectros infravermelhos de absorção, indicando as aplicações que se pode tirar para o estudo das estruturas e análise química, apresentando trabalhos, especialmente sobre corpos orgânicos, mas mostrando também o alcance mineralógico.

Tornando-se a maior parte das substâncias conhecidas, sob uma espessura da ordem de 1 cm., rapidamente opacas, ou atérmicas, para radiações de comprimento de onda superiores a 2μ .; não se podendo então aplicar as fórmulas ordinárias de acromatização das lentes, um dos conferentes, o sr. Lecomte, apresenta algumas notas de estudo próprio sobre a escolha de matérias para prisma e lentes a usar na produção do espectro infravermelho em certas regiões. Referem-se esses estudos aos coeficientes de transmissão e dispersão do sulfureto de carbono, quartzo, fluorina, salgema, silvina e brometo de potássio.

As propriedades de sal gema são conhecidas.

A silvina sintética e o brometo de potássio prestam-se facilmente ao fabrico de prismas; a fluorina é rara. Com prisma de iodeto de potássio sintético pode-se obter um espectro compreendendo comprimentos de onda variantes de cerca 30μ , mas a substância é rara.

O sr. Lecomte refere-se ao uso das redes de difracção no estudo do espectro

infravermelho, dizendo que esse uso está pouco desenvolvido, porque absorvem muita energia, sendo necessário empregar aparelhos detentores das radiações dispersas mais sensíveis do que com os prismas. As únicas redes utilizáveis no infravermelho são as redes por reflexão, construídas por processos especiais (Wood, Trawbridge, Ingersoll). As redes por transmissão estão postas de parte, por causa da absorção de energia.

Sendo o olho insensível às radiações infravermelhas, o sr. Freymann passa em revista alguns instrumentos receptores: Na parte infravermelha ligada à parte visível, isto é, até cerca de $\lambda = 0,95 \mu$, podem-se empregar películas fotográficas, sensibilizadas por meio de corantes juntos à emulsão de brometo de prata. Tem-se conseguido sensibilizadores especiais que permitem atingir $\lambda = 1,0$ a $1,1 \mu$, cujo emprêgo se tenta fazer actualmente.

Os aparelhos detentores mais usados em espectrometria infravermelho são: a pilha termo-eléctrica, o bolómetro, o rádiomicrometro e o radiómetro, de que há modelos aperfeiçoados, descritos nos tratados especiais, podendo avaliar diferenças de temperatura da ordem de $10^{-6} \%$.

Um outro princípio de detensão das radiações infravermelhas é o da célula fotoeléctrica, com aplicação triódica. O sr. Freymann passa em revista os principais tipos de células fotoeléctricas usadas no infravermelho. Insiste particularmente nas chamadas células fotorresistentes, fundadas na propriedade que tem umas certas substâncias, nomeadamente sulfuretos de metais e metaloídes (estibina, argenteite, acantite, pirargirite, bornonite, molibdenite, oxissulfureto de tálio, de variarem a sua resistência eléctrica sob a acção dos raios infravermelhos. Conclue que de todas as células fotorresistentes, a mais sensível é a de Case, constituída por o oxissulfureto de tálio, depositado sobre uma placa de quartzo, com electrodos de alumínio; para uma iluminação em luz branca de 14 lux, correspondente a um fluxo de 10^{-4} lumens, obtém-se com uma tensão em série de 6 volts, uma corrente instantânea de 1,5 microamperes, o que corresponde a uma sensibilidade 2000 vezes maior que as fotoeléctricas de potássio ordinárias. A sensibilidade espectral desta célula fotoeléctrica vai de $\lambda = 0,8$ a $1,2 \mu$, cerca, com um máximo para $\lambda = 1,0 \mu$.

Com os princípios antes referidos, o sr. Lecomte apresenta duas disposições de órgãos, que resultam de transformação de espectrógrafo de prismas ordinariamente usado para a parte visível e ultra-violeta, substituindo as lentes por espelhos, para registar os espectros infravermelhos, com rapidez, facilidade e precisão de técnica, procuradas por Langley desde 1881.

O sr. Tardy apresenta um aparelho para o estudo do infravermelho, com prismas de salgema, construído pela firma Jobin Yvon, que é do tipo clássico francês dos aparelhos espectrais do desvio constante.

O sr. Boyle apresenta outro aparelho idêntico, construído no Instituto de Optica de Paris e aí usado, especialmente para o estudo da transparência dos vidros para as radiações infravermelhas.

O sr. Lecomte relatou várias aplicações do espectro de absorção infravermelho ao estudo da estrutura e análise de substâncias orgânicas, fazendo notar que todos os corpos orgânicos, sem excepção, possuem naquele domínio espectral um número importante de bandas distintas, pelo menos uma dezena, mas às vezes mais de um

quarteirão. Daí faz derivar a utilização prática do espectro infravermelho para a análise química qualitativa.

Os trabalhos do sr. Lecompte confirmam a hipótese emitida por Abney e Festing, de que os diferentes agrupamentos funcionais da química orgânica se caracterizam por bandas, ou riscas, de absorção infravermelhas.

Comparando os resultados analíticos obtidos pelo espectro infravermelho com os fornecidos pelo ultravioleta e com os espectros da difusão (efeito Raman), o sr. Lecompte conclui que eles, quando simultaneamente aplicados, se completam até certo ponto.

O sr. Freymann refere-se a interessantes aplicações físico-químicas da espectrometria infra-vermelha, com célula fotorresistente, relatando especialmente estudos de espectros de absorção que encaminham para o estabelecimento de novas estruturas de certos compostos orgânicos e processos analíticos qualitativos e quantitativos.

O sr. Roux, com o aparelho apresentado, pode polarizar as radiações infravermelhas e estudar o pleocroísmo no espató de Islândia, entre 2 e 6 μ , chegando, como no espectro visível e ultravioleta, à conclusão de que a absorção das radiações depende não só da direção da vibração do vector luminoso, mas também da direção de propagação.

Como diz o sr. Freymann, o campo de investigação no domínio da espectroscopia infravermelha é muito vasto, havendo ainda muitas questões a elucidar.

Á. R. M.

Informações

IX. Congresso Internacional de Química Pura e Aplicada — *«Comissão Internacional das tabelas anuais de Constantes e dados numéricos de química, de física, de biologia e de tecnologia».*

O Congresso na sua sessão plenária de encerramento em 11 de Abril de 1934, adoptou as resoluções seguintes :

1.^o O Congresso aprova o relatório apresentado pelo Snr. C. Marie, Secretário Geral da Comissão das Tabelas Anuais, para o período de 1912-1933 e confirma a esta Comissão os poderes que lhe tinham sido conferidos em 1909 pelo VIII Congresso Internacional de Química Pura e Aplicada.

2.^o O Congresso lamenta vivamente que as circunstâncias tenham forçado a Comissão Internacional a interromper a publicação dos volumes a partir de 1930. Considerando que o progresso técnico está inteiramente ligado ao científico, o Congresso dirige um apelo às organizações científicas e industriais de todos os países para fornecer à Comissão Internacional das Tabelas anuais as somas necessárias para assegurar a publicação dos documentos acumulados durante os anos de 1930-1931-1932 e 1933, e retomar no mais curto prazo possível a publicação dos volumes anuais.

3.^o O Congresso julga que, conhecidos os imensos serviços prestados às ciências físico-químicas e às ciências anexas pelas Tabelas anuais de Constantes, o futuro

destas publicações indispensáveis deve ser assegurado pela participação de todos os países ao fundo internacional criado em 1932 pela União Internacional de Química.

4.º Considerando enfim que importa dar à Comissão Internacional das Tabelas anuais um estatuto oficial que apresente toda a garantia sob o ponto de vista do futuro, o Congresso julga que é necessário submeter a questão ao exame duma Conferencia Internacional oficial e pedir ao Governo francês para tomar a iniciativa de convocar essa conferência no mais *breve* praso possível.

Esta Comissão reuniu-se sábado, 8 de Abril, sob a presidência do Snr. Prof. Swarts, membro da Academia Real da Bélgica. Essa comissão compreende os membros seguintes: Snrs. Abbel (Austria), Ball (Estados Unidos), Bodenstein (Alemanha), Duchener (Holanda), Bruni (Itália), Cabrera (Espanha), Centnerswer (Polónia), Dutoit (Suissa), Fohter (Suissa), del Fresno (Espanha), Roth (Alemanha), Seidell (Estados Unidos), Swietslawski (Polónia), Hauser (Espanha), Matsubara (Japão), Moles (Espanha), C. Marie, Secretário geral da Comissão das Tabelas anuais, Burriel, Secretário da Comissão.

O Congresso lembra que o texto, que cria a Comissão Internacional das Tabelas Anuais, foi comunicado oficialmente pelo FOREIGN OFFICE ao Governo espanhol para transmitir nas mesmas condições aos diversos países representados no Congresso de Madrid as resoluções acima reproduzidas.

Estas resoluções serão igualmente transmitidas à Comissão Internacional de Cooperação Intelectual da Sociedade das Nações — Março de 1935.

Proposta para reorganização das cadeiras de fisica nas Faculdades de Ciências — Os professores da Faculdade de Ciências da Universidade do Pôrto, Srs. Drs. A. A. Sousa Pinto e Álvaro R. Machado, apresentaram ao respectivo Conselho Escolar, em Junho de 1933, uma proposta de organização das cadeiras do seu grupo, a qual proposta foi renovada ultimamente perante a Secção de Físico-Química, sendo aprovada por unanimidade e mandada ao Conselho, acompanhada de algumas das razões que a fundamentam para, no caso dêste a aprovar, ser mandada às Instâncias Superiores e serem consultadas as Faculdades congêneres.

Segue-se a proposta e a justificação, para conhecimento dos leitores da Revista interessados no assunto.

PROPOSTA

Considerando que a actual distribuição do ensino da Física pelas diversas cadeiras do grupo não permite, por um lado, uma satisfatória organização pedagógica dos estudos físicos nas diversas licenciaturas; por outro lado, uma conveniente adaptação às diversas exigências e durações dos cursos preparatórios para as outras escolas, nomeadamente para a Faculdade de Engenharia do Pôrto;

Considerando, além disso, que independentemente de qualquer reforma orgânica das Faculdades, é vantajoso procurar introduzir quaisquer modificações de detalhe, que, dentro dos objectivos fixados às Faculdades de Ciências, a prática tenha aconselhado para a melhoria da sua organização pedagógica;

Considerando, finalmente, que ao Conselho da Faculdade compete, nos termos

do art. 20.º do seu Regulamento, elaborar e propor ao Governo as modificações que a experiência fôr aconselhando ;

Os professores do Grupo de Física propõem que a Faculdade submeta à apreciação do Ex.^{mo} Ministro o seguinte quadro de cadeiras no Grupo de Física, em substituição do actual, sem que haja alteração no número de semestres lectivos e, portanto, sem alteração de despeza :

FÍSICA F. Q. N. (anual).

FÍSICA GERAL { preparatório para as Escolas de Guerra e Naval
(anual).

FÍSICA (1.^a Parte) { preparatório para a Faculdade de Engenharia e
fazendo parte das licenciaturas em Ciências Físico-químicas, matemáticas e geológicas (anual).

FÍSICA (2.^a Parte) { Idem (anual).

TERMODINÂMICA . . { fazendo parte da licenciatura, em ciências Físico-químicas e preparatórios de Engenharia e Escola de Guerra (semestral).

ELECTRICIDADE . . { Idem, idem (semestral).

FÍSICA ATÓMICA . . { Idem, fazendo parte da licenciatura em Ciências Físico-químicas (semestral).

Total 11 semestres.

JUSTIFICAÇÃO

A reorganização das cadeiras de física, proposta, tem as seguintes vantagens :

1.º Valorizar o ensino da física na Faculdade de Ciências como preparatório para a Faculdade de Engenharia, sendo o actual julgado insufficiente.

2.º Idem, para o Instituto Superior Técnico, estabelecendo correspondência entre as cadeiras de Física, 1.^a e 2.^a parte, neste existentes.

3.º Descongestionar o actual curso de física, pela separação dos alunos dos preparatórios anteriores, que tem obrigado a desdobramentos de regência.

4.º Tornar possível a execução dum programa mínimo de física geral razoável e útil, para licenciados na Faculdade de Ciências e preparatórios das escolas superiores especiais.

A transição do regime de estudo de física actual para o que agora se propõe, far-se-ia com o mínimo de perturbações, atendendo ao seguinte quadro de continuação, substituição e equivalência de cadeiras :

CURSO DE FÍSICA F. Q. N. (anual) — Continua a fazer parte da licenciatura em Ciências Biológicas e Medicina.

- CURSO DE FÍSICA GERAL (anual) — Continua como preparatório para as Escolas de Guerra e Naval e licenciatura em Ciências Matemáticas se os conselhos escolares não preferirem a nova organização. *
- FÍSICA — 1.^a parte — (anual) — A freqüentar por alunos matriculados de novo com destino às licenciaturas em Ciências e Físico-químicas, Geológicas, Matemáticas (?) e preparatórios para engenharia.
É dada a equivalência a esta cadeira aos alunos aprovados na cadeira de Física dos Sólidos e Fluidos e, para efeito da continuação de estudos preparatórios para a Faculdade de Engenharia, aos alunos aprovados em Física Geral.
- FÍSICA — 2.^a parte — (anual) — A freqüentar por alunos em condições idênticas aos anteriores.
É dada a equivalência a esta cadeira aos alunos aprovados em Acústica-Optica-Calor e Electricidade e, para efeitos de continuação de estudos preparatórios para a Faculdade de Engenharia, aos alunos aprovados em Física Geral.
- TERMODINÂMICA (semestral) — Continua fazendo parte das licenciaturas em C. F. Q., preparatórios para engenharia e Escola de Guerra.
- ELECTRICIDADE (semestral) — No próximo ano lectivo 1935-1936 funcionará o curso anual existente.
- FÍSICA ATÔMICA (semestral) — Começa a funcionar no ano lectivo 1936-1937.

De futuro dar-se-á equivalência de exame, ou freqüência para física geral aos alunos que tiverem exame ou freqüência, das duas cadeiras de Física 1.^a e 2.^a partes.

Assembleia geral da «Dechema». — A assembleia geral da «Dechema» (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V. — Sociedade alemã para aparelhagem de química, com sede social em Potsdamerstr. 103 a) Berlim W 35) terá lugar de 3 a 5 de Julho de 1935 em Königsberg, ao mesmo tempo que o Congresso do Verein Deutscher Chemiker (Associação dos Químicos Alemães).

O assunto a tratar será: *os materiais alemães ao serviço da construção de aparelhos químicos*, sendo apresentadas as seguintes comunicações:

1. PROFESSOR DR. KESSNER, Karlsruhe: *Die Auswirkungen der Metallbewirtschaftung auf Konstruktion und Fertigung*. (As conseqüências da política dos metais sobre a construção e execução).

2. DR. E. RABALD, Mannheim: *Zeitgemaesse Werkstoffprobleme in der che-*

mischen Industrie. (Problemas da actualidade relativos aos materiais na indústria química).

3. DR. K. DEHNE, Weisswasser: *Säurefestes Steinzeug in der chemischen Industrie*. (O grés cerâmico resistente aos ácidos na indústria química).

4. DR. E. RYSCHKEVITSCH, Frankfurt a. M.: *Reine hochfeuerfeste Oxyde als neue deutsche keramische Werkstoffe im chemischen Apparatebau*. (Oxidos puros altamente refractários como novos materiais cerâmicos alemães na construção da aparelhagem química).

5. FRH. V. BEAULIEU MARCONNAY, Berlin u. DR. TH. FRANTZ, Jena: *Quarzgu. als deutscher Werkstoff im chemischen Apparatebau*. (O quartzo como material alemão na construção da aparelhagem química).

6. DR. V. STOEßER, Jena: *Glas als deutscher Werkstoff im chemischen Apparatebau*. (O vidro como material alemão na construção da aparelhagem química).

7. DR. ING. II. RAMSTETTER, Westeregeln: *Deutsches Holz als Baustoff in der chemischen Technik*. (A madeira alemã como material de construção na técnica química).

8. DR. E. CZAPEK, Berlin: *Fortschritte in der Verwendung von Kunststoffen im Apparatebau*. (Progressos realizados no emprêgo das matérias plásticas artificiais para a construção de aparelhos).

9. DR. K. DIETZ, Frankfurt a. M.: *Heimische Werkstoffe für Apparateauskleidung*. (Os materiais indígenas para o revestimento dos aparelhos).

10. H. ROEHRIG, Lautawerk: *Aluminium — ein deutscher Werkstoff für den Apparatebau*. (O alumínio, material alemão para a construção de aparelhos).

11. DR. ING. II. JUNGLUTH, Essen: *Gegossene Werkstoffe der Eisengruppe für den Bau chemischer Geräte*. (Peças moldadas de metais do grupo do ferro para a construção de utensílios de química).

12. DR. P. SCHAFMEISTER, EßSEN: *Beitrag zur Frage der ausländischen Rohstoffe in Sonderstählen des chemischen Apparatebaues*. (Contribuição para a questão das matérias primas estrangeiras nos aços especiais para a construção de aparelhos químicos).

13. DR. ING. II. J. SCHIFFLER, Dusseldorf: *Sonderstähle für chemische Geräte*. (Aços especiais para aparelhos de química).

14. DIPL. ING. BLOCK, Essen: *Bemerkenswertes über die Verwendung von Sparmetallen im chemischen Apparatebau*. (Observações interessantes sobre a substituição de alguns metais mais económicos na construção de aparelhagem química).

15. E. L. HOLLAND-MERTEN, Erfurt: *Der Einfluss des Vakuums auf die Auswahl und die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe*. (A influência do vácuo sobre a escolha dos materiais e sobre a sua resistência à corrosão).

16. DR. DR. K. WÜRTH, Leverkusen: *Anstriche im chemischen Apparatebau*. (As pinturas na construção de aparelhos químicos).

Sociedade Portuguesa de Química e Física

ACTAS DAS SESSÕES DO 1.º TRIMESTRE DE 1935

Núcleo de Lisboa :

Sessão científica ordinária de 26 de Fevereiro de 1935

Presidente — Prof. Dr. Cirilo Soares.

Secretário — Dr. Coelho Gonçalves.

Sócios presentes — Drs. Álvaro Ataíde, Charles Lepierre, Manuel Valadares, Bernardino Saraiva, Borges de Almeida e Veiga Mata.

Aberta a sessão, foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Foi em seguida aprovado um voto de pesar pelo falecimento do químico italiano Emanuel Paterno.

O sr. secretário comunicou que o Secretariado de Propaganda Nacional resolvera custear a execução do retrato a óleo do notável químico português Doutor Bernardino Gomes a fim de figurar em Paris numa galeria a organizar pela *Maison de la Chimie*. Deliberado agradecer.

Tratou-se em seguida da organização duma lista das publicações periódicas portuguesas que de algum modo possam interessar aos químicos.

O sr. secretário referiu-se depois à correspondência trocada com o sr. Secretário geral da Sociedade a fim de se conseguir a actualização da Revista de Química Pura e Aplicada.

O sr. Prof. Lepierre é de opinião que o Núcleo de Lisboa edite uma publicação privativa desde que continue a verificar-se o atraso da Revista de Química Pura e Aplicada.

O sr. dr. Ataíde concorda mas entende que é conveniente aguardar resposta do Núcleo do Pôrto.

O sr. Prof. Lepierre pede a palavra para aprovar as considerações do sr. Dr. Ataíde.

O sr. Presidente declarou ser conveniente adiar a resolução do assunto em discussão atendendo ao facto de se encontrarem presentes poucos sócios.

A sessão foi encerrada depois de todos os sócios presentes manifestarem a sua concordância com o critério exposto pelo sr. Dr. Álvaro de Ataíde.

Núcleo do Pôrto :

Sessão ordinária administrativa de 9 de Março de 1935

(1.ª CONVOCAÇÃO)

Sob a presidência do Senhor Professor Dr. Alberto de Aguiar, secretariado pelo Senhor Prof. Dr. José Pereira Salgado e Licenciado Alberto de Brito, reuniu-se

no anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências o Núcleo do Pôrto desta Sociedade. Aberta a Sessão às 17 horas verificou-se, de harmonia com o disposto no artigo 13.º dos Estatutos, não haver o número legal de sócios para funcionar a Assembleia. Por este motivo o Senhor Presidente adiou a sessão para o dia, hora e local já mencionado na convocação, isto é, para o próximo dia 13 do corrente às 16 horas, no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências.

Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências, 9 de Março de 1935.

*Sessões ordinárias — científica e administrativa —
de 20 de Março de 1935*

(2.ª CONVOCAÇÃO)

Aos vinte dias do mês de Março de 1935, às dezassete horas, reuniu-se no Anfiteatro de Física da Faculdade de Ciências do Pôrto, o Núcleo do Pôrto da Sociedade. Esta sessão que esteve marcada em 2.ª convocação para o dia 13 do corrente não se pôde realizar nesse dia tendo sido enviados, por ordem do Senhor Presidente, novos avisos a todos os sócios do Núcleo do Pôrto, fazendo a convocação para o dia 20 do corrente, às 17 horas, com a seguinte ordem do dia :

1.º — Expediente : 2.º — Discussão do relatório e contas da gerência de 1934 ; 3.º — Eleição dos novos corpos gerentes ; 4.º — Comunicação do consócio Ex.^{mo} Sr. Prof. Dr. Álvaro Machado sobre « Sinonímia, etimologia, grafia, pronúncia e fixação de termos usados em química e física ».

Presidiu o Senhor Prof. Dr. Alberto de Aguiar, secretariado pelo Senhor Prof. Dr. José Pereira Salgado e Licenciado Alberto de Brito, estando presentes os seguintes consócios Snrs. Profs. Drs. Sousa Pinto, Álvaro Machado, Taveira Gonçalves, Abílio Barreiro ; Licenciados : D. Felicidade de Oliveira, Mendonça Monteiro, Humberto de Almeida, Cardoso Fanzeres ; Engenheiros : Ferreira da Silva e Custódio Guimarães.

Antes da ordem do dia foi dada a palavra ao Ex.^{mo} Senhor Secretário Geral — Prof. Dr. José Pereira Salgado — que leu o seguinte officio que lhe foi enviado pelo Secretário do Núcleo de Lisboa :

Lisboa, 9 de Fevereiro de 1935.

Excelentíssimo Senhor Secretário Geral da Sociedade Portuguesa
de Química e Física :

« Vários sócios do Núcleo de Lisboa tem procurado informar-se junto de mim acerca da publicação do Boletim official da Sociedade. Sentem-se desgostosos com o seu atrazo e alguns pedem-me mesmo que os considere desligados da nossa agremiação científica. Faço justiça à boa vontade de V. Ex.^a para que a Revista se publique regularmente e não é meu desejo conhecer as razões porque o atrazo excede neste momento 3 anos. O que preciso, porém, de levar ao conhecimento de V. Ex.^a é que o Núcleo de Lisboa ambiciona apenas ter uma publicação efectiva e é-lhe indiferente

que ela seja editada no Pôrto ou na Capital. Nos últimos 4 anos tem este Núcleo realizado sessões mensais e isto constitue já uma garantia de que alguma coisa poderá realizar no futuro. Por esse motivo e pedindo a V. Ex.^a que não encontre o menor motivo de melindre para o Núcleo do Pôrto nas minhas palavras, eu lembro a V. Ex.^a que a Revista da Sociedade se publique em Lisboa ou que o Núcleo desta cidade tenha uma publicação especial continuando no Pôrto a Revista de Química Pura e Aplicada. Por estas sugestões me terem sido apresentadas por vários sócios eu gostaria de ouvir sobre elas a opinião de V. Ex.^a afim de a poder comunicar na próxima reunião do Núcleo de Lisboa que deverá realizar-se em 16 do corrente. Queira V. Ex.^a aceitar os meus cumprimentos respeitosos ».

O Secretário do Núcleo de Lisboa,

(a) *Rodrigo Coelho Gonçalves.*

Depois de discussão vária foi aprovada a proposta seguinte do Senhor Eng. J. J. Ferreira da Silva e resolvido pedir ao Senhor Secretário Geral o obséquio de transmitir ao Núcleo de Lisboa as resoluções do Núcleo do Pôrto, do que Sua Ex.^a se encarregou.

PROPOSTA

Tendo sido submetido à apreciação da Assembleia Geral o officio de 9 de Fevereiro de 1935 do Senhor Secretário do Núcleo de Lisboa dirigido ao Senhor Secretário Geral da Sociedade, relativo à publicação de um boletim privativo do Núcleo de Lisboa :

a) Considerando que o Núcleo do Pôrto, encarregado do Boletim da Sociedade, não declina nem engesta as responsabilidades que lhe caibam, mas

b) Considerando que a falta de publicação periódica do mesmo Boletim é principalmente devida à falta de artigos e das notas ou das comunicações científicas dos sócios de qualquer dos Núcleos ;

c) Considerando que, desde que esses artigos lhe sejam fornecidos com regularidade, o Núcleo do Pôrto se compromete a publicar periodicamente o Boletim, o que muito deseja e a que nunca se esquivou ;

d) Considerando que a *Revista de Química Pura e Aplicada*, actualmente é o unico órgão da Sociedade, se publica no Pôrto há cerca de trinta anos, dos quais vinte e quatro nesta qualidade, tendo sido neste longo período publicada durante três anos apenas em Lisboa, sem que dessa mudança resultasse vantagem apreciável, motivo porque voltou a publicar-se no Pôrto ;

e) Considerando ainda que a publicação de outro Boletim no Núcleo de Lisboa, conforme a proposta, contraria o disposto no art.º 27.º dos Estatutos, que taxativamente indica como seu órgão a *Revista de Química Pura e Aplicada*, e que só por alteração desse estatuto, e pelas formas legais, deixará de o ser ;

f) Considerando finalmente que a publicação de mais do que um boletim, embora modesto, seria incomportável dentro dos recursos da Sociedade, proponho :

1.º Que o único órgão da Sociedade deverá continuar a ser a *Revista de Química Pura e Aplicada* que se publicará no Pôrto ;

2.º Que se comunique ao Núcleo de Lisboa que, desde que envie ao Núcleo do Pôrto com regularidade os seus artigos, poderá contar com a Revista como publicação efectiva.

(a) *J. J. Ferreira da Silva.*

Todos estiveram de acôrdo em que a Revista deverá ser publicada com regularidade e, tanto quanto possível, cada número no fim do trimestre correspondente. Por proposta do Senhor Presidente, e para a boa eficiência desta solução, foi nomeada uma Comissão de publicação constituída pelos Ex.^{mos} Senhores Prof. Álvaro Machado, Eng.º Henrique Serrano e Doutor Laroze Rocha, a qual procurará satisfazer esse desiderato sempre de acôrdo com o Senhor Secretário Geral como preceituum os estatutos. Por proposta do Senhor Secretário Geral foi resolvido que a esta Comissão presida o Senhor Presidente.

— Foram lidas e aprovadas as actas das duas sessões anteriores. Passando-se à ordem do dia foi tomado conhecimento da admissão de sócios efectivos pelo Núcleo de Lisboa dos Ex.^{mos} Senhores Dr. Kurt Paul Jacobsohn — Doutor Químico — e António Camacho Teixeira de Sousa — Engenheiro Agrônomo e Chefe de Serviços do Laboratório Químico Fiscal.

— A seguir foi lido o relatório e apresentadas as contas do ano de 1934 que foram aprovadas com um saldo de contas de sete mil e seiscentos e sessenta escudos e doze centavos.

— Procedeu-se à eleição dos novos Corpos Gerentes que ficaram assim constituídos :

Presidente da Direcção — Prof. Dr. Alberto de Aguiar ; *Vice-Presidentes* — Prof. Dr. Alexandre Alberto de Sousa Pinto e Prof. Dr. Abílio da Silva Barreiro ; *1.º Secretario* — Eng.º Henrique Serrano ; *2.º Secretario* — Licenciado Alberto Carlos de Brito ; *Tesoureiro* — Eng.º José Joaquim Ferreira da Silva ; *Vogais efectivos* — Prof. Dr. Tomás Joaquim Dias, Prof. Dr. Alvaro Rodrigues Machado, Prof. Aux. Dr. Armando Laroze Rocha ; *Vogais substitutos* — Dr. António de Mendonça Monteiro, Dr. Humberto de Almeida, Dr. António Cardoso Fânzeres.

Não havendo mais nada a tratar foi encerrada a sessão administrativa e aberta a sessão científica.

— Foi dada a palavra ao Ex.^{mo} Senhor Prof. Dr. Álvaro Machado, que falou sobre sinonímia, etimologia, grafia, pronúncia e fixação de termos usados em química e física, mandando para a mēsa a proposta seguinte, que foi aprovada :

PROPOSTA

« Atendendo à dificuldade de levar a cabo a discussão e notação dos verbetes dactilografados com os termos de física e de química, sua grafia e pronúncia, para a sua fixação, quando haja vários termos, modos de escrever ou de pronunciar, proponho :

1.º A colheita dos termos em dúvida ou litígio será feita por uma comissão de 3 membros da Sociedade Portuguesa de Química e Física ;

2.º Essa comissão poderá agregar as pessoas interessadas e fazer as consultas rápidas que entender ;

3.º Dos termos coligidos serão feitos verbetes com a sinonímia, etimologia, correspondência a termos espanhóis, italianos, franceses, ingleses e alemães, e sem preocupações de definições, quaisquer observações que ilucidem filólogos e pessoas não especializadas nas ciências físicas, que se tenham de consultar para resolver em definitivo;

4.º Os verbetes serão compostos tipograficamente, por ordem alfabética, para serem publicados, em números sucessivos do órgão da sociedade, os termos cujo estudo se fôr adiantando;

5.º Pedir-se-ão a sócios e pessoas interessadas, reflexões e discussões sôbre os termos publicados que a Comissão examinará e publicará, em resumo, nos números seguintes do órgão da Sociedade.

— O Senhor Presidente antes de encerrar a sessão comunicou a morte da Mãe do Senhor Prof. Eng. Tomás Dias, um dos nossos mais ilustres consócios, e propõe um voto de sentido pesar a que a Assembleia se associa por unanimidade.

— O Senhor Presidente, depois de agradecer a presença de todos, encerrou em seguida a sessão.

Anfiteatro de Física da Faculdade de Ciências, 20 de Março de 1935.

BIBLIOTECA

Revistas recebidas

American Journal of Science — Vol. XXIX — Série V — N.ºs 169 a 174 — Janeiro a Junho.

Anais da Faculdade de Ciências do Pôrto — Vol. XIX — N.ºs 1 a 4 — Janeiro a Abril.

Boletim da Sociedade de Geografia de Lisboa — Série 53 — N.ºs 1 e 2 — Janeiro e Fevereiro.

Boletim da Associação Central da Agricultura Portuguesa — Ano XXVII — Vol. XXVII — N.ºs 7 a 10 — Janeiro a Abril.

Bolletino Chimico Farmaceutico — Vol. XIII — Ano LXXIV — N.ºs 1 a 10 — Janeiro a Maio.

Bulletin des Travaux de la Societé de Pharmacie de Bordeaux — Ano 73 — Fasc. 1 e 2 — Janeiro a Junho.

Industrial and Engineering Chemistry — Vol. XXVII — N.ºs 1 e 2 — Janeiro e Fevereiro.

Journal (The) of the Society of Chemical Industry — Japão — Vol. 38 — N.ºs 1 e 2 — Janeiro e Fevereiro.

Portugal Médico — Vol. XIX — N.ºs 1 a 3 — Janeiro a Março.

Revista Agronómica — Vol. XXIII — N.º 1 — Janeiro a Março.

Revista da Associação dos Engenheiros Civis Portugueses — N.ºs 715 a 719 — Janeiro a Maio.