



Centro de Documentação Científica e Técnica  
do Orden dos Farmacêuticos



Centro de Documentação Farmacéutica  
do Orden dos Farmacêuticos



Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra  
1855



JORNAL  
DA  
SOCIEDADE FARMACEUTICA  
**LUSITANA**

Proprietaria — Sociedade Farmaceutica Lusitana  
Director — *Joaquim Pedro de Moraes*  
Redacção e Adm.nistração — Rua da Sociedade Farmaceutica  
No Edificio da mesma Sociedade

*Magnum iter ascendo, sed dat mihi gloria vires*  
Prop.—Lib. 4—Eleg. 10

*Decima quinta série — Ano de 1918 — Tomo III ou IV?*

Centro de Documentação Farmacêutica  
da Ordem dos Farmacêuticos



Composto e impresso

NA

TIPOGRAFIA UNIVERSAL de Coelho da Cunha, Brito & C.<sup>a</sup>

Rua do Diario de Noticias, 78—Lisboa

1918

**SÉDE**  
DA  
**SOCIEDADE FARMACEUTICA**  
**LUSITANA**

RUA SOCIEDADE FARMACEUTICA, no Bairro Camões

EDIFÍCIO DA SOCIEDADE

LISBOA

DIRECÇÃO

PRESIDENTE — *Manoel Adriano Mourato Vermelho.*

VICE-PRESIDENTE — *Joaquim Pedro de Moraes.*

1.º SECRETARIO — *Victor Branco.*

2.º SECRETARIO — *Hildebrando José Gonçalves.*

TESOUREIRO — *João Francisco de Jesus.*

VICE-TESOUREIRO — *Augusto J. C. d'Oliveira*

BIBLIOTECARIO — *José Maria Soares Teixeira.*

VICE-BIBLIOTECARIO — *João Augusto dos Santos.*

COMISSÃO DE REDACÇÃO

DIRECTOR — *Joaquim Pedro de Moraes.*

VOGAIS — *Carlos Candido Coutinho e Carlos Marques de Souza.*

SUPLENTE — *José Pedro Alves.*

# Jornal da Sociedade Pharmaceutica Lusitana

Proprietaria — Sociedade Pharmaceutica Lusitana

Redacção e administração  
Rua da Sociedade Pharmaceutica  
No edificio da mesma Sociedade

Composto e impresso  
Tip. Universal de Coelho da Cunha, Brito & C.<sup>a</sup>  
Rua do Diario de Noticias, 110 — Lisboa

## Acção dos raios ultra violetas sobre as bacterias

C. Marques de Sousa

### Acção da luz sobre os microorganismos

Sendo de ha muito conhecidos os efeitos da acção da luz sobre os microorganismos, encontram-se os trabalhos fundamentaes em 1899 nos excellentes estudos levados a cabo pelo Dr. Jean Ram de Varsovia.

Contudo já em 1877 Downes e Blunt, dois notaveis experimentadores ingleses, tinham iniciado esses trabalhos que foram apresentados á Royal Society of London e nos quaes se estabeleciam os seguintes e importantes principios:

- 1.<sup>o</sup> — A luz exerce uma acção nociva sobre o desenvolvimento das bacterias e outras algas microscopicas que produzem a putrefacção e decomposição.
- 2.<sup>o</sup> — Em circunstanCIAS favoraveis a luz impede totalmente o desenvolvimento dos citados microorganismos e em condições menos favoraveis retarda-o quanto possivel.
- 3.<sup>o</sup> — Não sómente os raios solares directos, mas tambem a luz difusa teem uma acção nociva.
- 4.<sup>o</sup> — Pelos trabalhos efectuados permite-se julgar que a propriedade que acaba de ser mencionada é devida principal mas não exclusivamente, aos raios do espectro que têm a refracção mais pronunciada.

5.<sup>o</sup> — Pela insolação o liquido de cultura não perde o seu valor nutritivo.

6.<sup>o</sup> — Os germens que se acham em suspensão no meio nutritivo podem ser destruidos pela acção unica da luz que torna absolutamente esteril um liquido capaz de fermentar.

— 7.<sup>o</sup> — A luz não pode impedir a germinação dos esporos que se encontram no vacuo.

As experiencias a que Downes e Blunt procederam são bastante interessantes e encontram-se descritas nos trabalhos de Odo Bujwid professor de hygiene da Universidade de Cracovia e dos quaes faremos um pequeno resumo.

Como meio de cultura parece terem empregado a solução neutralizada de Pasteur (70 p. de açúcar candi, 4 p. de acido tartarico, 4 p. de azotado de amonio, 0,6 p. de carbonato de potassio, 1 p. de phosphato de amonio, 500 p. d'agua) e como material para as experiencias, os germens que livremente se desenvolviam no liquido de cultura e tambem pequenas quantidades de liquidos em putrefacção e portanto ricos em bacterias, tendo submetido tambem á acção da luz formas de crescimento e desenvolvimento das bacterias.

Estas culturas cuidadosamente distribuidas em tubos de ensaio foram colocadas numa janela e expostas aos raios solares durante mezes. Como contra prova collocaram alguns tubos com culturas identicas, cuidadosamente envolvidos em delgadas folhas de chumbo de modo a impedir a acção da luz sobre os meios cultivados mas não a dos outros agentes como temperatura, etc.

Por esta sequencia de experiencias constataram Downes e Blunt que o liquido nutritivo pela presença de bacterias tomava dois aspectos diferentes para quando estava exposto á luz e para quando estava o tubo de ensaio envolto na folha de chumbo.

Para o 1.<sup>o</sup> caso o liquido mantinha o primitivo estado de turvação e no 2.<sup>o</sup> caso essa turvação aumentava gradualmente, isto é as bacterias iam-se desenvolvendo.

Para determinar a parte activa de espectro solar, empregaram Downes e Blunt caixas em vidro vermelho, azul e amarelo, espectroscopicamente analisados, nas quaes collocavam os tubos de ensaio com as culturas já descritas.

Por este processo reconheceram que a acção da luz sobre as bacterias era devida principalmente aos raios azues e violetas a qual só se dava em presença de oxigenio livre, e que esta acção mutua era traduzida pela oxydação gradual do protoplasma das bacterias.

Estes principios aceites por Downes e Blunt em face das experiencias a que procederam foram mais tarde contraditos por Tyndal, o qual baseando-se numa serie de trabalhos a que procedeu, admitia que os raios solares apenas produziam uma paralysis e não a morte das bacterias.

Então Duclaux fazendo sucessivas experiencias empregando culturas puras, observou que o grau de resistencia das bacterias á luz solar dependia sobretudo do meio de cultura.

Quasi ao mesmo tempo Arloing publica um trabalho sobre a influencia da luz sobre o bacilo antracis no qual conclue:

1.º — Que a bacteria carbunculosa se desenvolve muito bem na obscuridade e sobre a acção da luz difusa.

2.º — O aumento de intensidade de luz e o desenvolvimento da bacteria estão na razão inversa.

3.º — Na obscuridade a esporolação é mais intensa do que sobre a acção da luz vermelha e nesta é mais activa do que em luz branca.

4.º — Os raios azues e violetas são mais desfavoraveis que os vermelhos para o crescimento e desenvolvimento das bacterias. Arloing e Duclaux continuaram os seus trabalhos e nessa mesma epoca uma pleiade de illustres homens de sciencia, entre os quaes citaremos; Roux, Santon, Bordoin, Uffreduzzi, Janowski, Sternburg, Esmarch, etc., se entregaram a estes estudos.

Geissler determinou que os raios mais curtos do espectro são os mais activos e Ward estabeleceu que os raios azues e violetas do espectro são aqueles que têm acção mais intensa.

Dieudonné foi um dos primeiros experimentadores que alguma coisa disse da acção energica dos raios violetas e ultra violetas sobre as bacterias.

Depois duma grande serie de experiencias Wiesnere quiz provar que as bacterias novas resistem mais do que as velhas á luz solar e que os raios ultra vermelhos não sómente são eguaes aos raios ultra violetas, debaixo do ponto de vista da sua acção sobre as bacterias, mas que em muitos casos os ultrapassam.



Por este processo reconheceu-se em que a acção da luz sobre as bactérias era devida principalmente aos raios azules e violetas e que se dava em parte de esta acção muitas vezes a acção da luz ultra violeta.

**Os raios ultra violetas** foram observados em 1839 por Bequerel e Biot quando elles procuravam quaes os raios expedidos por uma fiação electrica que não eram visiveis no espectro, mas só Stokes os conseguiu determinar substituindo o prisma de vidro do espectroscopio por um outro de quartzo, e Finsen observando a impermeabilidade do vidro aos raios ultra violetas e a acção bactericida destes, applicou o produto das suas observações ao tratamento de diversas doenças que reconheceu serem lesões bacterianas superficiaes.

Sendo o espectro visivel apenas uma parte do espectro real, encontra-se entre os comprimentos d'onda 0,76 $\mu$  e 0,371 $\mu$ , mas ha uma parte deste espectro invisivel que é o espectro ultra violeta ou quimico e para o constatar usaram os experimentadores que a esses trabalhos se dedicaram as placas fotograficas e papel de filtro impregnado de uranina.

Os comprimentos d'onda do espectro ultra violeta são relativamente pequenos. No espectro solar o comprimento d'onda váe até 0,295 mas os ensaios com os espectros metálicos têm mostrado que uma lâmpada com os electrodos em aluminio dá raios com um comprimento d'onda cerca de 0,18522 $\mu$ .

Os principaes trabalhos foram devidos a Angström e desde então a unidade de medida dos comprimentos d'onda que era 0,0001 $\mu$  começou a ser designada pela letra A.

Não resta duvida que os raios ultra violetas são raios quimicos visto que eles decompõem alguns saes metálicos, algumas soluções de materias corantes de origem organica, branqueiam tecidos vegetaes produzem fenomenos de fluorescencia e são extremamente perigosos para certos tecidos organicos.

Os raios ultra violetas são difficilmente estudados no espectro solar e portanto só o serão convenientemente quando elles tenham uma origem artificial.

Contudo é necessario que os raios ultra violetas se produzam em condições de serem observados, pois algumas substancias têm a propriedade de os absorverem.

São as principaes:

- 1.º — O vidro que retém todos os raios até  $\gamma = 3000 \text{ A}$ .
- 2.º — O ar que os retém em determinadas condições de espessura.
- 3.º — O oxigenio, o ozone e o oxydo de carbono que são substancias absorventes.
- 4.º — Diversos gazes como o argon, o helio, o hydrogenio e o azote quando em massas de espessura superior a 0,01 não deixam passar os raios ultra violetas.

As principaes fontes de raios ultra violetas até hoje conhecidas são:

- 1.º — A lampada d'arco voltaico que contem poucos raios ultra violetas.
- 2.º — A lampada com os electrodos de aluminio que contem raios de  $\gamma = 1852 \text{ A}$ .
- 3.º — Os tubos de Geissler encerrando gazes rarefeitos principalmente os tubos com hydrogenio.
- 4.º — A lampada d'arco em quartzo e mercurio, que é a melhor fonte productora de raios ultra violetas.

Nogier dividiu os raios ultra violetas em tres categorias:

- 1.º — Os raios ultra violetas ordinarios de 3920 A até 3000 A e que atravessam os instrumentos feitos em vidro.
- 2.º — Os raios ultra violetas medios de 3000 A a 2225 A.
- 3.º — Os raios ultra violetas extremos que vão de 2225 A a 1000 A.

Os raios de primeira categoria são relativamente pouco bactericidas e exercem uma grande acção nociva sobre os tecidos organicos, os de segunda categoria têm uma acção bactericida mais pronunciada que os de primeira categoria, destroem os tecidos e são os que se produzem com maior abundancia nas lampadas de mercurio e quartzo: os de terceira categoria são os mais facilmente absorviveis não atravessam nem o quartzo nem a agua e produzem-se sobretudo nas lampadas com electrodos metallicos e igualmente nos tubos de Geissler modificados por Lyman que encerram argon ou oxido de carbono ou ainda hydrogenio num grande estado de rarefacção. Nunca devem ser examinados a olho nú pois causam inflamações bastante dolorosas e portanto só com oculos escuros

se deve trabalhar; contudo estas inflamações embora bastante dolorosas são superficiaes.

Em 1892 Arons construiu uma lampada em vidro com um electrodo em ferro e outro em mercurio baseando-se em que os vapores de mercurio no vacuo se tornavam luminosos sob a influencia da corrente electrica. Esta lampada que foi introduzida na industria por Cooper Hewit necessitava de se inclinar para estabelecer o contacto e a luz produzida era de pouca intensidade calorifica mas muito rica em raios ultra violetas.

Ora com os raios produzidos nestas circunstancias eram em parte absorvidos pelo vidro, Kúch e mais tarde Kromeyer construíram uma lampada em mercurio substituindo o vidro por quartzo.

Os raios produzidos por estas lampadas têm um comprimento de onda que varia entre 3650 A e 2250 A e são estas as mais vulgares, e com uma semelhante procedemos a varias experiencias.

### III Emprego dos raios ultra violetas na esterilisação da agua

Dividiremos este capitulo em duas partes: na primeira faremos uma pequena exposiçào das experiencias anteriormente feitas com o aparelho Nogier e na segunda parte exporemos as experiencias a que procedemos com o aparelho existente no Instituto Bacteriologico Camara Pestana e apontaremos algumas das causas que nos parecem ser o motivo da desvalorisação do aparelho debaixo do ponto de vista para que elle foi creado.

### IV

A lampada construida por Arons em 1892 e introduzida na industria por Cooper Hervit foi experimentada pela primeira vez em 1906 por Nogier e Chévenot que constataram a fraca acção dos raios ultra violetas devido a ser construida em vidro.

Em 1908 Kromeyer, Nogier, e Chèvenot estabeleceram de acordo com experiencias feitas que a lampada de quartzo de Kromeyer destrua as culturas de bacterias sobre o agar.

Muitas experiencias foram feitas mas só os ensaios fundamentaes de Courmont e Nogier sobre a esterelisação das aguas nos interessam,

O aparelho de que Nogier e Chèvenot se serviram para as suas experiencias, repetidas depois pelo Prof. Odo Bujwid, consta duma lampada em quartzo e mercurio envolvida num tubo de aluminio; a agua passa numa torneira com um contróle electro-magnetico antes de chegar ao tubo de aluminio que envolve a lampada em volta da qual circula a agua que desejamos esterelisar, a qual só passa no aparelho quando a corrente circula de-vido á torneira com contróle electro-magnetico a que já me referi.

Para fazer funcionar o aparelho basta inclinar um pouco a lampada de modo que o mercurio corra dum lado ao outro, isto é dum a outro electrodo afim de que o contacto se estabeleça; os vapores de mercurio tornam-se luminosos produziudo-se então imensos raios ultra violetas.

Interrompendo a corrente a ligação electro-magnetica fecha imediatamente a entrada da agua; muito sumariamente é este o funcionamento do aparelho de que se serviram Nogier e Chèvenot e mais tarde Odo Bujwid.

As experiencias feitas foram varias e entre elas citaremos apenas algumas que nos parecem ser mais interessantes:

Uma agua contendo 28 bacterias por 1 c. c. e submetida aos raios ultra violetas tornou-se absolutamente esteril.

Diluido uma cultura de cholera num litro d'agua de tal modo que 1 c. c. continha cerca de 1000 bacterias e submetidas aos raios ultra violetas tornou-se completamente esteril.

Eguaes ensaios foram feitos com o bacilo tifico e com varios esporos que resistem a altas temperaturas, sendo destruidas em fracções de segundo quando submetidas á acção da lampada do aparelho de Nogier.

E' condição essencial para o bom funcionamento destes aparelhos, que a agua a esterelisar seja completamente limpidas e não contenha substancias no estado colloidal.

Odo Bujwid verificou esta condição juntando á uma pequena



quantidade d'agua uma cultura mal diluida, de modo que as bacterias ficassem em grandes massas isto é com o aspecto de pequenos flocos em suspensao na agua que apresentava assim uma certa turvação.

O liquido assim turvo foi esterilizado e observado depois, mostrou que esses flocos de bacterias não tinha sido totalmente destruido, pois existiam ainda bacterias vivas.

As propriedades da agua não sofrem alteração alguma durante a esterelisação.

Uma cultura de tifo ou de cholera diluida em agua previamente esterelizada no aparelho Nogier, comporta-se da mesma forma, isto é as bacterias vivem como na agua não esterelizada e que serviu de contra prova.

Parece que os animaes e as plantas suportam perfeitamente esta agua esterelizada pelos raios ultra violetas.

São em resumo as experiencias feitas por Courmont, Nogier, Chèvenot e Odo Bujwid, já varias vezes repetidas, sempre com o aparelho Nogier pois não encontramos descritas quaesquer experiencias levadas a efeito com outro aparelho.

Todos os experimentadores são de acordo na excelencia dos resultados, sempre que a agua esteja perfeitamente limpida, aconselhando alguns para remediar este inconveniente a sua previa filtração.

O uso deste aparelho demanda muitas precauções devido á fragilidade da lampada de quartzo.

Sendo esta a opinião de Odo Bujwid professor da Universidade de Jagellon em Cracovia, exposta pelo seu auctor no Journal für Gasbeleuchtung numa serie de artigos publicados em 1911, são apontados mais tarde por Max Oker-Blôn algumas deficiencias ao esterelizador tipo Nogier, as quaes se encontram descritas num artigo na *Revue de Hygiene*.

Diz Max Oker-Blôn que o aparelho Nogier Triquet M 5 não realisa ainda o grande problema da esterelisação das aguas pelos raios ultra violetas visto que o aparelho está mal construido e a entrada e saída da agua é feita de forma que no cilindro se constitue um prejudicial estacionamento de agua ao passo que outra ainda insufficientemente submetida á acção esterelizadora sahe pela abertura superior.



Pertence aos técnicos o regularem o curso da agua no cilindro de irradiação de forma que todas as partes do liquido sejam igualmente submetidas á esterelisação e abandonem o aparelho d'uma forma regular.

As experiencias realizadas por Max Oker-Blön sobre o poder bactericida dos raios ultra violetas e feitas sobre o coli, paratifo B, vibrião El-Tor e o bacilo esporifero peptonificante, deram resultados satisfatorios, mas as bacterias normalmente contidas na agua têm-se mostrado mais resistentes do que as bacterias empregadas como testemunhas.

Max Oker-Blön tomando por base as experiencias acima descritas afirma mais uma vez o poder bactericida dos raios ultra violetas, mas procura saber até que ponto esta acção esterelizadora é suscetivel duma applicação pratica visto que do lado do aparelho ainda muito ha a fazer pois é preciso determinar todos os factores que impedem a irradiação.

Existem nos mercado estrangeiros varios modelos de aparelhos esterelizadores pelos raios ultra violetas de cuja eficacia não podemos avaliar em absoluto, pois trabalhamos apenas com um dos variados modelos que existem.

O aparelho com que procedemos a varias experiencias, e que existia nos laboratórios do Instituto Bacteriologico Camara Pestana, para onde tinha sido enviado para experiencias, pertencia ao tipo dos construidos pela Westinghouse Cooper-Hewitt Compagnie, fornecendo mais agua esterelizada do que o aparelho de Nogier. Nêste aparelho a lampada não se encontra mergulhada completamente no líquido de forma que os raios ultra-violetas produzem-se na sua maior parte acima da camada do líquido; a agua entra e sai do aparelho por um dispositivo semelhante ao do aparelho de Nogier com um contacto electro-magnetico e foi cognominado pela casa constructora com o nome de *Esterelizador d'agua pelos raios ultravioletas tipo Domestique*, garantindo a referida companhia a esterelisação completa da agua, com o emprego do seu

aparelho, e sendo a produção maxima de 100 litros d'agua esterelizada por hora.

Instalado o aparelho e regulada a intensidade da corrente electrica, começamos as nossas experiencias, as quais, para facilidade de exposição dividiremos em tres grupos, a saber:

1.º grupo — Analise da agua que é distribuida na cidade, e que saíndo d'uma torneira ligada à canalisação geral e instalada no laboratório, era conduzida para o aparelho esterelizador e depois colhida com todos os cuidados em uso em tais casos, empregando sempre todo o material devidamente esterelizado.

Egualmente se fazia a contra prova com agua colhida da mesma torneira e na mesma occasião, mas sem ter passado no aparelho esterelizador.

Fizeram-se sempre em todas as experiencias a que procedemos, duas colheitas d'agua, uma com o aparelho regulado para uma produção de cincoenta litros d'agua por hora, e outra com a produção maxima, ou seja cerca de cem litros no mesmo espaço de tempo.

2.º grupo — Analise da agua contida n'um reservatório e inquinada com vibrões colericos provenientes de uma cultura pura de 24 horas em gelose inclinada.

Fizeram-se egualmente duas experiencias e respectivas contra-provas.

3.º grupo — Analise da agua contida num reservatório e inquinada com bacilo tifico proveniente de uma cultura pura em gelose inclinada, com 24 horas.

Fizeram-se duas experiencias e respectivas contra-provas.

Passamos a descrever minuciosamente as experiencias a que procedemos, procurando não ter omissões proprias daqueles que não estão habituados a escrever para um publico ilustrado, como aquele ao qual interessará este modesto artigo.

1.º GRUPO

a) — Para começo das experiencias foi regulado o aparelho para a sua producção maxima (100 litros por hora) o que se conseguiu com bastante dificuldade, devido ao regulador ser imperfeito e funcionar mal, sendo necessario operar por tentativas.

Conseguido este desideratum, fizemos funcionar o aparelho durante cerca de meia hora, procedendo-se depois á colheita da agua com todos os cuidados requeridos, sendo os balões que continham a agua, imediatamente metidos em caixas com gelo para impedir o desenvolvimento das bacterias o que viria falsear o resultado da analyse bacteriologica.

Iniciamos em seguida a analyse bacteriologica procedendo da seguinte forma:

Determinação do título coli-bacillar	Sementeira de 100 cm. <sup>3</sup> d'agua em 100 cm. <sup>3</sup> de.....	Meio de Mac Konkey lactosado Glucosado
	" " 10 cm. <sup>3</sup> " " 10 cm. <sup>3</sup> de.....	
	" " 3 cm. <sup>3</sup> em tres tubos contendo cada um 1 cm. <sup>3</sup> de.....	
	Idem de 0,3 cm. <sup>3</sup> em tres tubos contendo cada um 1 cm. <sup>3</sup> de.....	
	Idem de 0,03 cm. <sup>3</sup> em tres tubos contendo cada um 1 cm. <sup>3</sup> de.....	
	Idem de 3 cm. <sup>3</sup> em tres tubos contendo cada um 1 cm. <sup>3</sup> de.....	
1. <sup>a</sup> contagem de colonias	Sementeira de 0,5 cm. <sup>3</sup> , 0,1 cm. <sup>3</sup> e 0,01 cm. <sup>3</sup> em tres placas de gelatina.	Meio de Mac Konkey lactosado
	" " 2 cm. <sup>3</sup> em duas placas de gelose.	

Procedeu-se igualmente na analyse de contra prova ou testemunha com agua da mesma torneira e colhida na mesma occasião, mas sem passar pelo aparelho esterelizador.

Vejamos o resultado obtido, pelo exame dos quadros seguintes:

Centro de Documentação Farmacêutica  
**Quadro A**  
da Ordem dos Farmacêuticos

	Quantidade de agua semeada no meio	Agua esterilizada			Agua não esterilizada (testemunho)		
		24h	48h	72h	24h	48h	72h
Meio de Mac-Konkey lactosado	c. c.			Turvo	Fermentado	Ferment.	Ferment.
	100	—	—	—	—	—	—
	1	—	—	—	—	—	—
	0,1	—	—	—	—	—	—
	0,01	—	—	—	—	—	—
Meio de Mac-Konkey glucosado	0,1	—	—	—	—	—	—
	0,01	—	—	—	—	—	—

## Quadro B

Tempo de cultura	Colônias desenvolvidas			
	Agar		Gelatina	
	Água esterilizada	Água não esterilizada	Água esterilizada	Água não esterilizada
24 <sup>h</sup>	0	3	—	—
48 <sup>h</sup>	3	5	61 não liquefaciente	152

Do tubo do meio de Mac KonKey semeado com 100 cm.<sup>3</sup> de água passada pelo esterelizador, e que ao fim de 72 horas se apresentava turvo, mostrando haver desenvolvimento sem fermentação diluimos uma gota em 10 cm.<sup>3</sup> de água esterelizada e um gota desta foi semeada em tres placas de gelose (agar), que no fim de 24 horas de permanencia na estufa a 37° apresentavam desenvolvimento d'algumas colonias das quais tomamos tres que isolamos e passamos para gelose inclinada e caldo lactosado.

O caldo lactosado não fermentou nem mesmo no fim dalguns dias e as culturas em gelose inclinada apresentavam no fim de 24 horas regular desenvolvimento. Destas culturas procedemos ao exame microscopico fazendo colorações simples e pelo metodo de Gram, encontrando em todas elas unicamente cocos que tomavam o Gram.

Das colonias desenvolvidas nas placas de gelose e de gelatina (quadro B) procedemos pelo mesmo metodo, chegando a conclusões perfeitamente identicas.

Na analise testemunha seguimos a marcha para a caracterização do coli a qual porem já não tem importancia comparativa e outras semelhantes vimos reproduzir mais adiante.

Pelo que fica exposto vemos que nesta primeira experiencia não encontramos na água passada pelo aparelho e submetida à acção dos raios ultra violetas, bacilos fermentadores da lactose, porem isso não nos satisfazia e repetimos a experiencia com uma maior amplitude, a fim de estabelecermos o limite d'acção do aparelho.

b) — Mantendo o aparelho nas mesmas condições observadas na primeira experiencia, fizemos nova colheita d'agua, com a qual procedemos ás mesmas sementeiras em meio de Mac-KonKey como atraz já dissemos e mais 1000 cm.<sup>3</sup> d'agua passada pelo esterelizador, em 55 cm.<sup>3</sup> de meio de Mac-KonKey lactosada, concentrado.

Na ocasião da colheita da agua para estas novas experiencias, seguimos o metodo estabelecido para a experiencia anterior tomando agua da torneira da canalisação para nos servir de testemunha.

Não procedemos a sementeira para contagem de colonias, visto que esta experiencia visava apenas a pesquisa de bacilos fermentadores da lactose, na agua esterilizada.

Pela observação do quadro seguinte (C) vemos que o balão semeado com 1000cm.<sup>3</sup> d'agua passada pelo esterelizador apresentou desenvolvimento gazoso e turvação demonstrando alteração do meio.

Deste balão tiramos uma gota do líquido que diluimos em 10 cm.<sup>3</sup> d'agua esterilizada e que semeamos em 2 placas com meio de Rebipelagar d'onde isolamos no fim dez 48 horas colonias para agua de peptona, caldo lactosado, glucosado e gelatina.

Veja-se no quadro seguinte (D.) qual o resultado obtido, assim com a reacção do indol feita com solução de paradimethyl-amido benzaldehydo e a reacção de Voges-ProsKauer e a mobilidade observada em campo ultra-microscópico.

Sómente as culturas de gelatina não se poderam observar devido a um aumento de temperatura da estufa a 22° que liquefez o meio.

Tendo seguido igualmente a marcha da analise testemunha, pode estabelecer-se a comparação pela observação do quadro D.!



b) — Mantendo o aparelho nas mesmas condições observadas na primeira experiência fazemos nova colheita d'agua, com

### Quadro C

Quantidade d'agua semeada no meio	Agua esterilizada			Agua não esterilizada (test. m. p)		
	24 <sup>h</sup>	48 <sup>h</sup>	72 <sup>h</sup>	24 <sup>h</sup>	48 <sup>h</sup>	72 <sup>h</sup>
	c. c.					
Meio de Mac Key lacto-	1000	—	Ferment.	Ferment.	—	—
sado	100	—	—	Ferment.	—	—
	10	—	—	Ferment.	—	—
	0,1	—	—	—	Ferment.	—
	0,01	—	—	—	Ferment.	—
Meio de Mac Key gluco-	1	—	—	—	Ferment.	—
sado	0,1	—	—	—	—	—
	0,01	—	—	—	—	—

### Quadro D

Colônia N.º	FERMENTAÇÕES							
	Lactose	Glucose	Sacarose	Dulçite	Mobilidade <sup>1</sup>	Gram	Voges-Proskauer	Indol
1	+	—	—	—	—	—	—	—
2	+	—	—	—	—	—	—	—
3	+	—	—	—	—	—	—	—
4	+	—	—	—	—	—	—	—
5	+	—	—	—	—	—	—	—
6	+	—	—	—	—	—	—	—
7	+	—	—	—	—	—	—	—
8	+	—	—	—	—	—	—	—
9	+	—	—	—	—	—	—	—
10	+	—	—	—	—	—	—	—

<sup>1</sup> A mobilidade foi observada em culturas em agua de peptona com seis horas de estufa a 37°

Demonstrado está á evidencia que existiam bacilos fermentadores de lactose na água que foi submetida á ação dos raios ultra violetas.

Quadro D I

		FERMENTAÇÕES							
Colônia N.º		Lactose	Glicose	Sacarose	Dulcificante	Mobilidade	Gram	Voges-Proskauer	Índolo
100 cm <sup>3</sup>	1	+	+	+	-	+	-	-	+
	2	+	+	+	-	+	-	-	+
	3	+	+	+	-	+	-	-	+
	4	+	+	+	-	+	-	-	+
	5	+	+	+	-	+	-	-	+
	6	+	+	+	-	+	-	-	+
	7	+	+	+	-	+	-	-	+
	8	+	+	+	-	+	-	-	+
	9	+	+	+	-	+	-	-	+
	10	+	+	+	-	+	-	-	+
1 cm <sup>3</sup>	1	+	+	+	-	+	-	-	+
	2	+	+	+	-	+	-	-	+
	3	+	+	+	-	+	-	-	+
	4	+	+	+	-	+	-	-	+
	5	+	+	+	-	+	-	-	+
	6	+	+	+	-	+	-	-	+
	7	+	+	+	-	+	-	-	+
	8	+	+	+	-	+	-	-	+
	9	+	+	+	-	+	-	-	+
	10	+	+	+	-	+	-	-	+

Centro de Documentação Farmacêutica

c) Não nos parecendo suficientes as experiências a que procedemos e não querendo de forma alguma formar uma opinião errada sobre o valor do aparelho quizeamos experimentar qual o limite máximo da sua produção para obter uma água cujo título coli-bacilar fôsse nulo, embora esse limite fôsse inferior ao prescrito pela casa constructora.

Para isso procedemos a uma nova experiência regulando o aparelho para uma produção menor (cercade 50 L.<sup>os</sup> por hora) e seguimos a tecnica já descrita na primeira experiência.

As placas de gelatina apresentavam no fim de 72 horas, 21 colonias por c. c. não liquifacientes e as placas de gelose 1 colônia por c. c. no fim de 48 horas.

Estas colonias isoladas mostraram ser coccus semelhantes aos caracterisados na primeira experiencia.

Os balões e tubos contendo meio de Mac Konkey semeado com esta água não fermentaram nem deram turvação e semeada uma gota em placas de gelose deram no fim de 48 horas duas colonias que isolamos e que eram de coccus semelhantes aos já encontrados.

Foi feita a respectiva contra-prova e pela observação dos quadros E, E' e E'' se podem observar quais as diferenças entre a água passada pelo esterelizador e a que nos serviu de testemunha, tendo a mesma origem.

**Quadro E**

COLONIAS DESENVOLVIDAS

Tempo de cultura	Agar		Gelatina	
	Agua esterelizada	Agua não esterelizada	Agua esterelizada	Agua não esterelizada
	24 <sup>h</sup>	0	0	—
48 <sup>h</sup>	1	3	21	100

**Quadro E'**

Meio de Mac Konkey lactosado	Quantidade d'água semeada nos meios	Agua esterelizada			Agua não esterelizada (testem.)		
		24 <sup>h</sup>	48 <sup>h</sup>	72 <sup>h</sup>	24 <sup>h</sup>	48 <sup>h</sup>	72 <sup>h</sup>
		cm <sup>3</sup>					
100	—	—	—	Ferment.	—	—	
10	—	—	—	Ferment.	—	—	
1	—	—	—	—	Ferment.	—	
0,1	—	—	—	—	Ferment.	—	
0,01	—	—	—	—	—	Ferment.	
1	—	—	—	—	—	Ferment.	
0,1	—	—	—	—	—	—	
0,01	—	—	—	—	—	—	

## Quadro EII

	Colônia N.º	FERMENTAÇÕES						Voges-Proskauer	Índol
		Lactose	Glycose	Sacarose	Onite	Mobilidade	Gram		
100 Cm <sup>3</sup>	1	+	+	-	+	+	-	+	
	2	+	+	-	+	+	-	+	
	3	+	+	-	+	+	-	+	
	4	+	+	-	+	+	-	+	
	6	+	+	-	+	+	-	+	
	7	+	+	-	+	+	-	+	
	8	+	+	-	+	+	-	+	
	9	+	+	-	+	+	-	+	
	10	+	+	-	+	+	-	+	
	1	+	+	-	+	+	-	+	
1 Cm <sup>3</sup>	2	+	+	-	+	+	-	+	
	3	+	+	-	+	+	-	+	
	4	+	+	-	+	+	-	+	
	5	+	+	-	+	+	-	+	
	6	+	+	-	+	+	-	+	
	7	+	+	-	+	+	-	+	
	8	+	+	-	+	+	-	+	
	9	+	+	-	+	+	-	+	
	10	+	+	-	+	+	-	+	

Daqui se deprende que para um minimo de produção, o aparelho algum resultado dá na destruição do coli-bacilo ou antes dos bacilos fermentadores do lactose mas será isso garantia suficiente para confiarmos nele para destruição de qualquer outra bacteria patogenica para o homem?

A sequência das experiências o dirá.

## 2.º GRUPO

a) Tendo preparado 24 horas antes, duas culturas puras de vibriões colericos em gelose inlicada alcalina, foi uma d'elas diluida e adicionada de 36 litros de água contida num deposito instalados por cima do aparelho; regulado este para um escoamento de cêrca de 100 litros por hora, procedemos á experiência, deixando primeiro funcionar o aparelho durante algum tempo, fa-

sendo depois a colheita da água n'uma quantidade aproximada de 1000 c.c. que foi recebida n'um balão esterelizado contendo 100 c.c. de caldo de peptona alcalino concentrado (água mãe de peptona) sendo depois dividido por varios balões pequenos que foram colocados na estufa a 37° durante 18 horas (meio de enriquecimento).

Num outro balão colheu-se uma pequena porção de água, da qual semeamos em placas de gelatina e gelose pelo processo já descrito.

Do conteúdo dos balões que estiveram na estufa a 37° durante 18 horas, fizeram-se gôtas pendentes e preparações córadas pela fuchsina, que nos fizeram suspeitar da existência de vibrões colericos, pelas formas embrionarias que se nos apresentavam mostrando nas gôtas pendentes uma extraordinaria mobilidade.

Proseguimos fazendo culturas deste meio em placas de gelose alcalina que no fim de 24 horas apresentavam bom desenvolvimento.

Escolhidas algumas colonias (4) fizemos aglutinações extemporâneas ou orientadoras com soro especifico aglutinante do vibrão colérico numa diluição forte (1:5000) que deram resultados positivos, aglutinando fortemente os vibrões, o que verificamos pela contra-prova com soro normal.

Procedemos então ao isolamento destas colonias para gelose inclinada alcalina e no fim de 24 horas fizemos as aglutinações quantitativas com soro aglutinante especifico do vibrão colérico em varias diluições até ao titulo do soro (1:10000) e respectiva contra-prova com soro normal.

Todas as diluições observadas deram resultados positivos.

Destas culturas em gelose inclinada, isolamos para a água de peptona alcalina e gelatina inclinada, fazendo tambem colorações pelo metodo de Gram.

A gelatina apresentou-se liquefeita no fim de 48 horas e a cultura em água de peptona alcalina deu a reacção do indol em presença do ácido sulfurico e alcool amilico.

As placas de gelatina e gelose semeadas para a contagem das colonias apresentavam no fim de 24 horas grande desenvolvimento sendo impossivel a sua contagem e as placas de gelatina apresentavam-se liquefeitas.



Eis d'uma forma geral o quadro de comparação entre a análise da água inquinada passada pelo aparelho esterilizador e a análise testemunha ou contra prova: a heita de 2000 c. c. de agua e o precipitado obtido foi separado por decantação e centrifugado para ser sementeado em placas contendo

Quadro F

	Agua passada no aparelho	Contra-prova
Gelatina.	Incontaveis	Incontaveis
Colonias de bacterias desenvolvidas	Gelose.. Incontaveis	Incontaveis
Aglutinação extemporanea . . . . .	—	+
"                    "          com soro normal . . . . .	—	—
Aglutinações quantitativas . . . . .	—	+
"                    "          com soro normal . . . . .	—	—

Em presença destes factos posso com segurança concluir que existiam na agua passada pelo aparelho, vibríões colericos que não foram destruidos pela acção dos raios ultra-violetas.

NOTA.—Como se deve depreender, apenas de um balão sementeado (meio de enriquecimento) se fez isolamento para placas de gelose alcalina, isto é, daquelle que nos pareceu ter melhor desenvolvimento, sendo levados a essa conclusão pela coloração simples e pela gota pendente que previamente fizemos e não de todos os balões sementeados.

b) — A segunda experiencia procedeu-se com o aparelho regulado para uma produção media de 50 litros por hora, observando a tecnica já descrita na experiencia anterior obtendo os mesmos resultados pelo que nos julgamos dispensados de repetir o que atrás dissemos e bem assim de reproduzir um novo quadro analogo ao anterior.

GRUPO 3.

a) — O aparelho foi regulado como anteriormente para uma produção de cerca de 100 litros por hora e no reservatorio instalado por cima do aparelho, contendo 36 litros de agua, diluimos

uma cultura pura em gelose inclinada de bacilo tífico; posto a funcionar o aparelho durante algum tempo, procedemos á colheita de 2000 c. c. de agua á qual adicionámos 5 c. c. de oxicroto de ferro; o precipitado obtido foi separado por decantação e centrifugado para ser em seguida semeado em placas contendo meio de Drigalski.

Tambem n'um pequeno balão esterilizado se colheu uma pequena quantidade de agua, para se proceder á contagem de colonias em placas de gelose e gelatina, modificando um pouco o processo seguido anteriormente, visto que nas ultimas experiencias tinha sido impossivel proceder á contagem.

Eis o processo que seguimos:

Sementeira de	2 c. c. de agua em 2 placas de gelose
"	" 0,2 c. c. " " " " " " " "
"	" 0,2, 0,3, 0,5 c. c. de agua em tres placas de gelatina.

Mas apesar desta precaução foi tal o desenvolvimento (apresentando as placas de gelatina algumas colonias liquificantes) que foi impossivel verificar o numero de colonias desenvolvidas. O meio de Drigalski semeado, deu no fim de 24 horas um grande desenvolvimento de colonias suspeitas e colonias de colibacilo facis de distinguir neste meio de cultura.

De algumas das colonias suspeitas fizemos aglutinações extemporaneas ou orientadoras com soro aglutinante especifico do bacilo tífico numa forte diluição (1 : 1000) obtendo resultados positivos que verificamos pela contra-prova com soro normal; isolamos estas colonias para gelose inclinada e no fim de 24 horas fizemos com estas culturas as aglutinações quantitativas com soro especifico aglutinante do bacilo tífico em varias diluições até ao titulo do soro (1 : 40000) e respectiva contra-prova. Todas as aglutinações deram resultados positivos.

Das culturas em gelose inclinada isolamos para os seguintes meios de cultura: agua de peptona, vermelho neutro, Petruschy, glucose, lactose e gelatina a fim de obter os caracteres culturais deste bacilo tífico. Estes meios não apresentaram modificações excepto o de Petruschy que avermelhou. A reacção do indol foi negativa.

Estabelecemos a comparação entre esta analyse e a testemunha ou contra-prova no quadro seguinte :

Quadro G

		Agua passada no aparelho	Testemunha
Colônias desenvolvidas	Gelatina .....	Incontaváveis	Incontaveis
	Gelose .....	Incontaveis	Incontaveis
Aglutinação extemporanea	com soro especifico .....	+	+
» » »	» » normal .....	—	—
Aglutinações quantitativas	com soro especifico .....	+	+
» » »	» » normal .....	—	—
Cultura em gelatina inclinada .....		Colônias em forma de folha de vinha	Colônias em forma de folha de vinha
» » meio de Petruschy .....		Avermelhou	Avermelhou
» » vermelho neutro .....		Não modificou	Não modificou
» » leite .....		Não coagulou	Não coagulou
» » meio glucosado .....		Não fermentou	Não fermentou
» » » lactosado .....		Não fermentou	Não fermentou
» » agua de peptonas .....		Não deu indol	Não deu indol

Concluimos pois com segurança que na agua passada no aparelho esterilizador existiam bacilos tíficos não destruídos pelos raios ultra-violetas.

b) — Regulado o aparelho para a produção media, cerca de 50 litros por hora, procedeu-se a nova experiencia, seguindo-se a tecnica anterior, e obtendo resultados identicos, isto é, confirmando a existencia de bacilo tífico em agua passada no aparelho.

Nas placas de gelose semeadas com agua observamos no fim de 24 horas um desenvolvimento de 672 colônias por c. c. de agua semeada e nas placas de gelatina foi impossivel conta-las devido ao grande desenvolvimento.

Julgamos pois desnecessario repetir o que dissemos na 1.<sup>a</sup> experiencia deste grupo.

## CONCLUSÕES

As experiencias já descritas embora imperfeitamente pareceram-nos sufficientes para avaliar do valor do aparelho construido pela Westthinghowe Cooper Heust Compagnie, tipo Domestique, que nos levam a julgar-o de absoluta nulidade para o fim a que se destinava: esterilisar a agua.

Estando de ha muito estudado o poder bactericida dos raios ultra-violetas por homens de reconhecido valor e probidade scientifica julgo que as causas de inefficacia deste aparelho são todas de origem mecanica devido á deficiencia de construção.

O regulador de entrada da corrente de agua funcionava mal e só por muitas tentativas conseguimos regular o escoamento de agua atravez do aparelho.

A lampada em quartzo com formas caprichosas que a tornam muito mais fragil, acende mal e irregularmente e como não se encontra completamente mergulhada no liquido as radiações ultra-violetas produzem-se na sua maior parte acima da camada do liquido, trazendo um enorme desperdicio de irradiações produzidos com um consumo inutil de inergia electrica.

Creemos bem que se a lampada mergulhasse completamente no liquido com o aproveitamento de todas as radiações produzidas, como no modelo de Nogier, o aparelho teria o valor que os boletins de alguns laboratorios franceses lhe atestam mas que nós no nosso humilde trabalho e despretencioso saber não encontramos.

## A industria do Carbonato de sodio e o seu desenvolvimento

C. Marques de Sousa, C. Coutinho

### I

Num país como Portugal em que a industria quimica do carbonato de sodio é ainda quasi desconhecida, sendo muito limitado o numero de pessoas que com ela travaram intimo conhecimento, não nos parece fora de momento dar aos nossos leitores um pouco da bibliografia da fabricaçào deste producto desde os processos rudimentares até á preparaçào pelo amoniaco, processo hoje mais usado em inumeras fabricas na Inglaterra, na Belgica, na França, na Alemanha e em Espanha.

Em Portugal com uma industria algo desenvolvida no que respeita a tecidos e á vidraria, grandes consumidores deste producto, sómente se tem pensado em adquiri-lo no estrangeiro. É que os capitais nacionais encontram na agiotagem lucros mais fabulosos e com menos dispendio de energia; é esta infelizmente a verdade e se o facto duma primeira tentativa de fabricaçào do carbonato de sodio pelo amoniaco não ser coroada do exito que se esperava, pode servir de arma defensiva aos capitalistas, podemos responder-lhe que as causas não foram a falta de compradores, mas sim dificuldades de ordem tecnica.

Antigamente, isto é, até á epoca da revoluçào francesa, o carbonato de sodio ou «soda» era em geral extraído das cinzas das plantas marinhas e de alguns lagos, mas o producto obtido era sempre impuro pois continha em geral apenas 30-40 p. 100 de  $\text{C O}^3 \text{Na}^2$ .

A extracçào do carbonato das cinzas das plantas marinhas feita por processos primitivos era honerosa e portanto o resultante era o preço elevado deste producto no mercado. Tinha então preferencia o carbonato de sodio obtido em Espanha das cinzas dos vegetais, da qual se tornou tributaria a França fazendo entrar nos



mercados espanhoes 20 a 25 milhões de francos por ano em troca deste producto.

Esta situação modificou-se devido á revolução francesa que impediu a importação em França e em 1793 o comité de saude publicou um decreto ordenando que lhe fossem entregues todas as indicações sobre o fabrico do carbonato de sodio.

Nesta mesma epoca o medico Leblanc ensaiava a preparação da soda industrial, e, em presença da ordem publicada forneceu ao comité de saude todos os elementos com que mais tarde foi instalada a primeira fabrica de carbonato de sodio, e dizemos a primeira porque até então não tinham passado de experiencias bastante variadas e em geral custosas para aqueles que a tentavam.

O processo do medico Leblanc bastante simples nos seus traços, lutou na pratica com grandes difficuldades, sendo definitivamente estabelecido após as modificações de M. M. Dubrunfault, Gossage, Kolbe, Scheurer, Kertuer e Unger.

O processo pode exemplificar-se rapidamente pelas equações quimicas seguintes:



Como se vê empregava-se o sulfato de sodio junto com carvão e calcareo submetido a uma temperatura elevada, o que aparentemente é muito simples, não cabendo contudo neste modesto artigo apontar as difficuldades deste processo hoje já regularmente conhecidas.

Sendo a França o país origem do metodo, este foi introduzido em Inglaterra em 1861, e tal desenvolvimento tomou esta industria, que se considerou este país como o classico na fabricação da soda pelo processo Leblanc.

Outros processos foram postos em pratica para em seguida serem abandonados pelos seus inventores por serem muito mais caros que os de Leblanc.

Poderemos citar entre eles os processos de preparação pelo sulfato de sodio, pelo azotato de sodio, pelo feldspatho, pelas escorias etc.

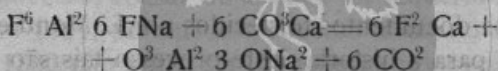
Porem um houve que constituiu uma industria praticada du-

rante algum tempo na Alemanha, na Dinamarca e nos Estados Unidos, foi a preparação do carbonato de sodio pela cryolithe.

Este mineral foi descoberto em 1795 por M. M. Schumacher e Abilgaard, devendo o seu nome á sua brancura e transparencia. É uma combinação de fluoreto de aluminio e de sodio correspondente á formula  $F^6 Al^2 \cdot 6 FNa$ .

Foi durante muito tempo apenas uma curiosidade mineralogica, até que a descoberta de jazigos importantes a fizeram applicar para a extracção do aluminio e mais tarde para a preparação do carbonato de sodio.

Para isso calcinavam uma mistura de cryolite e carbonato de calcio libertando-se anidrido carbonico, o que se pode traduzir pela equação seguinte:



Tratavam a massa pela agua que dissolvia o aluminato de sodio e deixava o fluoreto de calcio.

A parte solubilizada tratada por uma corrente de anidrido carbonico precipitava a alumina, restando em solução o carbonato de sodio.

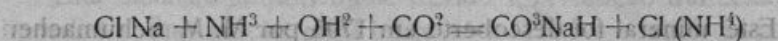
Este processo era bastante remunerador e teve um certo desenvolvimento, não tendo progredido porque os jazigos de cryolite eram pouco numerosos, sendo os mais notáveis os da Groenlandia. Em 1910 existia apenas uma fabrica de carbonato de sodio pela cryolite na America do Norte.

Até 1830 de variados processos ensaiados e postos de parte por mais caros que o de Leblanc um conseguiu vingar o seu intuito, substituindo-o quasi por completo, pois são hoje inumeras as fabricas que preparam carbonato de sodio industrial pelo processo do amoniaco.

Começou este processo a empregar-se no ano de 1830, porém sem resultados apreciaveis durante alguns anos, tendo despertado a atenção pela discussão levantada sobre o seu auctor ou inventor.

Segundo A. Vogel foi seu pai quem indicou a reacção prin-

principal do processo, a qual foi encontrada num livro de notas exemplificada pela seguinte equação quimica.



Esta nota parece datar de 1822 porem como esta não tinha sido utilizada, nem sequer divulgada, difficil é attribuir a invenção ao pai de A. Vogel.

Tambem o notavel professor de optica L. Fresnel se occupou deste assunto procurando o processo de preparação do carbonato de sodio pelo amoniaco empregando o carbonato de amonio com formação de cloreto de amonio, porem não o tem reconhecido os seus vindouros como inventor deste processo visto que não convem á reacção o carbonato mas sim o bicarbonato de amonio.

Nos varios documentos fornecidos por L. Mond encontram-se preciosidades para a historia deste processo tais são os dados bibliograficos nele encontrados.

Quando em 1838 Dyar e Hunnig pediram o seu brevet, já em 1836 Mrs. J. Thom havia fabricado carbonato de sodio por este processo na fabrica de M. M. Turnbull e Ramsay em Cam-lachia.

Para isso Ms. Thom misturava intimamente o cloreto de sodio e o carbonato de amonio, metia a mistura dentro de sacos e prensava-os em contacto com a agua obtendo assim o bicarbonato de sodio.

Porem com o emprego do mono-carbonato de amonio não era possivel obter o bicarbonato de sodio e o resultado obtido por Mr. Thom se devia ao sesquicarbonato contido no monocarbonato, o qual durante a reacção agia como uma mistura de carbonato e bicarbonato.

Apesar de durante cerca de um ano Mr. J. Thom ter feito uso deste processo, ele não o applicou industrialmente, pois a produção de cristais de soda não era superior a 100 kgs. por dia, e mesmo provado está que a este processo não foi ligada a importancia devida, pois nem sequer foi requerido por J. Thom o respectivo brevet ou patente.

Contudo apreciando os factos duma forma justiceira e não

podendo conceder-lhe as honras da invenção deste processo, ele deu um passo agigantado para a sua realização industrial.

Dyar, Hemning, Kunheim, Seybel, Bower, Gossage, Schlösing, Rolland e outros levados pela atenção que este novo processo despertou, encetaram varias experiencias, cujos resultados não alcançaram o fim que tinham em vista.

Algumas fabricas montadas para fabrico do carbonato de sodio por este processo, foram obrigadas a fechar, umas como a de Muspratt em Newton devido ás grandes perdas de amoniaco, outras como a de Schlösing e Rolland em Puteaux devido ao elevado imposto cobrado em França sobre o sal.

Ernest Solvay foi o primeiro que veio mostrar a possibilidade da industria do carbonato de sodio remuneradora.

Contudo é impossivel conceder a Solvay as honras da descoberta deste processo, apesar de assim o ter requerido por um brevet pedido em 1861, porem um processo já usado em varias fabricas desde 1830 não podia ser descoberto de novo, continuando assim sendo desconhecido o verdadeiro inventor, e devendo todos nós olharmos Ernest Solvay como o verdadeiro adaptador deste processo á industria, isto é, como fundador tecnico o que lhe assegura já um grande mérito.

Em Portugal, país com uma grande superficie de costa maritima, com abundante sal que pelas analyses de M. M. Berthier, Roux e Ferreira da Silva pode figurar em logar honroso ao lado do que é extraido das salinas francesas e espanholas, com abundantes jazigos de calcareo, não será possivel a existencia desta industria?

Estamos convencidos de que esta industria pode obter no nosso país uma situação prospera, bastando para isso que todos abandonem o terrivel preconceito de que os produtos nacionais são inferiores aos similares estrangeiros quando muitas vezes se dá o contrario.

## II

O carbonato de sodio obtido pelo amoniaco (Solvay) quando bem preparado não contem senão um pouco de cloreto de sodio, mas o obtido pelo metodo de Leblanc, carbonato que se encon-



tra ainda no comércio e sobretudo os de qualidade inferior contem bastantes impurezas. Pode conter: sulfato, cloreto, silicato, aluminato, hidrato de sodio; contem tambem com frequencia, sulfureto, sulfito e hiposulfito de sodio e mais raramente, cianeto, ferrocianeto e sulfocianeto de sodio.

Esta é a parte solúvel na agua mas alguns ha em que o insolúvel é bastante grande e constituido principalmente por, argila, areia, carvão, peróxido de ferro, carbonato de calcio, etc.

#### Ensaio do carbonato de sodio. $\text{CO}^2\text{Na}^2$ , 10 $\text{OH}^2$ .

Segundo o metodo de preparação assim este composto vem inquinado dumas ou doutras substancias, sendo algumas comuns a qualquer dos metodos.

**Sais amoniacaes** (proveniente do metodo de Solvay).—1.º Dissolver e tratar pela potassa, soda ou cal e aquecer; liberta-se amoniaco que azula o papel vermelho do tornezol.

2.º Pesquisar pelo reagente de Nessler.

**Silica** (dos metodos de Solvay e Leblanc).—Proveniente da cre ou do sal marinho.

Dissolver o carbonato de sodio, acidular pelo acido cloridrico, evaporar á secura a B. M., secar na estufa ou a banho de areia para insolubilisar a silica. Tratar pela agua acidulada pelo acido cloridrico. Caracterisar a silica que fica como residuo, na perola de sal de fosforo ou transformando-a em fluoreto de silicio.

**Sais de potassio** (dos metodos de Solvay e Leblanc).—Proveniente do sal marinho ou das sodas de Warechs.

Pesquisar pelo cloreto de platina ou por qualquer outro reagente.

**Cloreto de sodio** (Solvay e Leblanc).—Acidular o soluto pelo acido nitrico e precipitar pelo nitrato de prata.

**Sulfato** (Leblanc).—Acidular pelo acido cloridrico e pesquisar pelo cloreto de bario.

**Fosfatos** (Solvay).

1.º Acidular pelo acido nítrico e adicionar molibdato de amonio e aquecer.

2.º Juntar cloreto de amonio e amonia; se houver precipitado



(ferro e aluminio) juntar um pouco de soluto de citrato de amonio até à completa solução e precipitar os fosfatos pela mistura magnesiânica.

*Sais de chumbo e de cobre* (dos aparelhos).

Depois de acidular pelo ácido clorídrico precipitar pelo sulfídrico e seguir a marcha da análise.

*Ferro.*—Acidular pelo ácido nítrico e pesquisar pelos reagentes dos sais ferricos (sulfocianeto, ferrocianeto, etc.).

*Sais de calcio* (Leblanc).—Proveniente da cre.

Precipitar pelo oxalato de amonio.

*Arsénico* (Leblanc).—Proveniente do ácido sulfúrico.

1.º Dissolver em ácido clorídrico, precipitar pelo  $\text{SH}^3$  e seguir a marcha de análise.

2.º Dissolver em ácido sulfúrico diluido e pesquisar no aparelho de Marsh.

*Sulfureto de sodio* (Leblanc).—Tratar pelo ácido sulfúrico e expôr aos gases que se libertam um pedaço de papel molhado num soluto de acetato de chumbo.

*Alcalis livre.*—1.º Pesquisar com o azul solúvel de Poirier que avermelha.

2.º Triturar o carbonato com calomelanos. A mistura enegrece se o carbonato tem alcalis livre.

3.º Adicionar a um volume de soluto de carbonato de sodio um excesso de soluto de cloreto de bario. O filtratum não deve ter reacção alcalina.

*Insolúvel.*—Materias terrosas, etc.—Deve ser completamente solúvel na água.

*Dosagem do carbonato de sodio no sal cristalisado.*

Num frasco de taras pesar 8 a 10 gramas de carbonato de sodio cristalisado reduzido a pó e dissolver em q. b. de água para obter 500 c. c. de soluto. Medir 20 c. c. e dosear a alcalinidade com um soluto  $\frac{N}{10}$  de ácido sulfúrico ou clorídrico em presença do metil-orange.

Cada c. c. de soluto ácido  $\frac{N}{10} <> 0,0053$  de  $\text{CO}^3\text{Na}^2$  anidro e a 0,0143 de  $\text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 10 \text{OH}^2$ .

**Análise completa da soda.**—*Carbonato de sodio calcinado.*  
 $\text{CO}_3\text{Na}^2$ .

A análise completa do carbonato de sodio é mais uma análise industrial do que uma análise farmaceutica, mas como o carbonato tem hoje largo emprêgo em farmacia (preparação dos solutos de hipocloritos alcalinos) não é superfluo indicar quais os metodos e impurezas a dosear.

Dosagens a fazer:

*Agua.*—Secar numa estufa a  $100-105^\circ \text{C}$ . até peso constante 5 a 10 gr. de carbonato.

*Insolúvel.*—Pesar 53 gramas de carbonato e dissolver em água quente. Filtrar por filtro sêco e tarado, lavar, secar e pesar o residuo. Completar o volume de um litro e fazer as seguintes dosagens:

*Alcalinidade total.*—Medir 50 c. c. e dosear a alcalinidade com  $\text{SO}^4\text{H}^2$  normal em presença do metilorange. Cada c. c. de ácido normal  $\langle \rangle 0,053$  de  $\text{CO}_3\text{Na}^2$  anidro.

*Soda cáustica.*—Deitar 100 c. c. num balão de 500 c. c., precipitar pelo cloreto de bario e completar o volume de 500 c. c. Agitar, filtrar e dosear a alcalinidade em 250 c. c. empregando um ácido normal.

Cada c. c. do ácido  $\langle \rangle 0,040$  de  $\text{OHNa}$ .

*Sulfito e sulfureto.*—Medir 50 c. c. e adicionar 200 c. c. de água, neutralisar pelo ácido acetico. Juntar cosimento de amido e titular com um soluto  $\frac{N}{10}$  de iodo até cloração azul.

*Sulfito.*—Medir 100 c. c., deitar para um balão de 500 c. c., juntar soluto de sulfato de zinco e lixivia de potassa, até que se não forme mais precipitado. Completar o volume, agitar e deixar depositar. Filtrar 250 c. c., acidificar pelo ácido acético, juntar cosimento de amido e dosear o sulfito pelo soluto  $\frac{N}{10}$  de iodo.

O numero de c. c. do soluto de iodo gastos  $\times 0,0063$  dá a quantidade de *sulfito* de sodio existente em 50 c. c. do soluto da soda.

Subtraindo o numero de c. c. do soluto de iodo do numero de c. c. gastos na dosagem em conjunto do sulfito e sulfureto, obtem-se o numero de c. c. gastos na dosagem do sulfureto.

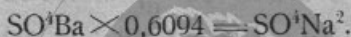
Cada c. c. de iodo  $\frac{N}{10} \langle \rangle 0,0039$  de  $\text{SNa}^2$ .

**Cloreto de sodio.**— Neutralisar exactamente 50 c. c. do soluto de soda pelo ácido sulfurico normal.

Ferver para expulsar o  $\text{CO}^2$  e sulfidrico. Dosear o cloro pelo soluto  $\frac{N}{10}$  de nitrato de prata em presença do cromato de potássio.

Cada c. c. do soluto  $\frac{N}{10}$  de  $\text{NO}^2\text{Ag} \langle \rangle 0,00585$  de  $\text{ClNa}$ .

**Sulfato de sodio.**— Juntar um excesso de  $\text{ClH}$  a 100 c. c., ferver e precipitar pelo  $\text{Cl}^2\text{Ba}$  quente.



**Silica.**— Acidular pelo  $\text{ClH}$ , evaporar à secura a B. M. e depois a B. d'areia para insolubilisar a silica, tratar pelo  $\text{ClH}$  e água, filtrar, lavar, secar e calcinar. Pesar o  $\text{O}^2\text{Si}$ .

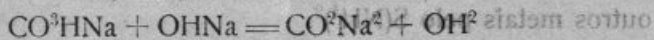
**Calculos.**— Unir a silica e aluminio ao sodio sob a forma de  $\text{SiO}^2\text{Na}^2$  e  $\text{Al}^2\text{O}^4\text{Na}^2$ , calculando em carbonato de sodio a soda que contem estes compostos, assim como a soda livre, sulfureto e sulfito e subtrair esta soma da quantidade de  $\text{CO}^3\text{Na}^2$  doseada (tótal). Esta diferença representa a quantidade real de carbonato de sodio.

A soda preparada pelo processo de Solvay não contem sulfatos nem sulfuretos podendo conter um pouco de bi-carbonato.

#### **Dosagem do bi-carbonato:**

Doseiar 1.º a alcalinidade total com um ácido em presença do metilorange e sobre uma outra porção doseiar o bi-carbonato da forma seguinte:

Tratar um determinado volume de soluto por um excesso de soluto de hidrato de sodio; o bicarbonato passa ao estado de carbonato neutro;



O soluto contem então carbonato de sodio e um exesso de hidrato de sodio. Precipitar o carbonato pelo  $\text{Cl}^2\text{Ba}$  e doseiar a alcalinidade com um ácido em presença da fenolftaleina.

A quantidade de ácido correspondente ao excesso de hidrato

de sodio, deduzida da quantidade de hidrato primitivamente junto, dá-nos a quantidade de bi-carbonato correspondente.

Cada c. c. de sol  $\frac{N}{10} <> 0,0084$  de  $\text{CO}^3\text{HNa}$ .

*Exemplo :*

Empregaram-se  $x$  c. c. de soluto  $\frac{N}{10}$  ácido na dosagem da alcalinidade total ( $\text{CO}^3\text{Na}^2 + \text{CO}^3\text{HNa}$ ) e  $y$  é a quantidade de soda gasta para transformar o bicarbonato em carbonato neutro

$$y \times 0,0084 = \text{CO}^3\text{HNa}$$

$$x - y \times 0,053 = \text{CO}^3\text{Na}^2.$$

Bicarbonato de sodio,  $\text{CO}^3\text{HNa} = 84$ .

É hoje também obtido pelo método de Solvay.

O bi-carbonato cristaliza anidro. O soluto aquoso azula o tornesol vermelho mas não tem acção sobre a fenolftaleína.

O soluto aquoso decompõe-se quando aquecido a  $100^\circ \text{C}$ .; o soluto contém somente carbonato neutro.

Pelos ácidos liberta  $\text{CO}^2$  que se reconhece porque turva a água de cal ou de barita. Dissolvido nos ácidos dá as reacções dos sais de sodio.

O soluto aquoso não precipita pelos sais de magnésio.

O bicarbonato pode conter :

*Sais amoniacais.* — Tratado com as bases não deve libertar amoniaco.

*Materias orgânicas.* — Não se deve corar pela calcinação.

*Carbonato neutro* <sup>(1)</sup>. — Precipita pelos sais de magnésio. Cora-se pela fenolftaleína. Triturado com calomelanos cora-o.

*Insolúvel e sais de calcio.* — Deve dissolver-se em 20 partes de água.

*Metais.* — Tratar pelo  $\text{ClH}$  e depois pelo  $\text{SH}^2$ , pesquisar os outros metais pelo  $\text{S}(\text{NH}^4)^2$ .

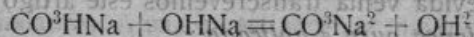
*Cloretos.* — Tratar pelo  $\text{NO}^3\text{Ag} +$  acido nitrico.

*Sulfatos.* — Tratar pelo  $\text{Cl}^2\text{Ba} +$  acido cloridrico.

(1) Pelo  $\text{Cl}^2\text{Hg}$  a 1 : 40 + 2 gramas de  $\text{CO}^3\text{HNa}$  dissolvido em 60<sup>cc</sup> d'água, não deve precipitar de vermelho.

*Dosagem.* — 1.º Calcinando um grama de bi-carbonato deve-se obter 0<sup>gr</sup>,63 de carbonato neutro de sódio.

2.º Quando se adiciona um excesso de OHNa a um bi-carbonato este transforma-se em carbonato neutro. Precipitar o carbonato formado pelo Cl<sup>2</sup>Ba e dosear o excesso de soda empregada, por um ácido titulado.



Para um Erlenmeyer deitar 0<sup>gr</sup>,85 de bicarbonato de sódio a ensaiar 10 cc. de soluto  $\frac{N}{10}$  de OHNa e agitar até á completa solução. Juntar 50 c. de soluto de Cl<sup>2</sup>Ba a 10 % e algumas gotas de soluto de fenolftaleína. Forma-se um pp. branco e o líquido fica geralmente corado de roseo. Se acaso não ficar é porque o CO<sup>3</sup>HNa é puro e titula 100. Isto é, contém 100 % de CO<sup>3</sup>HNa. Se ficar corado faz-se cair, gota a gota, soluto de  $\frac{N}{10}$  de ClH até ao desaparecimento da coloração.

Cada c. c. do soluto ácido empregado representa 1 % de impureza.

Exemplo: empregaram-se 5<sup>cc</sup>,6 de soluto  $\frac{N}{10}$  de ClH para o desaparecimento de coloração rosea. O CO<sup>3</sup>HNa contém 5,6 % de impurezas e portanto  $100 - 5,6 = 94,40$  % de de CO<sup>3</sup>HNa puro.

Os bicarbonatos comerciais contêm em geral 95 a 98 %

Comercialmente admite-se um bicarbonato com 95 % por se ter em conta as alterações que o sal sofre ao ar humido.

Se o bicarbonato tem misturado carbonato neutro emprega-se para a dosagem deste o metodo já descripto.

Em geral o bicarbonato contém 1 a 1,5 % de cloreto de sódio.



## OS HALOGÉNIOS

Por G. Deniges, professor na Faculdade de Medicina e de Farmacia de Bordéus  
*Lição do curso de química analítica de 1916-17*

Com a devida vénia transcrevemos êste artigo publicado na *Revista de química pura e aplicada*:

Meus senhores.— Colocam-se habitualmente o flúor, o cloro, o bromo e o iodo no mesmo grupo químico chamado «dos halogénios» (do grego *ἅλιος* sal e *γενος* gero) porque o mais espalhado dentre eles, o cloro é um dos geradores do sal marinho — o sal por excelencia. E' a este grupo que Baudrimont, na sua classificação dos elementos químicos, chamava a familia dos «cloróides».

Na realidade, o flúor distingue-se absolutamente dos seus pretendidos congêneres pela maior parte das sua reacções: é um halogénio aberrante. Se, como o cloro, o bromo, e o iodo, se combina para formar um ácido binário, em proporção equiatômica ao hidrogénio, e se manifesta ainda mais afinidade por este ultimo, com o qual se une directamente a frio na escuridão, do que o proprio cloro, cuja actividade química deve ser excitada por meio da radiação solar para se prestar a esta combinação á temperatura ordinária,—pela insolubilidade do seu composto cálcico, estrôncico, barítico e mesmo zíncico, magnésico, e fêrrico, pela solubilidade do seu sal de prata, afasta-se completamente dos tres outros halogénios. Além disso nunca se conseguiu, como com eles, obter com o flúor combinações oxigenadas directas, e quando se acha associado ao oxigénio, como em certos compostos complexos, tais como os oxifluoretos (de sulfurilo, de thino-nilo, etc.) ou os fluossais (fluossilicatos, fluoboratos, fluostanatos etc.) é porque ele lhe tolera de qualquer forma a presença, graças á do enxofre, do silício, do boro ou do estanho, sobre os quais se fixa enérgicamente, deixando a estes elementos, centros de atracção do complexo, o cuidado de unir ao resto da molécula o oxigénio pelo qual têm uma afinidade própria bastante pronunciada, para não abdicar completamente sob a influencia do flúor.

Comprender-se-ha, depois disto, que os caractéres analíticos dos tres verdadeiros halogénios ou cloróides devem ser estudados á parte dos do flúor, de que estão tão afastados.

Entre os tres cloróides propriamente ditos, o clóro e o bromo, cujo parentesco próximo, até na sua acção tóxica, é extremo, tem desempenhado na guerra actual, quer directamente, quer pelos seus derivados orgânicos, um papel primordial, como productos asfixiantes. A sua investigação, a maior parte das vezes, no estado de vestígios tem-se imposto freqüentes vezes, e, além do lado puramente farmacêutico e industrial já tão importante, é de toda a actualidade um estudo aprofundado da sua análise qualitativa; dar-lhe-hemos pois aqui a largueza que elle comporta.

Como se sabe, ha longos anos, utilizando a formação de amido iodado, azul, caracterizavam-se muito simplesmente e muito seguramente os menores vestígios do iodo; a identificação do clóro e do bromo, para os quais faltavam verdadeiras reacções especificas, ficou pelo contrário sendo durante muito tempo uma operação das mais laboriosas. O estudo sério desta questão só foi atacado nestes últimos vinte anos. Vêr-se-há, pelo que se segue, que a sua solução é actualmente completa, e que o número das reacções especificas conhecidas do bromo e do clóro sobreleva hoje o das reacções características do próprio iodo.

### Cloró livre e iões lorados diversos

Estudaremos os seus caracteres e reacções segundo o quadro abaixo indicado.

Cloro livre	.....	$\text{Cl}_2$
Cloro ionizado.	{ Simple = cloro-ião ..... ião hipocloroso ..... ião cloroso ..... ião clórico ..... ião perclórico .....	$\text{Cl}^-$
		$\text{ClO}^-$
		$\text{ClO}_2^-$
		$\text{ClO}_3^-$
		$\text{ClO}_4^-$

### 1. Caracteres e reacções do cloro livre.

**Caracteres organolépticos.** — Gás amarelo esverdeado, com cheiro sufocante, extremamente irritante para as vias respiratórias; dando com a água uma solução amarela.

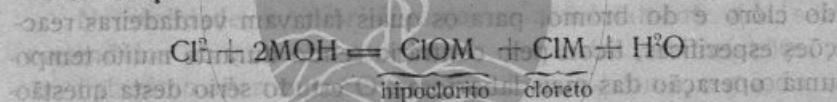
**Reacções químicas.** — a) Específicas:

1.º Acção sobre a fucsina sulfo-cética (*Denigés-Chelle*, 1912). — Manifesta-se directamente pela formação dum derivado clorado orgânico, de côr amarela, solúvel no clorofórmio, que o extráe das suas soluções aquosas ácidas. Vêr-se-há mais adiante a composição dêste reagente.

2.º Acção sobre a urotropina ou hexametilenetetramina (*Denigés*, 1915).

Manifesta-se directamente pela formação de cristais microscópicos, característicos, dum derivado clorado da urotropina.

3.º Acção sobre as bases alcalinas:



Esta reacção, na qual o cloro livre se ioniza, sob forma simples (cloro-ião  $\bar{\text{Cl}}$  em CIM) e complexa (ião hipocloroso  $\bar{\text{ClO}}$  em CIOM) não se apresenta com phenomenos objectivos assás apparentes, para ser directa e immediatamente utilizada, por si, para a diagnose do cloro livre. Pelo contrário, como ella pode fácilmente ser posta em evidência pela intervenção de reagentes de segunda mão (água de anilina, água de anilina fenicada) dando, num meio fortemente alcalino, com o ião hipocloroso formado, o primeiro, a frio, uma coloração violeta passando para azul, pelo alcool; o segundo, a quente, uma bela coloração azul; — presta-se a uma segura e cómoda identificação dêste metalóide (reacções indofenólica e indanflica) (*Denigés*, 1891).

b) Não específicas:

1.º Acção sobre uma solução acética de anilina e de ortotoluidina. — Manifesta-se por uma coloração azul, depois violeta (*Villiers e Fayolle*, 1894).

O peróxido de cloro dá os mesmos resultados.

2.º Acção sobre o cloridrato de hexametiltriparaminotrifenilme-

tano, ou «Reagente Hexa».— Este reagente, que, por exemplo, se pode obter, reduzindo pelo zinco amalgamado 1 gr. de violeta cristalisado dissolvido em 20 cm.<sup>3</sup> de ácido clorídrico diluído a metade, e completando em seguida 100 cm.<sup>3</sup> com água, sendo adicionado, na dose de algumas gôtas, a uma solução clorada, dá uma coloração violeta, apreciavel ainda com 0,001 de cloro livre por litro (*Le Roy, 1916*). Produz uma coloração igual com os sais férricos, os azotitos e a água ozonizada.

3.º *Deslocamento do bromo dos brometos* (reacções comuns com os ácidos crómico e permangânico); *do iodo dos iodetos* (reacção comum com os ácidos precedentes, o bromo, os sais férricos, o ácido azotoso e a água oxigenada).

4.º *Descoloração do anil*, como com o bromo e o ião hidro-sulfuroso.

Desenvolveremos particularmente as reacções específicas directas que acabam de ser indicadas.

#### 1.º *Reacção colorada específica pela fucsina sulfo-acética.*

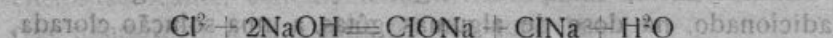
Comporta o emprego dum reagente D, obtido misturando 25 cc. de ácido acético puro, 1 cc. de ácido sulfúrico concentrado e 25 cc. dum soluto a que chamaremos líquido R, que se preparará assim: deitar 10 cc. duma solução recente de fucsina ao miléssimo em 100 cc. duma solução de ácido sulfúrico a 1/20 em volume, fria. A mistura descora-se pouco a pouco. Passada uma hora, está pronta para se usar.

*Operação.*— Se o cloro estiver em solução, a 5 cc. do reagente D, juntar, conforme a concentração presumida, de 1 gôta e alguns centímetros cúbicos de solução colorada. Deve-se produzir uma coloração amarela. Agitando vivamente o líquido com 2 cc. de clorofórmio, a materia corante amarela formada distribue-se pelos dois líquidos quando o cloro não existe em excesso. No caso contrário, só o clorofórmio cora de amarelo. Mesmo no primeiro caso a adição de dois volumes de água, seguida de uma viva agitação da mistura, faz passar toda a matéria corante para o clorofórmio. Quando o cloro existe em vapores, capta-se por meio da soda, quer fazendo-o atravessar uma solução deste alcali, quer fazendo passar, durante alguns instantes, 1 gôta, por meio duma vareta de vidro terminada em bola na ponta, na atmosfera em que se procura, depois põe-se em contacto uma

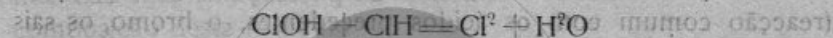


parte ou a totalidade do líquido alcalino com 5 cc. de reagente D, como acima.

Dão-se as seguintes reacções:



A mistura de hipoclorito de sódio e de cloreto de sódio trazida para um meio fortemente ácido comporta-se como uma mistura de ácido hipocloroso e ácido clorídrico, isto é, dá cloro:



e o cloro-livre, assim regenerado quantitativamente, dá, com o reagente D, a côr amarela característica,

2.<sup>o</sup> *Reacção microquímica específica pela urotropina.*

Na atmosfera clorada a explorar introduz-se, por meio duma vareta de vidro, 1 gota do reagente seguinte: Dissolver 0,250 de urotropina e 1,25 de acetato de sódio em 20 cc. de água; juntar e misturar 2,5 cc. de ácido acético cristalisável.

Depois dum contacto dalguns instantes, a gotazinha de reagente cobre-se dum véu esbranquiçado, formado dum derivado clorado da urotropina, que se apresenta, no microscópio, cristalisado em agulhas, formando como que um feltro.

2. Reacções do cloro ionizado.

*Caso do cloro ionizado simples ou cloro ião (cloreto, ácido clorídrico).*

*Reacções específicas.*—1.<sup>o</sup> Algumas gotas de uma solução de cloro-ião juntas a uma mistura de 0,2 cc. duma solução a 4 ou 5 % de sulfato de cobre e de 4 cc. de ácido sulfúrico puro dão um precipitado amarelo de cloreto cúprico anidro, que se forma rapidamente nas concentrações fortes e tardiamente nas fracas (Henri Rose, 1859). O limite desta reacção corresponde a 2 % de cloro-ião.

2.<sup>o</sup> Uma mistura dum volume de solução ionizada clorada, dum volume de ácido sulfúrico e de meio volume duma solução a 2 ou 3 % de permanganato de potássio, ou duma forte pitada



de bióxido de magnésio (menos a aconselhar), dá, sobretudo aquecendo, um desprendimento de cloro livre, que se identificará pelos seus caracteres organolépticos e sobretudo pelas suas reacções específicas directas (reagente fucsinado, urotropina, levados sobre a extremidade duma vareta de vidro, ao meio gasoso) ou indirectas (captação pelas bases e acção consecutiva sobre a anilina pura ou fenicada, ou ainda sobre a fucsina sulfo-acética).

*Reacções, cujos caracteres exteriores não permitem uma identificação imediata.*

O cloro ionizado simples precipita no estado de cloretos brancos pelos sais solúveis (nitratos habitualmente) de prata, mercurioso e de chumbo. O primeiro é solúvel na amónia, no hipossulfito de sódio e no cianeto de potássio.

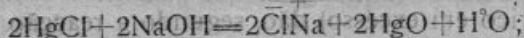
*Anexos: 1.º Investigação do cloro nos cloretos insolúveis* (cloreto de prata, cloreto mercurioso e cloreto de chumbo).

Para ionizar o cloro e torná-lo assim descoberto pelas reacções indicadas precedentemente trata-se:

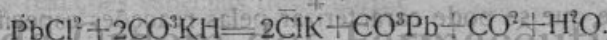
O cloreto de prata pelo hidrogénio nascente ( $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{Zn}$ ).  
Dá-se a reacção:



O cloreto mercurioso pela soda ou potassa:



O cloreto de chumbo pelo bicarbonato de potássio a quente:



*2.º Investigação de cloro combinado nas materias orgánicas.*—

Introduz-se num tubo de vidro espesso, fechado numa extremidade, azotado de prata, ácido azótico fumante e um peso sabido (o método pôde ser quantitativo) da substância clorada. Fecha-se o tubo à lampada e leva-se ao banho de azeite que se aquece até  $180^\circ$ , temperatura que se mantém cerca de 5 horas. Depois, a extremidade aguçada do tubo, levada à chama do maçarico, funde, o que permite a formação dum orifício pelo qual se escapam os gazes em excesso.

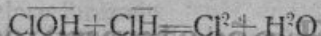
Corta-se em seguida o tubo para retirar d'ele o cloreto de prata formado à custa de todo o cloro da substância (Carius). Podem-se ainda misturar 5 a 10 centigramas de substância com cerca de 1 gr. de cal e aquecer tudo até ao rubro-sombrio, num tubo de ensaio de paredes assaz resistentes, mas não tendo mais de  $\frac{1}{2}$  centimetro de diametro. O tubo ainda quente é introduzido num gobelé contendo um pouco de água; quebra-se, e o seu conteúdo é lançado na água; acidula-se, filtra-se, e o filtrado tratado por azotato de prata precipita cloreto de prata, no qual se pode identificar o cloro, como acabamos de vêr, a propósito dos cloretos insolúveis.

*Caso do cloro ionizado complexo. Ião hipocloroso. ClO (hipocloritos, ácido hipocloroso).*

*Reacções específicas.* — 1.º Adicionado a água de anilina a  $\frac{1}{40}$ , depois de ter sido fortemente alcalinizada, o ião hipocloroso determina uma coloração violeta, que passa para azul pela adição do alcohol; esta coloração é devida à formação duma indanilina.

2.º Adicionado a alguns centímetros cúbicos duma solução quente de anilina fenicada (fenol 4 gr., anilina 0<sup>cc</sup>,5, água 100 cc) dá origem a uma coloração azul, determinando a formação dum indo-fenol.

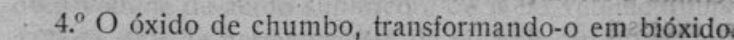
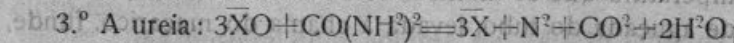
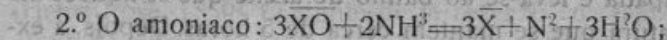
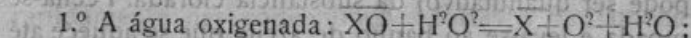
3.º Adicionados de ácido clorídrico, o ácido hipocloroso e os hipocloritos (que se transformam neste ácido sob a influência do ácido clorídrico em excesso) dão, segundo a reacção



cloro livre que se pode caracterizar pelas reacções específicas.

*Reacções comuns aos iões hipocloroso e hipobromoso, e que devem ser effectuadas num meio muito alcalino,*

Estes iões, perdendo o seu oxigénio e passando ao estado de ião simples, clorado ou bromado, oxidam:



**Ião cloroso  $\text{ClO}^2$  (cloritos, ácido cloroso)**

Este ião, pouco estudado sob o ponto de vista da química analítica, não tem reacções verdadeiramente específicas,

Descora o anil em presença do ácido clorídrico e do ácido arsenioso, mas não o anil só.

Descora também o permanganato de potássio, mas este carácter é-lhe comum com muitas outras substâncias.

**Ião clórico  $\text{ClO}^3$  (cloratos, ácido clórico)**

**Caracteres organolepticos.** — O ião clórico, em presença do ácido sulfúrico concentrado, dá peróxido de cloro, que cora de amarelo o líquido e cujo cheiro é muito característico.

**Reacções específicas.** — 1 a 2 gotas de solução cloratada (cujo título não deve ir além de 2%) misturadas, resfriando por imersão na água, a 2 c. c. de ácido sulfúrico puro, depois adicionadas, gota a gota, de 5 gotas duma solução aquosa a 1% de resorcina que se lhe misturará, agitando o recipiente em água fria, dão uma coloração verde muito nítida. (*Denigès, 1895*).

**Reacções não específicas.** — 1.º Misturando a 1 c. c. de água 1 gota de anilina e 1 c. c. de ácido sulfúrico puro, ajuntando 2 a 3 gotas de solução cloratada, depois agitando, obtem-se uma coloração azul. (*Vitali*).

2.º Como os iões hipocloroso e cloroso, o ião clórico é reduzido pelo hidrogénio nascente a cloro ionizado, que se pode revelar pelas reacções especiais d'este corpo.

**da Ordem dos Farmacêuticos****Ião perclórico  $\text{ClO}^4$  (percloratos, ácido perclórico)**

O ião perclórico só é reduzido a cloro-ião pelos hidrosulfitos. O hidrogénio nascente não o ataca.

As suas reacções específicas são sobretudo de precipitação. Algumas podem ser aplicadas para a identificação deste ião ao microscópio.

É assim que êle precipita os sais solúveis de potássio, de cézio e de rubídio no estado de percloratos, pouco solúveis, de formas bipiramidais muitas vezes truncadas. Mas é sobretudo a for-

mação de percloratos de alcalóides que pode ser utilizada em microquímica. (*Denigès, 1917*).

Uma gotazinha da solução deste ião é levada para uma lamina de vidro, e depois misturada com uma solução aquosa de sulfato de estricnina a  $1/100$  ou de cloridrato de morfina a  $2/100$ , ou ainda dum soluto igualmente a  $2/100$  de brucina em ácido acético a  $1/100$ . Com os dois primeiros alcalóides obtêm-se cristais em agulhas, e com a brucina lamelas em losangos.

## II

### Bromo livre e iões bromados diversos

Os seus caracteres e reacções serão examinados segundo a seguinte tabela:

Bromo livre . . . . .	simples	$Br^2$
Bromo ionizado . . . . .	complexo	$BrO^-$
	ião hipobromoso . . . . .	$BrO^-$
	ião bromico . . . . .	$BrO_2^-$

1. *Caracteres e reacções do bromo livre. Caracteres organolepticos.*—Líquido vermelho, emitindo abundantemente vapores da mesma cor, irritando fortemente a conjuntiva e os órgãos respiratórios.

*Reacções químicas.*— a) Específicas;

Reagente aceto—fucsionado, já indicado para o cloro (*Denigès-Chelle*). Sulfito fucsionado, reagente de *Schiff* (*Guareschi, Denigès*) empregado líquido ou sobre um papel de filtro para investigação de bromo em vapores.

Formação dum derivado bromado da rosanilina, de cor vermelha e solúvel no clorofórmio.

2.º *Ação sobre a fluoresceína*, empregada quer em solução aquosa a  $2/100$  da qual se embebe papel de filtro (*Baubigny*) quer em solução alcoólica a 0,25 gr. por litro, de que se juntará 0,1 a

5 c. c. dum soluto aquoso de bromo, cuja concentração não deve exceder 2 por 1000. Deitam-se em seguida 5 a 6 gotas de amoníaco e agita-se ainda (*Labat*).

Num e noutro caso forma-se fluoresceína tetrabromada ou eosina, que se manifesta por uma côr rósea do papel ou uma coloração rósea do líquido, que apresenta, além disso, ao espectroscópio uma forte faixa de absorção no violeta, e uma ligeiríssima faixa no limite do azul e do verde.

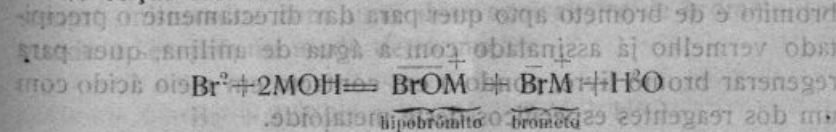
3.º *Ação sobre o reagente hidrostricnico (Denigès, 1911)*. Se se juntar 1 c. c. deste reagente (preparado extemporaneamente, levando exactamente até à ebulição num tubo de ensaio uma mistura de 5 c. c. dum soluto a  $1/100$  de sulfato de estricnina, de 5 c. c. de HCl puro e de 3 a 4 gr. de pequenas lâminas de zinco amalgamado e deixando resfriar) a 5 c. c. duma solução de bromo, cujo título não deverá exceder  $1/60$ , desenvolver-se-ha bem depressa uma bela coloração púrpura, que fornece uma faixa de absorção na região alaranjada do espectro. O derivado bromado, que assim se forma, obtem-se ainda levando com uma vareta de vidro uma gota de reagente a uma atmosfera bromada.

4.º *Ação sobre a goma de amido*.—Manifesta-se por uma coloração amarelo-alaranjada (pouco sensível).

5.º *Ação sobre a urotropina acética*.—Este reagente, do qual já falámos para a investigação do cloro, levado a uma atmosfera de bromo, fornece primeiro um derivado bromado  $C^6H^{12}N^4Br^4$  amarelo, que se dissocia bem depressa em pequenos cristais prismáticos microscópicos de fórmula  $C^6H^{12}N^4Br^2$  (*Denigès, 1915*).

6.º *Ação sobre o cloridrato de anilina*.—Manifesta-se pela formação dum precipitado branco, em cristais em forma de agulhas, de anilina tribromada (*Denigès*).

7.º *Ação sobre as bases alcalinas*.



Esta reacção, paralela à que fornece o cloro nas mesmas condições necessita, como ela, para se tornar aparente ao operador, utilizar reagentes de segunda mão, tais como a água de anilina,



que fornece com um dos iões bromados (o ião hipobromoso) um precipitado vermelho quermes de bromanilina (*Denigès*).

b) Não específicas:

1.º *Deslocamento do iodo dos iodetos* (reacção comum com os ácidos crómico, permangânico e azotoso, assim como com o cloro, a água oxigenada e os sais férricos).

2.º *Descoloração do anil*. Esta reacção é comum ao cloro e ao ião hidrosulfuroso.

## 2 Reacções do bromo ionizado.

*Caso do bromo ionizado simples ou bromo ião (brometos, ácido bromídrico).*

*Reacções específicas.* — 1.º Algumas gotas (0,2 c. c.) de bromo ião juntas a uma mistura de 0,2 c. c. dum soluto a 4 ou 5<sup>o</sup>/<sub>10</sub> de sulfato de cobre e 4 c. c. de ácido sulfúrico puro, dão um precipitado negro ( $\text{Br}^2\text{Cu}$  anidro) com uma coloração violeta de líquido que sobrenada, devida à formação de bromidrato de brometo cúprico (*Denigès*). O limite desta reacção é de 0<sup>gr</sup>,4 de Br por litro.

2.º Em meio sulfúrico e em presença de cromato ou permanganato de potássio, o ião bromo é transformado em bromo livre que se pode pôr em evidencia pelos seus caracteres organolépticos, e pelas reacções químicas ou micro-químicas que acabam de ser passadas em revista e das quais a maior parte são realizáveis, transportando o reagente quer com um papel (reagente de *Schiff*, fluoresceína, amido), quer com uma vareta de vidro, na atmosfera que se quer explorar para a pesquisa deste halogénio. Muitas vezes pode ser vantajoso captar, por meio duma gota de soda suportada por uma vareta, os vapores que se supõe serem bromados. O cloróide é assim transformado numa mistura de hipobromito e de brometo apto quer para dar directamente o precipitado vermelho já assinalado com a água de anilina, quer para regenerar bromo livre, pondo-o em contacto em meio ácido com um dos reagentes específicos deste metalóide.

A identificação do ião bromo, transformado em bromo livre, pelo ácido crómico, pode ser efectuada directamente em meio líquido e em presença de quantidades muito grandes de cloro ião, utilizando o processo seguinte (*Denigès-Chelle*, 1912).

A 5<sup>cc</sup> de solução bromada, cujo título não deve exceder 1 a 2 1000, deitadas num tubo de ensaio, juntam-se 4 gotas de ácido clorídrico puro, 4 gotas de cromato neutro de potássio a 10% e 1<sup>cc</sup> de ácido sulfúrico puro, depois agita-se para misturar.

Põe-se em seguida o tubo durante cinco minutos, pelo menos, em água fria. Junta-se 1<sup>cc</sup> do reagente fucsinado sulfúrico R, indicado a propósito do cloro, 1<sup>cc</sup> de clorofórmio (préviamente lavado em água para o privar dos mínimos vestígios do álcool) e agita-se durante um minuto pelo menos. Deixa-se depôr. O clorofórmio cora-se de côr de rosa, tanto mais intensa quanto mais abundante fôr o bromo-ião na mistura.

*Reacções cujos caracteres exteriores não permitem uma especificação immediata.*—Precipitação de bromo-ião no estado de brometo insolúvel com os sais de prata, de chumbo e mercurioso.

*Anexos.*—1.º *Investigação do bromo nos brometos insolúveis.*—Efectuar-se-ha como indicamos a propósito dos cloretos correspondentes.

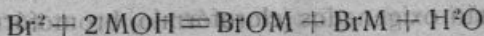
*Investigação do bromo combinado nas matérias orgânicas.*—Efectuar-se-ha como indicamos a propósito dos derivados clorados correspondentes.

#### Caso do bromo ionizado complexo.

*Ião hipobromoso BrO (hipobromitos, ácido hipobromoso). Reacções específicas.*—1.º Dá com a água de anilina um precipitado, que varia do amarelo avermelhado para vermelho quermes, e constituido por um derivado bromado da anilina.

2.º Adicionado de ácido bromídrico dá água e bromo livre, que se pode caracterizar pelas suas reacções específicas.

Ora, como os hipobromitos empregados nos laboratórios são sempre misturados com uma dóse equivalente de brometo, seguindo o seu próprio modo de formação:



acidulando esta mistura, torna-se em ácido hipobromoso e ácido bromídrico, que, por reacção recíproca, fornecem água e bromo livre, que se podem identificar pelas reacções específicas.

**Reações comuns com o ião hipocloroso.** — Vimos que em meio muito alcalino e, como o ião  $\text{ClO}$ , o ião  $\text{BrO}$  decompunha a agua oxygenada, o amoniaco  $\text{NH}^3$ , a ureia e transformava o protóxido de chumbo em bióxido.

**Ião brômico  $\text{BrO}^3$  (bromatos acido brômico) Reacção especifica.** — Sob a influencia do hidrogénio nascente, obtido pelo ácido sulfúrico e o zinco, este ião perde o seu oxigénio, sob a fórma de agua, e transforma-se em bromo livre, que se pode identificar pelos seus caracteres organolépticos e químicos.

### Iodo livre e iões iodados diversos

Os seus caracteres e reacções serão examinados conforme a tabela seguinte:

Iodo livre	.....	I <sub>2</sub>
Iodo ionizado	} simples = ião-iodo	..... I
		composto = ião iodico

**1. Caracteres e reacções do iodo livre. Caracteres organolépticos e físicos.** O iodo livre é um corpo sólido, cinzento, côr de ardósia, brilhante, e que emite vapores violetas, quando se aquece ligeiramente.

A agua só dissolve 1 por 1000 do seu volume. É solúvel em amarelo avermelhado, mais ou menos carregado segundo a concentração, nos dissolventes *oxigenados*.

(Alcoois etílico e metílico, óxido de etilo, ácido acético, acetato de etilo, acetona, — o seu melhor dissolvente); em violeta nos dissolventes não oxigenados (clorofórmio, bromofórmio, sulfureto de carbono, benzina, tetracloreto de carbono) — que o extraem dos solutos aquosos.

Esta ultima propriedade fornece um meio pratico de caracterizar os menores vestígios de iodo. A côr desaparece por agi-

tação, com bissulfito de sódio, que ioniza o iodo livre; transformando-o em iodeto (caracter diferencial com o bromofucsina, que o éter não dissolve, enquanto que dissolve o iodo, corando-se de amarelo avermelhado).

**Reacções químicas.**—1.º O iodo cora de azul a goma de amido (limite de sensibilidade 2 mg. por litro de solução).

Segundo *Mylius*, o meio deve ser neutro, ou antes levemente ácido, mas não alcalino.

Pode-se aplicar esta propriedade para caracterizar vapores de iodo numa atmosfera, mergulhando aí papel branco, colado com amido e levemente humedecido com água.

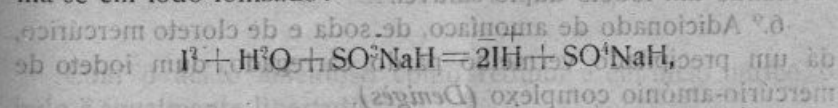
2.º O iodo cora de vermelho as soluções de eritrodextrina e de glicogénio.

3.º Uma solução aquosa iodada, adicionada para 10<sup>cc</sup> de 1 ou 2 gotas de acetona e outro tanto de lexívia de soda ou de potassa, dá iodofórmio insolúvel, cujo cheiro é já característico, e que se pode acabar de identificar ao microscópio (*Denigés*, 1893).

Para isto, agita-se o líquido mantendo o iodofórmio em suspensão com um leve excesso de éter, que se decanta em seguida e se filtra.

O filtrado, adicionado dum volume de álcool, é evaporado numa cápsula de porcelana, até se reduzir a um pequeno volume, e em seguida numa lamina de vidro. O exame microscópico directo, mesmo a um aumento bastante fraco, mostra cristais do sistema hexagonal. É bom observar que estes cristais têm uma tensão de vapor notável, e que desaparecem no fim dum certo tempo por evaporação na atmosfera. Conservam-se mais tempo montando-os numa gota de água.

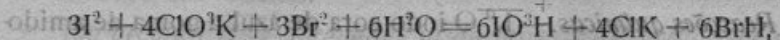
4.º O iodo livre, adicionado de bissulfito de sódio, transforma-se em iodo ionizado:



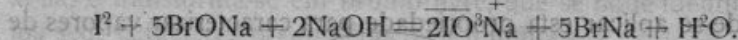
que se caracteriza pelas suas reacções específicas (principalmente pelos sais de prata depois da sobressaturação pelo amoníaco ou pelos sais cúpricos adicionados previamente de bissulfito de sódio).

5.º O iodo livre ioniza-se em ião iódico, que se pode em se-

guida revelar por meio das suas reacções específicas, quer pela adição successiva de chlorato de potássio, depois bromo livre e ebulição até descoloramento:



quer por adição de hipobromito de sódio em meio muito alcalino;



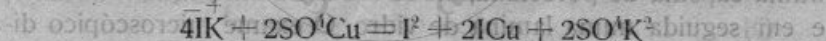
## 2. Reacções do iodo ionizado.

*Caso do iodo ionizado simples ou iodo-ião (iodetos, ácido iodídrico).*

*Reacções específicas.*—1.º Em meio amoniacal, fornece com o nitrato de prata um precipitado branco de iodeto de prata.

2.º Adicionado a um soluto de sulfato de cobre a que se juntou bisulfito de soda até mudança da côr para verde branco, fornece um precipitado branco de iodeto cuproso.

3.º Adicionado a uma solução de sulfato de cobre, dá uma mistura amarelada, formada de iodeto cuproso, e iodo livre:



4.º Tratado pelos sais de chumbo soluveis, fornece um precipitado amarelo de iodeto de chumbo.

5.º Tratado pelos sais mercúricos soluveis, e enquanto estes últimos forem em excesso, dá um precipitado vermelho de iodeto mercúrico. Um excesso de iodo-ião faz desaparecer o precipitado, formando um iodeto duplo soluvel.

6.º Adicionado de amoníaco, de soda e de cloreto mercúrico, dá um precipitado vermelho pardo carregado, dum iodeto de mercúrio-amónio complexo (*Denigès*).

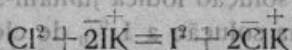
7.º Dá, com os sais de paládio, um precipitado pardo de iodeto paladoso.

8.º Adicionado da 5.ª parte do seu volume dum soluto a 10.º/0 de sulfato de magnésio, e algumas gotas de hipobromito de sódio, dá um precipitado vermelho-pardo gelatinoso.



9.º O cloro e o bromo livres, ionizando-se, transformam o iodo ionizado em iodo livre, o qual pode ser identificado pelas suas reacções específicas.

Assim por exemplo:



É o que se chama uma reacção por deslocamento.

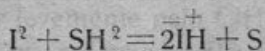
10.º Em meio ácido, os oxidantes directos ou indirectos, mesmo os mais fracos (azotitos, sais férricos, água oxigenada e *a fortiori* o bióxido de chumbo, o bióxido de manganésio, os cromatos e os permangatos), transformam o iodo ionizado em iodo livre, que se pode investigar pelas suas reacções específicas, especialmente pelos dissolventes não miscíveis com a água e não oxigenados, ou ainda pelo papel amido, quando está em vapores.

11.º O iodo ionizado adicionado de acetona e dum hipoclorito ou dum hipobromito alcalino, fornece iodofórmio, que se pode identificar como se indicou precedentemente.

*Caso do iodo ionizado complexo, Ião iódico IO<sup>-</sup> (iodatos, ácido iódico).*

Este Ião é muito notavel pela sua facilidade de redução. Em meio ácido, esta redução chega ao ponto de pôr em liberdade o iodo (acção de hidrogénio nascente obtido pelo zinco e ácido sulfúrico ou clorídrico, acção do ácido sulfúrico, do anidrido sulfuroso, dos sulfitos). Os redutores sulfurados ou sulfitados não devem ser em excesso, senão o iodo ioniza-se.

Obtem-se por exemplo:



Com o ácido arsenioso como redutor e em meio nítrico, o iodo é igualmente libertado.

Opera-se com vantagem, como se segue, segundo as indicações do químico belga *Jorissen*: A um volume de solução iódica junta-se  $\frac{1}{2}$  volume de ácido azotico e  $\frac{1}{40}$  a  $\frac{1}{30}$  do volume total de arsenito de sódio.

O iodo é libertado, e pode corar de violeta o clorofórmio

que se agitou com o liquido. *Jorissen* applicou esta técnica á investigação dos iodatos nos nitratos do Chile.

Liga-se a esta categoria de reacções por redução em meio ácido a reacção de *Jorissen* de que damos uma técnica modificada; a 8 ou 10<sup>cc</sup> de solução iódica juntam-se 1<sup>cc</sup> de clorofórmio e algumas gotas duma solução a 1.0/0 de cloridrato de morfina, e agita-se ainda: o clorofórmio deve corar de violeta.

Esta ultima reacção pode ser empregada na investigação do iodo livre ou ionizado. Para isso, a sua solução será adicionada de algumas gotas de bromo e duma solução aquosa, saturada a frio, de clorato de potássio. Faz-se ferver até descorar. Forma-se o ião  $IO^3$  que se pode descobrir pelo cloridrato ou sulfato de morfina.

Com algumas gotas de bromo e 30<sup>cc</sup> de clorato de potássio saturado a frio, podem-se caracterizar vestígios de iodo no bromo do comércio.

Em meio alcalino a redução do ião  $IO^3$  dá iodo ião. Assim adicionando um iodato ou ácido iódico dum excesso de amonia, de nitrato de prata e duma lâmina de zinco, fórma-se muito rapidamente ao nivel do metal uma turvação branca que invade em pouco tempo a massa líquida, e que é formada de iodeto de prata (*Denigès*). Emfim o ião iódico, tratado pelo sulfato ferroso, precipita iodato ferroso, branco, soluvel num excesso de reagente.

Centro de Documentação Farmacéutica  
da Ordem dos Farmacêuticos

## Revista das Revistas

## QUÍMICA FARMACEUTICA

## Ensaio de medicamentos

**Cloreto de amonio**  $\text{ClNH}_4 = 53.5$

**Caracterisação.**—Aquecido com cal liberta amoniaco que se reconhece pelo cheiro e azula o papel vermelho de tornezol. Dá (o soluto aquoso) um pp. vermelho escuro com o reagente de Nessler.

**Ensaio.**

Deve ser completamente volatil.

**Saes de aluminio.**—Dissolver o cloreto de amonio em agua destilada e precipitar o aluminio pela amonia.

**Saes de calcio.**—Juntar ao soluto donde se separou a alumina, oxalato de amonio. Pode-se pesquisar directamente acidulando o soluto pelo acido acetico e precipitando o calcio pelo oxalato de amonio.

**Ferro.**—Oxidar pelo acido nitrico e juntar sulfocianeto de potassio ou de amonio.

**Metaes.**—Acidular levemente pelo ClH e precipitar pelo  $\text{SH}^2$ .

**Cloretos de sodio ou potassio.**—Pesquisar pelo nitrato de prata. O cloreto de amonio não precipita pelo nitrato de prata.

**Productos empireumaticos.**—Evaporar um soluto de cloreto de amonio. O residuo deve ser branco, se for corado indica-nos a presença de productos empireumaticos.

**Sulfatos.**—Acidular pelo ClH e precipitar pelo cloreto de bario.

**Sulfocianeto de amonio ou de potassio.**—Adicionar um soluto muito diluido de cloreto ferrico.

Cloreto de calcio.  $\text{Cl}^2\text{Ca}$ ,  $60\text{H}^2 = 210$ .

Dá as reacções do ácido cloridrico e a dos saes de calcio.

*Ensaio.*

É soluvel em 2 partes de agua, não devendo deixar residuo. O soluto deve ser neutro e não turvar pela adição de alcool (sulfato de calcio).

*Ferro.*—Oxidar o ferro pela adição de 2 gotas de acido nitrico e pesquisá-lo pelo sulfocianeto.

*Alumina.*—Precipitar pela amonia o ferro e o aluminio; tratar o precipitado pela OHK que dissolve o hidrato de aluminio que reprecita-se pela adição de cloreto de amonio.

*Saes de bario.*—Pesquisar pela agua de gesso, pelo soluto de sulfato de estroncio ou ainda pelo cromato de estroncio.

*Saes de magnésio.*—Precipitar primeiro o calcio pelo oxalato de amonio e amonia e depois pesquisar os saes de magnésio pelo fosfato de amonio ou de sodio.

*Saes alcalinos.*—Precipitar o calcio, filtrar, evaporar e calcinar levemente e procurar se houver residuo, o potassio pelo cloreto de platina e o sodio pelo piroantimoniato acido de potassio.

*Sulfatos.*—Acidular pelo CIH e precipitar pelo cloreto de bario.

*Arsenio, Chumbo e Cobre.*—Precipitar pelo  $\text{SH}^2$ , tratar depois pela amonia que dissolve o sulfureto de arsenico que se oxida, etc., etc., e se pesquisa no aparelho de Marsh. Separar depois o cobre do chumbo.

*Saes amoniacaes.*—Aquecer com OHK ou pesquisar pelo reagente de Nessler.

*Dosagens.*

Pode-se dosear o *cloro* pelos processos já indicados e mais o *calcio* precipitando no estado de oxalato, separando-o por filtração e doseando-o ponderal ou volumetricamente.

*Cloreto de calcio fundido.*

Fazem-se as mesmas pesquisas que se fazem para o cristallizado e as mesmas dosagens mais a da humidade.

### Cloreto férrico. $\text{Cl}^3\text{Fe}$ .

A. F. P. indica-nos o cloreto férrico anidro e o cristalizado com 5  $\text{OH}^2$  mandando empregar quando não houver indicação especial o anidro.

#### Soluto de per-cloreto de ferro.

O soluto empregado pela F. P. tem uma densidade igual a 1,26 contendo portanto 26  $\frac{0}{100}$  de  $\text{Cl}^3\text{Fe}$  anidro ou seja 8,95 de ferro.

Tem reacção acida ao tornesol.

Dá as reacções dos cloretos e as do ferro ao maximo; precipita pela amonia, com o ferrocianeto dá precipitado azul, com o sulfocianeto dá coloração vermelha sanguinea.

Tratado pelo  $\text{SH}^2$  dá precipitado de enxofre e o liquido depois de filtrado dá as reacções dos saes ferrosos.

#### Ensaio.

1.º *Acido cloridrico livre.*—Reconhece-se pela adição de lima-lha de ferro; ha desenvolvimento de hydrogenio no caso de existir acido livre.

2.º Aquecer num tubo de ensaio 3 a 4 gotas de soluto de  $\text{Cl}^3\text{Fe} + 10$  c. c dum sol.  $\frac{\text{N}}{10}$  de hipossulfito de sodio; ferver. Deve-se obter um sol incolor, tendo em suspensão alguns flocos de hidrato ferrico.

*Cloro.*—Verificar se liberta bromo dum brometo em presença do sulfureto de carbono.

*Saes ferrosos.*—Pelo ferricianeto de potassio.

*Cobre.*—Precipitar o ferro pela amonia em excesso e filtrar; o liquido filtrado fica azul se contem cobre. O soluto se for incolor não deve deixar residuo quando calcinado levemente.

*Calcio, zinco e magnésio.*—Se deixar residuo no ensaio anterior pesquisa-se o calcio, zinco e magnésio. O calcio pelo oxalato, o zinco pelo sulfurero de amonio e o magnésio pelo fosfato.

*Sulfatos.*—Ao soluto amoniacal depois de ter precipitado



o hidrato de ferro, juntar acido cloridrico e precipitar pelo cloreto de bario.

**Nitratos.**—Evaporar o soluto amoniacal donde se separou o hidrato de ferro e calcinar o residuo para libertar os saes amoniacaes. Tratar depois o residuo pela agua e pesquisar os azotatos ou pela brucina, sulfato de difenilamina ou por qualquer outro reagente.

**Arsenico.**—Tratar o  $\text{Cl}^3\text{Fe}$  pelo  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , aquecer para libertar o  $\text{ClH}$  e pesquisar no aparelho de Marsh.

É talvez melhor seguir o seguinte processo:

Reduzir a quente o cloreto ferrico a cloreto ferroso por um soluto concentrado de hipofosfito de sodio e fazer passar uma corrente de  $\text{SH}^2$ . Precipita o arsenio e outros metaes taes como o cobre se o houver. Seguir a marcha conhecida.

**Oxicloreto ferrico.**—Não deve turvar pela adiçao de 4 volumes de alcool a 90 c.

**Hidrato de ferro cloidal.**—Não deve turvar pela adiçao dum soluto de cloreto de sodio.

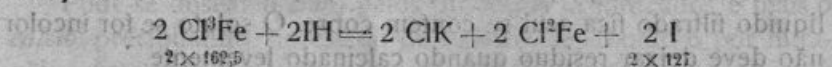
**Saes amoniacaes.**—Aquecido com um excesso de  $\text{OHN}$  ou  $\text{OHK}$  não deve libertar amoniaco que se reconhece facilmente.

**Dosagens.**—O soluto pode ter agua a mais e ter sido feito com agua comum; se tiver sido feito com agua comum tem os saes da agua, *calcio, magnesio e sulfatos.*

É necessario pois determinar a densidade ou pela *balança* ou pelo *picnometro.*

### Dosagem do $\text{Cl}^3\text{Fe}$ .

O metodo foi indicado por Morh baseando-se nas seguintes reacções:



Como esta reacção e reversivel é necessario para que se dê quantitativamente, ter-se sempre *um grande excesso de iodeto.*

Pesar 8 a 10 gr. de soluto de percloro de ferro num frasco de taras, deitar para um balão de 100 cc. e completar o volume.

Medir 20 cc. deste soluto, deitar para um frasco de rolha esmerilhada de 300 cc. de capacidade e expulsar o ar pelo  $\text{CO}_2$ . Juntar 5 gr. de iodeto de potássio, tapar o frasco, agitar e abandonar durante uns 20 minutos. Doseiar o iodo posto em liberdade pelo hiposulfito ou pelo anidrido arsenioso em presença do amido. Logo que a coloração azul desapareça, fazer passar uma corrente de  $\text{CO}_2$ , tapar e observar se passados alguns minutos a coloração azul reaparece. Se ela reaparece descorar pela adição duma nova quantidade de hiposulfito, tapar o frasco e verificar novamente se a coloração reaparece. Se dêr esse caso é porque o iodeto de potássio não é em excesso. Repetir a dosagem empregando mais 1 a 2 gr. de IK.

Sabendo a quantidade de iodo é facil calcular a quantidade de  $\text{Cl}^3\text{Fe}$  ou de Fe.

Pode-se dosear tambem o ferro pelo *permanganato de potássio*.

Precipitar o ferro do cloreto pela amonia, filtrar e lavar o hidrato ferrico com agua quente. No mesmo filtro dissolver com  $\text{SO}^4\text{H}^2$  diluido na ocasião (o soluto fica quente) e lavar depois o filtro com agua quente; juntar 5 a 6 gr. de zinco para reduzir o sal ferrico a ferroso e dosear pelo permanganato titulado.

**Bi-cloreto de mercurio.**  $\text{Cl}^2\text{Hg} = 271.6$

Dá as reacções ou saes de mercurio ao maximo e as reacções dos cloretos.

**Ensaio.**— Deve ser volátil, soluvel na agua e em 5 partes de eter; se for soluvel em 5 partes de eter exclue-se a presença dos calomelanos, cloreto de amonio e sulfato de bario que são insolúveis.

**Calomelanos.**— Tratar o sublimado suspeito pelo eter nas proporções de 1:5. Os calomelanos provem do emprego do sulfato mercurico na preparação do sublimado, quando o sulfato não está completamente ao maximo. Por isso na preparação deve-se misturar o  $\text{ClNa}$ ,  $\text{SO}^4\text{Hg}$  e um pouco de bi-óxido de manganes.

*Saes alcalinos.*—Precipitar todo o mercurio pelo  $\text{SH}^2$ ; filtrar e evaporar o soluto; este não deve deixar residuo.

$\text{As}^2\text{O}^3$ .—Tratar pela amonia o precipitado obtido pelo  $\text{SH}^2$  que dissolve o  $\text{S}^2\text{As}^3$  e reprecipitar pelo  $\text{ClH}$ .

$\text{SO}^1\text{K}^2$ .—Verificar se precipita pelo  $\text{Cl}^2\text{Ba}$  ou pelo cloreto de platina.

**Calomelanos pelo vapor.**

**Cloreto mercurioso.**  $\text{Cl}^2\text{Hg}^2$ —471.

É quasi insolúvel na agua e completamente insolúvel no alcohol e no eter. Cora-se lentamente de cinzento sob a influencia da luz e dos alcalis; o  $\text{SH}^2$  e os sulfuretos alcalinos coram-no de negro.

O cloro transforma-o rapidamente em bi-cloreto. O acido nitrico a quente transforma-o em cloreto e azotato mercurico.

*Substancias fixas.*—(Saes de Ca, Ba ou  $\text{ClNa}$ ). O calomelanos deve ser completamente volátil.

*Bi-cloreto de mercurio.*—Agitar durante algum tempo o calomelanos com eter; filtrar e evaporar o eter, tratar o residuo por agua e pesquisa-se o  $\text{Cl}^2\text{Hg}$  pelo  $\text{SH}^2$ . Não deve dar coloração escura.

*Mercurio doce.*—(calomelanos por precipitação). Em geral o mercurio doce contem acido nitrico. Pesquisaz pois o acido nitrico por qualquer dos reagentes sendo o melhor o sulfato de difenilamina.

Os calomelanos podem ser falsificados com *carbonato de chumbo, carbonato de calcio, fosfato de calcio, sulfatos de calcio e de bario.*

Num cadinho deitar o calomelanos suspeito e aquecer fortemente; o calomelanos volatilisa-se e trata-se o residuo pelo acido nitrico; se se produz efervescencia são *carbonatos*, dilue-se em agua e pesquisa-se o *chumbo* pelo iodeto de potassio.

*Calcio* pelo oxalato de amonio.  $(\text{PO}^1)^2\text{Ca}^2$ —pela amonia precipitado gelatinoso ou então pelo molibdato de amonia.

Se ficar residuo insolúvel no acido nitrico este pode ser de *sulfato de calcio* ou de *bario*.

### Cloreto de magnésio.

O cloreto de magnésio, começa a usar-se em substituição do cloreto de sódio na preparação de soros destinados a lavagem de feridas.

O cloreto de magnésio pode conter excesso de *agua, ferro, aluminio, calcio, amoniaco, metaes alcalinos* (potássio e sódio), *sulfatos e fosfatos.*

Os metodos de analise já foram publicados no nosso jornal da abril a junho de 1916.

### Cal clorada.

É como sabemos uma mistura hipoclorito, cloreto, hidrato de calcio, saes de ferro e de aluminio etc. etc. tendo por isso composição muito variavel e sendo hoje largamente empregada para a preparação do soluto de hipoclorito de sódio usado em cirurgia é necessario fazer a dosagem do cloro, existente no estado de hipoclorito.

#### *Dosagem do cloro activo.*

Pesar 10 gramas de cal clorada, deitar num almofariz e fazer pasta com uma pequena quantidade de agua destilada, adicionar mais agua e passar para um balão graduado de litro; lavar bem o almofariz e deitar mais agua destilada até se obter uns 750 c. c.; deixar em maceração durante uma hora agitando de vez em quando. Completar o volume, agitar e filtrar. Medir 10% de soluto  $\frac{n}{10}$  de soluto de anidrido arsenioso (soluto alcalino), deitar num copo ajuntar 10 c. c. de soluto de iodeto de potássio e cosimento de amido. Deitar numa burete o macerado de cal clorada, deixando-o cair gota a gota no soluto de anidrido arsenioso até coloração azul.

Dividindo 355 pelo numero de c. c. de macerado de cal clorada gastos, obtemos o peso de cloro existente em 100 gramas de cal clorada ou seja o numero de graus ingleses:

Se dividir-mos 375,5 obtemos o peso de hipoclorito de calcio  $(Cl O)^2 Ca \%$ .

M. *Chevrier* para os seus estudos sobre a preparação do soluto de hipoclorito de sódio fez a determinação do hidrato de cal-

cio que se dissolve durante a maceração, do cloreto de calcio e do hipoclorito.

*Dosagem do (OH)<sup>2</sup>Ca*

Decompõe o hipoclorito pela agua oxigenada



previamente neutralizada e determina a cal empregando um soluto  $\frac{N}{100}$  de acido sulfurico.

Faz a maceração, durante 2 horas, de cal clorada a 10<sup>o</sup> agitando de vez em quando.

Filtra e num copo deita 10 c. c. de macerado, 10 c. c. de agua oxigenada neutralizada, 200 c. c. de agua destilada e 3 a 4 gotas de soluto de fenol ftaleina. Faz cair gota a gota um soluto  $\frac{n}{100}$  de  $\text{SO}^4\text{H}^2$

$$1 \text{ c. c. } \langle \rangle 0,00037 \text{ de } (\text{OH})^2\text{Ca}$$

e  $n^{\text{cc}} \times 0,37 =$  a quantidade existente em 100 gramas

*Dosagem do (ClO)<sup>2</sup>Ca*—O autor não emprega o metodo já indicado mas sim liberta o iodo dum iodeto e doseia-o com um soluto  $\frac{n}{100}$  de hipossulfito.

Num copo deita 10 c. c. do macerado de cal clorada, 15 a 20 c. c. de soluto de iodeto de potassio a 5 % e 1 c. c. de acido acetico ou cloridrico. Doseia o iodo pelo hipo-sulfito  $\frac{n}{100}$

$$1 \text{ c. c. } \langle \rangle 0,003575 \text{ de } (\text{ClO})^2\text{Ca}$$

$$n^{\text{cc}} \times 3,575 = (\text{ClO})^2\text{Ca } \%$$

*Dosagem de Cl<sup>2</sup>Ca.*

Transforma o hipoclorito em cloreto de calcio pela agua oxigenada doseia os cloretos totaes (da agua oxigenada, do cloreto de calcio e do hipoclorito que foi transformado em cloreto).

1.<sup>o</sup> num copo deita 10 c. c. de agua oxigenada, 200 c. c. de agua destilada e 3 a 4 gotas de soluto concentrado de cromato de potassio. Doseia os cloretos pelo nitrato de prata  $\frac{n}{100}$

$$1 \text{ c. c. } \langle \rangle 0,0055 \text{ de } \text{Cl}^2\text{Ca}$$



Seja  $n'$  o numero de c. c. gastos.

2.º Num outro copo deita 10 c. c. do macerado de cal clorada e 10 c. c. de agua oxigenada, 200 c. c. de agua destilada, e 3 a 4 gotas de soluto de cromato de potassio; doseia os cloretos pelo soluto  $\frac{n}{10}$  de nitrato de prata.

Seja  $n$  o numero de c. c. gastos.

$(n - n') \times 5,55$  é a quantidade de cloretos correspondente ao cloreto e hipoclorito de calcio

Seja  $h$  o numero que indica a proporção de hipoclorito contido na cal clorada e  $x$  a quantidade equivalente % de cloreto de calcio correspondente ao hipoclorito

$$\frac{x}{h} = \frac{111}{143} \quad x = 0,776 h$$

A quantidade %  $\text{Cl}^2\text{Ca}$  anidro existente na cal clorada será dada pela equação

$$(n - n') \times 5,55 - 0,776 h$$

**Bromo.**

*Pode conter*

**Cloro e iodo** — Tratar pela agua de barita. No caso do bromo ser puro obtemos somente brometo de bario e se contiver cloro e iodo obtemos portanto alem do brometo de bario, cloreto e iodeto de bario. Evaporar e calcinar. Tratar o residuo pelo alcool absoluto que não dissolve o  $\text{Cl}^2\text{Ba}$ . Tratar o residuo pela agua e fazer as reacções dos saes de **Bario** e dos **Cloretos**.

**Iodo** Evaporar o soluto alcoolico, tratar pela agua e deitar para um balão, adicionar  $\text{Cl}^3\text{Fe}$  e ferver. Os vapores azulam o papel amidonado.

**Brometo de potassio**  $\text{Br K} \equiv 119$

O brometo de potassio puro contem 67,23 % de bromo e 32,77 de potassio. O sal comercial deve conter pelo menos 98 % de brometo de potassio.

### Caracterisação

Misturar num tubo de ensaio uma pequena quantidade de brometo com bi-óxido de manganéz,  $\text{SO}^1\text{H}^2$  concentrado e aquecer ligeiramente; desprendem-se vapores de bromo, vermelho de cheiro irritante, característico.

O soluto de brometo adicionado de agua de cloro liberta bromo que se dissolve no cloroformio ou no sulfureto de carbono dando a estes dissolventes coloração alaranjada.

Dá também as reacções dos sais de potassio.

**Ensaio — BROMATOS** — É devido á má purificação. Juntar ao soluto de brometo algumas gotas de acido sulfurico diluido; separar o bromo pelos seus dissolventes. Pode-se empregar também o *acido acetico* ou o *Cl H*.

**Saes de sodio** — Pelo antimoniato de potassio (ver iodeto de potassio).

**Lítio, amonio, calcio, magnesio, ferro, zinco, cloretos, carbonatos e sulfatos.** Como para o iodeto de potassio.

**Azotatos** — Para pesquisar os azotatos emprega-se as reacções n.º 2 do iodeto de K. ou então pode-se também pesquisar pela antipirina.

Misturar a um soluto de antipirina a 5 % de soluto de brometo a ensaiar e juntar de forma a não se misturar um pouco de  $\text{SO}^1\text{H}^2$  concentrado. Na superficie de separação ha formação de um anel vermelho intenso no caso de existirem azotatos. (É bom verificar se o  $\text{SO}^1\text{H}^2$  também contem nitratos).

**Cobre** — O soluto de brometo tratado pelo  $\text{SH}^2$  dá coloração ou pp. negro que se caracteriza.

2.º juntando amonia ao soluto de brometo ele cora-se de azul.

**Iodetos** — 1.º Misturar num tubo de ensaio o soluto de brometo a ensaiar com egual volume de soluto de percloroeto de ferro, suspender na parte superior do tubo uma tira de papel de filtro impregnada de cosimento de amido e aquecer á ebulição. O iodo posto em liberdade cora de azul o papel.

2.º Pode-se também empregar a agua oxigenada e  $\text{SO}^1\text{H}^2$ , o acido nitrico nitroso, e o cloreto de paladio que só precepita os iodetos.

3.º — A pesquisa do iodeto com a agua de cloro é infiel, sendo necessario não empregar um excesso pois que oxidará o iodo

dando ácido iodico que não tem acção sobre o amido nem cora os dissolventes.

**Silicato de potássio**—Pode provir da pôtassa empregada na preparação do brometo (os iodetos de sodio e potássio também podem conter).

Dissolver o  $\text{Br K}$  em agua, juntar  $\text{ClH}$  e evaporar á secura. Tratar novamente o residuo pela agua e  $\text{ClH}$  e evaporar novamente á secura para insolubilizar a silica. Dissolver em agua acidujada pelo  $\text{ClH}$  que deixa como residuo a silica que se caracteriza. Deitar o residuo para uma tampa dum cadinho de platina e algumas gotas de ácido fluoridrico aquecer a banho maria. A silica é toda volatilizada no estado de fluoreto de silicio.

**Dosagens**

**Alcalinidade**—Empregar o mesmo processo que se emprega na dosagem da alcalinidade do iodeto de potássio.

**Dosagem do bromo**

A dosagem deve ser feita depois de se ter pesquisado as bases leves porque no brometo como no iodeto de potássio pode-se dar o mesmo caso da presença de misturas que contenham precisamente a mesma quantidade de bromo que deve ter o brometo puro.

Não havendo cloretos e iodeto pode-se fazer a dosagem do bromo com um soluto  $\frac{n}{10}$  de nitrato de prata em presença do cromato de potássio como indicador. (Processo de Morh).

Pode-se também empregar um excesso do soluto titulado de  $\text{NO}^3 \text{Ag}$  e dosear esse excesso pelo sulficianeto em presença dum sal ferrico como indicador. (processo de Volhard).

Para dosagem rigorosa emprega-se o metodo ponderavel operando da mesma forma que se opera para os iodetos.

Para estas dosagens faz-se um soluto de brometo a 1% e doseia-se em 10 c. c. Faz-se me duplicado.

2.º Quando o brometo contiver *cloretos* e *iodetos* emprega-se o seguinte processo.

Eliminar o iodeto, libertar o bromo e proceder á distilação.

Pesar 0<sup>gr</sup>,6 de brometo de potássio e deitar num pequeno balão (100 ou 200 c c.), dissolver em 30 c. c. d'agua, adicionar 2 a 3 c. c. de percloreto de ferro (soluto) e ferver, mantendo-o em ebulição até que se não libertem mais vapores violeta.

Deixar arrefecer e juntar 3 a 4 gr. de bi-óxido de chumbo e um excesso de ácido acético.

Adaptar ao balão uma rolha de borracha atravessada por 2 tubos, um recto que vai até ao fundo e outro dobrado 2 vezes em angulo recto mergulhando um dos ramos num balão contendo 20 c. c. de amónia. O tubo recto vai até ao fundo, tendo por fim impedir a absorpção pelo arrefecimento do balão evitando assim a inutilisação do ensaio e do proprio balão. Aquecer o balão; o bromo distila combinando-se com a amónia dando brometo de amónio. Logo que já não existem mais vapores amarelos, desmonta-se o aparelho, lavando-se o tubo dobrado em angulo recto com um pouco de agua amoniacal, neutralisar pelo ácido acético e completar o volume de 100 c. c. (se acaso se juntar ácido acético a mais, junta-se um pouco de magnesia calcinada). Agitar medir 20 c. c. adicionar algum c. c. de soluto de cromato de potassio e dosejar pelo soluto  $\frac{n}{10}$  de azotato de prata.

Cada decimo de c. c. do soluto  $\frac{n}{10}$  de  $\text{No}^{\text{Ag}}$  corresponde (nas condições em que foi feito a dosagem) a 1 % de brometo de potassio.

Empregaram-se por exemplo 9,7 c. c. do soluto; o brometo contem 97 % de brometo de potassio.

Brometo de sodio  $\text{Br Na} = 103$

**Caracterisação** — Dá as reacções dos brometos e dos sais de sodio.

O brometo de sodio of. é o brometo anidro devendo conter portanto 22,33 % de sodio e 77,67 % de bromo. O brometo de sodio deve conter o minimo de 98 % de sal puro.

**Dosagens** — as mesmas empregadas para a dosagem do brometo de potassio e mais a da agua.

**Agua** — opera-se como para a dosagem da agua no iodeto.

**Saes de potassio** — pesquisam-se com o cloreto de platina.

Brometo de amonio —  $\text{Br NH}^1 = 98$

**Caracterisação** — Dá as reacções dos sais de amonio e dos brometos.





Pesar 10 gramas de iodo, deitar em 100 c. c. de agua e juntar pouco a pouco zinco em pó de forma a transformar todo o iodo em iodeto de zinco. É necessario haver cuidado para que a temperatura da mistura se não eleve muito.

Filtrar o soluto e juntar ao filtratum 7 gramas de nitrato de sodio dissolvido em agua destilada e acidificar pelo acido sulfurico diluido; o iodo é posto em liberdade precipitando quasi todo. Filtrar e lavar com agua destilada. Tratar o liquido por benzina para lhe extrair o iodo dissolvido. Separar a benzina e precipitar no liquido aquoso o cloro e o bromo pelo nitrato de prata em presença do acido nitrico. Filtrar e lavar o precipitado com agua.

Temos assim no filtro uma mistura de cloreto e brometo de prata. Separam-se lavando o pp. com um soluto de 2 gramas de nitrato de prata, 10 c. c. de amonia (d = 0,88) e 90 c. c. de agua destilada. O brometo de prata fica no filtro e o cloreto reprecipita-se com acido nitrico no soluto amoniacal.

Pesar e calcular a quantidade de cloro e bromo.

**Dosagem de iodo.**— Pesar num frasco de taras 0,2 a 0,53 de iodo (pesagem exacta) e um gr. ou 1,5 de iodeto de potassio; dissolver tudo em 20 c. c. de agua destilada e doseiar por um um soluto titulado de hiposulfito de sodio.

O iodo deve conter pelo menos 99,50%.

Este metodo de dosagem não é exacto se o iodo contiver cloreto de iodo. Segue-se este metodo logo que o iodo não contenha cloreto; no caso de conter, dissolve-se o iodo num soluto de iodeto de potassio mas sim no cloroformio e doseia-se tambem com um soluto titulado de hiposulfito; de cada vez que se adicionar o hiposulfito fecha-se o frasco e agita-se. O final da reacção é facil de observar sem o amido. Emprega-se 15 a 20 c. c. de cloroformio.

O erro que se dá é devido á acção do cloreto de iodo sobre o iodeto de potassio.

Acontece que se o iodo contiver 0,22% de cloreto de iodo, procedendo á dosagem do iodo dissolvido no IK, nós encontramos um iodo com 100,64% e se contiver 1,1% encontramos um iodo com 102,87%.

**Iodeto de potássio.** = 166

O iodeto de potássio puro deve conter 76,51% de iodo e 23,49 de potássio. O sal oficial deve conter pelo menos 98% de IK. (*Codex*).

Logo que iodeto de potássio é puro a *reação é neutra* mas em geral tem reação *alcalina*.

Dá as reações dos saes de potássio e dos iodetos.

O iodeto de potássio pode conter como impurezas: umas provenientes de má purificação e outras adicionadas fraudulentamente.

O iodeto de potássio deve ser completamente solúvel na água e no álcool. Se deixar residuo no álcool este é constituído por *iodato*.

*Cloreto* — (adicionado como falsificação ou então impureza do iodo com que foi preparado):

1.º — A um soluto de iodeto juntar um excesso de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  que precipita o iodeto, brometo e cloreto.

Tratar o precipitado pela amónia que dissolve o  $\text{ClAg}$  e  $\text{BrAg}$ . Reprecipitar depois o  $\text{ClAg}$  e  $\text{BrAg}$  do soluto amoniacal pela adição de ácido nítrico ou então evaporar o soluto amoniacal que não deve deixar residuo.

2.º — Pode-se pesquisar pela formação da cloridrina-cromica.

Para isso é preciso eliminar primeiro o iodo que se pode fazer fervendo com um soluto de sulfato ferrico ou melhor operando da seguinte forma: misturar o IK com umas 5 a 6 vezes o seu peso de bi-cromato de potássio e aquecer a mistura numa capsula de porcelana até que o iodo se tenha desprendido; deixar arrefecer, passar o residuo para um tubo de ensaio, juntar ácido sulfurico concentrado, tapar com uma rolha munida de um tubo abductor e aquecer, tendo previamente mergulhado a extremidade do tubo num soluto de  $\text{OHK}$ ,  $\text{OHNa}$  ou amónia. Se o iodeto contiver cloretos o soluto ficará amarelo e poder-se-ha caracterisar o cromato formado, juntando ao soluto um excesso de ácido acetico e algumas gotas de soluto de acetato de chumbo; obter-se-ha um precipitado amarelo de cromato de chumbo.

*Brometos* — (como falsificação ou impureza):

1.º — Transformar o iodeto em iodeto cuproso juntando ao

soluto, sulfato de cobre e fazendo passar uma corrente de  $\text{SO}^2$ . Filtrar para separar o iodeto cuproso precipitado e ferver o soluto para expulsar o excesso de  $\text{SO}^2$ . Pesquisizar o bromo pela agua de cloro em presença do sulfureto de carbono.

2.<sup>o</sup> — Ferver numa capsula de porcelana um pouco de soluto de IK com um soluto diluido de percloroeto de ferro até ao desaparecimento de todo o iodo e pesquisizar depois o bromo pela agua de cloro em presença do sulfureto de carbono.

*Carbonato de potassio* — (adicionado ao iodeto com o fim de facilitar a conservação e obter cristalização mais facil. O Codex admite 2<sup>o</sup>/<sub>o</sub>):

1.<sup>o</sup> — O iodeto tem reacção alcalina;

2.<sup>o</sup> — Não é completamente soluvel no alcool deixando-o como residuo. Este residuo dá efervescencia com os acidos;

3.<sup>o</sup> — O iodo dissolve-se sem corar o iodeto;

4.<sup>o</sup> — O  $\text{Cl}^2\text{Ba}$  pp. em branco soluvel nos acidos;

5.<sup>o</sup> — Tambem pp. pela agua de cal.

*Iodatos* — (a mais importante das pesquisas a fazer). — Defeito de preparação ou antes, má purificação.

Dissolver 2 gramas de iodeto de potassio em 25 c. c. de agua, adicionar cosimento de amido e algumas gotas de acido sulfurico diluido a 1<sup>o</sup>/<sub>oo</sub>. O aparecimento da coloração azul indicará a presença de iodatos.

A pesquisa do iodato no iodeto empregando o acido cloridrico ou acido sulfurico é infiel.

A presença de *Cobre* e *Ferro* nos acidos ou no iodeto faz com que se liberte o iodo dos iodetos isentos de iodato.

Empregar portanto o acido acetico ou o acido tartarico ou então talvez melhor o tartarato acido de sodio.

2.<sup>o</sup> — Tratando o iodeto pelo alcool fica como residuo o iodato que se verifica pelas as suas reacções.

3.<sup>o</sup> — Dissolver o iodeto em agua e adicionar soluto de  $\text{SO}^2$  (com precaução) em presença do amido.

*Sulfatos* — pelo  $\text{Cl}^2\text{Ba}$  em preseça de  $\text{ClH}$ . (Contem sulfato de potassio quando preparado pelo processo de Dorvault).

*Azotados de potassio e de sodio* — (quando o iodeto é extraído das nitreiras):

1.<sup>o</sup> — Precipitar o iodo pela bi-cloreto de mercurio em ex-

cesso e pesquisar no liquido filtrado o acido nítrico ou pela formação do anel de Peligot ou pelo sulfato de difenilamina.

2.º — Dissolver no soluto de iodeto de potassio um pequeno cristal de sulfato ferroso; no fundo do tubo que contem o soluto introduzir acido sulfurico concentrado, com uma pipeta de forma a não misturar os dois liquidos. Na superficie de separação formar-se-ha o azul de Peligot.

*Potassa* — Tem reacção alcalina; o iodo dissolve-se sem corar o soluto. Sendo estas as mesmas formas da pesquisa do carbonato, a potassa distingue-se por ser soluvel no alcool ao contrario do carbonato.

*Saes de calcio* — (preparado pelo processo de Dorvanult  $I^2Ca + SO^4K^2 = SO^4K + ^2IK$ ).

Acidular levemente pelo acido acetico e pesquisar pelo oxalato de amonia.

*Saes de Ferro* — (quando preparado pelo processo de Baup e Caillot  $I^2Fe + CO^3K^2 = CO^3Fe + 2IK$ ).

Pesquisar pelo sulfocianeto.

*Saes de Magnésio* — Ao soluto depois de separado os saes de calcio se os houver, adicionar amonia e fosfato de sodio, friccionando as paredes do tubo com uma vareta de vidro. Se o iodeto contem saes de magnésio formar-se-ha um precipitado branco cristalino de fosfato de amonio magnésiano.

*Saes de Zinco* — (quando preparado pelo processo de Girault  $I^2Zn + CO^3K^2 = CO^3Zn + 2IK$ ).

Pesquisar pelo sulfureto de amonio. Precipita o zinco e o ferro caso haja seguindo depois a marcha para os separar.

*Saes de Lítio* — Alcalinar ligeiramente o soluto, juntar fosfato de sodio e ferver. O lítio precipitará no estado de fosfato de lítio. Pode reconhecer-se tambem pela coloração vermelho-carmezim que comunica á chama dum bico.

*Saes de sodio* — Deitar num vidro de relógio uma pequenaporação do soluto de IK e adicionar soluto de piroantimoniato acido de potassio. Friccionar com uma vareta; o sodio precipita no estado de piroantimoniato acido de sodio, branco, cristalino. A coloração amarela que o sodio dá á chama é sensível de mais. Existe sempre na atmosfera pequenas quantidades de cloreto de sodio.



*Saes amoniacaes* — Tratar o soluto de IK por um soluto de hidrato de potassio ou de sodio e aquecer. Desprender-se-ha amoniaco que se reconhece pelas suas reacções.

*Pesquisa especial do INa* — Tratar o iodeto de potassio por uma mistura de alcool absoluto e eter (p. eg.). Evaporar o liquido. Não deve deixar residuo.

*Silicatos* — veja Cap. brometo de potassio.

*Dosagens* :

*Alcalinidade* — Dissolver um grama de IK em agua e dosear a alcalinidade com um soluto  $\frac{n}{10}$  de  $SO^4H^2$ . Não se deve gastar mais do que 1<sup>cc</sup>,5.

São varios os processos de dosagem do iodo; citaremos os mais rigorosos.

O processo mais rigoroso logo que não existam cloretos nem brometos é o processo ponderal por pesagem no estado de iodeto de prata.

*Processo de Duflos*

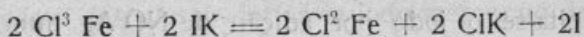
Pesar rigorosamente um grama de IK, (ou então 1<sup>g</sup> a 1<sup>g</sup>,5 tambem rigorosamente pesado) e deitar num balão de 250 c. c. (de fundo redondo se o houver); dissolver em 30 c. c. de agua e adicionar 20 c. c. de percloro de ferro liquido. Adaptar ao balão uma rolha atravessada por um tubo abdutor 2 vezes dobrado em angulo recto, e mergulhar o ramo livre em uma proveta contendo cêrca de 100 c. c. dum soluto de iodeto de potassio a 2<sup>o</sup>/<sub>o</sub> (se o iodeto de potassio fôr alcalino será bom adicionar a este soluto um pouco de acido acetico). Aquecer o balão á ebulição e ferver até que todo o iodo tenha distilado o que se reconhece pelo desaparecimento dos vapores violetas. Antes de apagar a chama tira-se a proveta e depois o tubo abdutor. Lavar o tubo com um pouco de soluto de IK e deixar arrefecer. Doseiar o iodo livre em todo o soluto ou numa parte ali-quota que será melhor.

Para isso passa-se o soluto de iodo contido na proveta para um balão de 200 c. c. Completar o volume e doseiar o iodo em 50 c. c. pelo hiposulfito ou pelo  $As^2O^3$ . Faz-se a dosagem em duplicado.

Um grama de IK deve conter pelo menos 0,74 de iodo (tolerancia de 3<sup>o</sup>/<sub>o</sub> de impurezas).



A reacção que se dá é a seguinte :



*Processo de Fallieres.* — Emprega-se a mesma marcha mas recebem-se os vapores de iodo num volume conhecido de soluto titulado de hiposulfito e um pouco de cloroformio que serve para dissolver o iodo. Quando a destilação é terminada, agita-se o liquido; o hiposulfito reage sobre o iodo e descora o cloroformio. Doseia-se depois o excesso de hiposulfito por um soluto de iodo titulado até o cloroformio se corar levemente de amarelo, ou então, talvez melhor juntar como indicador o amido.



Este metodo tem um inconveniente, a necessidade dum soluto  $\frac{10}{10}$  de iodo, soluto que se altera com facilidade. Podem-se preparar solutos de iodo inalteraveis quando se adicione ao soluto uns 5 % de iodeto alcalino mas isento de alcali.

*Processo de Villiers et Fayolles.* — E' o processo de Duflos e Fallières mas não se emprega a destilação.

Dissolver 1 grama de iodeto em 100 c. c. de  $\text{OH}^2$ . Para um funil de decantação, medem-se 25 c. c. e uns 15 c. c. de soluto de perclorato de ferro isento de cloro. Liberta-se iodo que se extrae por um dissolvente apropriado o sulfureto de carbono ou o cloroformio. Agitar docemente, decantar e separar o dissolvente. (O tratamento faz-se até o dissolvente se não corar). Doseiar o iodo com um soluto titulado de hiposulfito.

Pode-se substituir o per-clorato de ferro por um soluto de nítrito de sódio e acido sulfurico diluido. Quando se emprega este metodo é necessario juntar ao dissolvente antes de se dosear o iodo 20 c. c. dum soluto de bi-carbonato de sodio (5‰ adicionado de 1 c. c. de  $\text{ClH}$ ),

Quando se tratem de dosagens muito rigorosas é necessario estabelecer o titulo do hiposulfito com um soluto de  $\text{IK}$  puro e seco a 170° C.

*Dosagem volumetrica pelo nitrato de prata, metodo de Volhard.*

Precipita-se o iodo por adiçãõ de  $\text{NO}^3\text{Ag}$  num soluto de iodeto; o  $\text{IAg}$  formado retẽ sempre pequenas quantidades de iodeto soluvel ou de nitrato de prata de forma que se nãõ pode fazer a dosagem directamente como para os brometos ou cloretos. Operando segundo o metodo de Volhard os resultados sãõ bons.

Deitar o soluto de iodeto a dosear num frasco de rolha esmerilada, juntar 200-300 c. c. de agua e o soluto de nitrato de prata  $\frac{n}{10}$  tendo o cuidado de agitar fortemente atẽ que o precipitado amarelo vã para o fundo e o liquido que sobrenada fique claro. Se o liquido fica leitoso ẽ porque a precipitaçãõ do iodo nãõ ẽ completa. Juntar mais nitrato de prata e proceder da mesma forma. Juntar depois nitrato de ferro ou alumen de ferro e doseiar o excesso de nitrato de prata pelo sulfocianeto de amonio ou de potassio. ẽ necessario verificar o titulo de sulfocianeto.

Este processo sãõ ẽ exacto quando o iodeto nãõ tem nem brometo nem cloreto.

*Processo ponderal.* — ẽ um processo rigoroso logo que o iodeto nãõ contenha brometos nem cloretos.

Dissolver um grama de  $\text{IK}$  em q. b. de agua para 100 c. c. Medir 50 c. c. que se deitam para um copo, acidular levemente pelo acido nĩtrico, aquecer e precipitar pelo nitrato de prata em excesso. Logo que o liquido que sobrenada esteja claro filtrar. Lavar com agua acidulada pelo acido nĩtrico, secar o filtro e precipitado; separar o precipitado do filtro, calcinar o filtro, juntar depois algumas gotas de  $\text{NO}^3\text{H}$  e de  $\text{ClH}$  evaporar, secar, calcinar e pesar o cloreto de prata que se transforma por cãculo em iodeto.

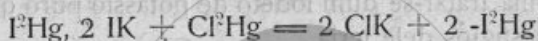
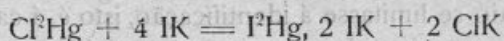
O iodeto de prata separado do filtro ẽ calcinado levemente num outro cadinho. Juntar o peso deste iodeto ao peso do iodeto calculado proveniente da calcinaçãõ do filtro.

Alguns quĩmicos, separam o precipitado do filtro, queimam este e calcinam-no. Juntam o iodeto e calcinam novamente.

Existem outros metodos de dosagem dos iodetos e entre eles citaremos um o de Personne, modificado.

*Processo de Personne modificado.*

Quando se deita um soluto de *bi-cloreto de mercurio* num soluto de *iodeto de potássio* forma-se iodo-mercurato de potássio incolor; quando todo o IK está no estado de sal duplo, um excesso de *bi-cloreto de mercurio* decompõe-o dando um precipitado vermelho de bi-iodeto de mercurio.



Os brometos, cloretos e iodatos não são alterados nas mesmas condições.

Quando se efectua esta reacção o  $\text{I}^2\text{Hg}, 2\text{IK}$  instavel em presença da agua, estavel sómente quando ela contem IK, decompõe-se dando um precipitado de  $\text{I}^2\text{Hg}$  quando ainda existe em soluto muito fraco IK, o qual não entrando na reacção não é contado na analyse.

Para corrigir este erro aumenta-se a quantidade de iodeto a analisar. A teoria mostra que 1g<sup>r</sup>,355 de  $\text{Cl}^2\text{Hg}$  precipita 3,32 de IK. A pratica demonstra que não são exactos os resultados senão quando se empregam 3g<sup>r</sup>,51 de IK; 3g<sup>r</sup>,17 de INa; 3g<sup>r</sup>,07 de iodeto de amonio e 3g<sup>r</sup>,11 de  $\text{I}^2\text{Ca}$ .

*Pratica* — Dissolver 13g<sup>r</sup>,35 de  $\text{Cl}^2\text{Hg}$  puro e seco e 6 grammas de ClNa em q. b. de agua para 1000 c. c.

Fazer um soluto de 1g<sup>r</sup>,75 de IK em 50 c. c. Se o iodeto é puro 50 c. c. do soluto de  $\text{Cl}^2\text{Hg}$  adicionados ao soluto de IK dá um soluto incolor que uma gota de soluto de  $\text{Cl}^2\text{Hg}$  cora de vermelho persistente.

Num copo deitar 10 c. c. do soluto de IK,  $\frac{1}{2}$  c. c. de soluto saturado de  $\text{CO}^3\text{Na}^2$  e deixar cair gota a gota o soluto de  $\text{Cl}^2\text{Hg}$  até á formação dum precipitado persistente. O numero de c. c. empregados indicam-nos a riqueza por cento de sal analysado. Assim gastamos por exemplo 9<sup>o</sup>,7 de soluto de  $\text{Cl}^2\text{Hg}$  o sal contem 97 % de IK puro.

A dosagem do iodo só nos dará indicações seguras, se não

fôr feita em presença de iodetos de metaes leves, porque com estes é facil de *arranjar misturas* que contenham precisamente a quantidade de iodo que o iodeto puro deve fornecer.

Podia dar-se mesmo o caso dum pseudo iodeto de potassio não conter realmente IK algum como poderá verificar-se pela seguinte mistura: iodeto de lítio 134 gramas, nitrato de potassio 32 gramas.

Se o ensaio se limitasse á identificação, isto é, á caracterisação do iodo e do potassio pelas suas reacções, e á dosagem do iodo, concluir-se-hia tratar-se dum iodeto de potassio puro quando nem ao menos vestigios dele teria.

Iodeto de sodio  $\text{INa} = 150$ .

*Caracterisação.* — Dá reacções dos saes de sodio e do iodo.

Aquecendo um pouco de iodeto com um soluto de percloreto de ferro, liberta iodo facilmente reconhecivel pela coloração violeta dos seus vapores, etc., etc.

O iodeto empregado é o sal anidro. Deve conter 15,33% de sodio e 84,67% de iodo, devendo conter pelo menos 98% de iodeto de sodio.

E' um sal deliquescente, muito soluvel na agua, soluvel no alcool (em 3 p.) e em 1 p. de glicerina. Quando é puro apresenta a reacção neutra mas em geral tem reacção alcalina pela razão já apontada para a IK.

E' alteravel ao ar e o anidrido carbonico decompõe-no libertando um pouco de iodo.

O iodeto de sodio pode conter as mesmas impurezas e ser falsificado como o iodeto de potassio.

Cloretos, brometos, iodatos, carbonatos, azotatos e sulfatos de sodio e potassio; ferro, zinco, cobre, saís amoniacaes, lítio magnesio e calcio.

Pesquisam-se da mesma forma que no IK.

Pesquisa-se em logar do sodio o *potassio*.

*Potassio* — Pesquisa-se pelo reagente de Carnot; lançando umas gotas de soluto de iodeto sobre o reagente formar-se-ha

um precipitado amarelo de hipossulfito duplo de bismuto e potássio.

**Dosagem** — Fazem-se as mesmas como para o iodeto de potássio e mais a da *agua*.

**Agua** — Não deve perder de peso quando se deixa estar na estufa a 100° c. até peso constante. (2 a 3 horas operando em pequena quantidade 2 gramas).

**Iodeto de amonio** —  $\text{INH}^4 = 145$

Emprega-se o sal anidro. O iodeto d'amonio é deliquescente e decompõe-se à luz libertando iodo. É solúvel em 1 p. d'agua e em 9 p. de alcool.

Dá as reacções dos iodetos e do amoniaco.

**Ensaio** — Os mesmos que para o iodeto de potássio e sodio havendo saís que se podem deixar de pesquisar logo que *iodeto* seja completamente volátil não deixando portanto residuo.

Fazem-se as mesmas dosagens que se fazem para o IK.

**Iodeto mercurico** —  $\text{I}^2\text{Hg} = 454$

O iodeto mercurico contém 44,05 % de mercurio e 55,95 % de iodo.

É um sal inodoro, vermelho escarlata de densidade = 6,32. Funde a 253 dando um liquido amarelo que se sublima dando cristaes amarelos.

Quasi insolúvel na agua fria, mais solúvel na agua fervente, nos ácidos e corpos gordos. Solúvel no eter e no clorofórmio.

**Ensaio** — Volátil, solúvel no alcool não devendo deixar residuo. Deixando este pode ser de: Hg, SHg e  $\text{I}^2\text{Hg}^2$ . Tratar o residuo pelo ácido nítrico, dissolver em agua o sal formado e fazer as reacções dos saís de mercurio ao *maximo*.

**Sulfato de bario** — Deve deixar residuo pela calcinação o iodeto mercurico que contém sulfato de bario. Desagregar o residuo e pesquisar o *bario* e o *ácido suljurico*.



*Cloretos, brometos, iodetos e cloro-iodetos soluveis.*

O bi-iodeto de mercurio deve ser completamente insolúvel na agua; esta não deve precipitar (devendo sómente turvar) nem pelo sulfídrico nem pelo sulfureto de amonio, nem pelo azotato de prata.

**Potassio** — Pesquisar na agua do tratamento do bi-iodeto. Verificar pelo cloreto de platina.

É falsificado com *sulfato de bario* e oxidos de chumbo (cinabrio e minio).

Pode-se pesquisar o chumbo dissolvendo em ácido nítrico o bi-iodeto e seguir a marcha geral ou então aquecer o bi-iodeto com ácido sulfurico a 1:2. Forma-se sulfato de mercurio solúvel e sulfato de chumbo insolúvel. Segue-se depois a marcha.

**Iodeto mercurioso** —  $I^2Hg^2 = 654$ 

O iodeto mercurioso contém 38,84% de iodo e 61,16% de mercurio.

O iodeto mercurioso é pulverulento amorfo, amarelo esverdeado, sem sabor nem cheiro.

Insolúvel no alcool, agua e eter. Decompõe-se pela luz em mercurio e bi-iodeto. O mesmo desdobramento se dá pelo iodeto de potassio que dissolve o bi-iodeto e deixa como residuo o mercurio.

Deve ser completamente volátil.

**Bi-iodeto mercurio** — (devido a defeito de preparação, má condução de operação, pois que se a lavagem pelo alcool fervente foi completa é claro que não contém  $I^2Hg^2$ .)

Tratar o iodeto mercurioso pelo alcool e verificar se o alcool dissolveu alguma cousa, evaporando-o; tratar o residuo pela agua e pesquisar o mercurio pelo cloreto estanoso, sulfídrico etc.

**Substâncias fixas** — Não deve deixar residuo quando se submete à volatilisação. Deixando residuo indica-nos que foi falsificado com *sulfato de bario* ou *iodeto de chumbo*.

Tratar o residuo por agua quente que dissolve o iodeto de

chumbo e o residuo que ficar desagrega-se e pesquisa-se o *bario* e o acido sulfurico.

### Iodeto de chumbo — $I^2Pb = 461$

Pó amarelo vivo, tornando-se vermelho quando se aquece, fundindo, dando um liquido escuro e tornando-se pelo arrefecimento numa massa.

Solúvel na agua fervente, cristalizando pelo arrefecimento em palhetas micaceas amarelo ouro.

Quasi insolúvel no alcool e solúvel na OHK.

Deve-se dissolver totalmente em agua fervente.

Se deixar residuo este pode ser de *óxido de chumbo* ou de *cromato de chumbo*. Filtrar o liquido ainda quente e precipitar o Pb pelo  $SH^2$ . Filtrar e no liquido pesquisar os:

*Azotatos e acetatos* que proveem geralmente devido à preparação, pois que se prepara por dupla decomposição empregando-se um iodeto alcalino e o azotato ou o acetato de chumbo.

*Azotatos* — Pesquisar pelo *sulfato de difenilamina*, *anel de Peligot* etc.

*Acetatos* — pelo per-cloreto de ferro ou com  $As^2O^3$  formando-se cacodilo.

*Ferro* — Precipitar o Pb. pelo  $SO^4H^2$  ou pelo  $SO^4Na^2$ , filtrar; juntar 1 ou 2 gotas de ácido nítrico para oxidar o ferro e pesquisar ferrocianeto ou sulfocianeto alcalino.

*Sais de bario, calcio ou stroncio* — Ferver o  $I^2Pb$  com cloreto de amonia. Precipitar o Pb. pelo  $SH^2$ ; evaporar o liquido filtrado e calcinar; não deve deixar residuo; se o deixar é porque contém sais de *Ba*, *St* ou *Ca*, No liquido filtrado pesquizam-se esses metais.

*Cromato de chumbo* — Fazer uma pasta com  $I^2Pb$ , cloreto de amonio e agua; deve ficar uma pasta branca (forma-se um composto duplo que é branco), no caso de ficar amarelo é que existe cromato de chumbo.

2.º — Triturar um grama de  $I^2Pb$  com 3 a 4 gr. de potassa e 10 grs. de agua. Se a mistura se descora é porque o iodeto é puro, mas se ela fica amarela é porque contém cromato de chumbo.

**Iodoformio** —  $I^3CH = 394$ 

Deve conter 96,70 % de iodo.

Corpo solido, amarelo, cristalizado em palhetas hexagonaes de cheiro forte e penetrante.

Insolúvel na agua, comunicando-lhe o sabor característico; soluvel no alcool (em 80 partes de alcool a 90° frio e em 10 d'alcool fervente) soluvel em 6 partes de eter. Funde a 119° C. e volatilisa-se.

*Reduz o licor de Fehling.*

O zinco em pó ou o aluminio em pó, em presença do ácido acético, reduzem o iodoformio; põe-se o iodo em liberdade juntando algumas gotas de nitrito de potassio e caracteriza-se o iodo posto em liberdade pelas suas reacções (amido, coloração que dá ao sulfureto de carbono etc).

*Pelo reagente de Lutzgasten.* O reagente prepara-se na ocasião do emprego; dissolver 0<sup>gr</sup>.1 de resorcina em 5 c. c. dalcool a 95° e juntar um pequeno fragmento de sodio.

Juntando 5 gotas deste reagente a um soluto etereo de iodoformio, dá por evaporação, uma coloração vermelho cereja que desaparece pelos ácidos e se regenera pelos alcalis.

A reação para caracterisar mais importante é a potassa em solução alcoolica que a quente transforma o iodoformio em iodeto e formiato; aquecer o iodoformio com soluto alcoolico de potassa; em metade o liquido pesquisar os *iodetos*, juntando nitrito de potassio e acidulando pelo ácido sulfurico diluido; *liberta-se iodo*.

Na outra metade do liquido alcoolico, juntar ácido sulfurico e aquecer moderadamente, passado algum tempo nota-se cheiro a rum devido à formação de formiato de etilo.

*Ensaio.* Determina-se o ponto de fusão.

Deitar num pequeno tubo de ensaio uma porção de iodoformio (1 ou 1<sup>gr</sup>.5), colocar dentro do mesmo tubo o termometro e mergulhar tudo num copo contendo um liquido de ponto de ebulição superior a 130° (azeite, glicerina, ácido sulfurico etc.) e aquecer lentamente até à fusão do iodoformio. Deve fundir a 119° C.

*Sais minerais* — Deve-se volatilisar sem residuo e ser completamente soluvel no eter.

*Ácido picrico* — Triturado com agua não a deve corar; a agua deve depois ser neutra ao fornezol e não deixar residuo por evaporação. Verificar, se deixar residuo, a presença do ácido picrico pelas suas reacções.

O ácido picrico tem poder corante muito grande. Sabor muito amargo. Aquecendo com *cianeto de potassio* em excesso (soluto), obtem-se uma coloração vermelha intensa de isopurpurato de potassio. Com o *sulfureto de amonio*, aquecido, dá coloração vermelha etc., etc.

*Enxofre* — Aquecer 1 gr. de iodoformio com 0 g<sup>r</sup>,5 de lima-lha de ferro mantendo-se o iodoformio em fusão durante alguns minutos; deixar arrefecer; exaurir pelo alcool fervente; tratar o residuo pelo SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> diluido; o hidrogénio libertado não deve enegrecer o acetato de chumbo.

*Substâncias amilaceas* — Aquecer o iodoformio com a agua, deixar arrefecer, filtrar e juntar umas gotas de soluto aquoso de iodo; não deve azular.

*Licopodio* — Fazer o exame microscopico. O iodoformio que contenha, licopodio, substâncias amilaceas e enxofre não é completamente soluvel no eter.

*Dosagem* — Num balão Erlonmeyer de 125 c. c. introduzir 0,5 de iodoformio, 20 c. c. dum soluto de nitrato de prata a 5 % e acidular com algumas gotas de ácido nitrico diluido; aquecer a B. M. fervente, o balão tapado, durante 1 hora.

Passado este tempo juntar mais agua, decantar, lavar, passar para o filtro e pesar o iodeto de prata formado.

$I^3CH + 3NO^3Ag + OH^2 = 3IAg + 3NO^3H + CO$  Multiplicando pêsô de IAg encontrado por  $\frac{131,33}{235} = 0,5588$  obtemos o pêsô de iodoformio contido em 0 g<sup>r</sup>,5.

2.º Aquecer num frasco tapado 0 g<sup>r</sup>,2 de iodoformio com 10 c. c. de potassa alcoolica durante 3 horas.

$I^3CH + 40HK = CHO^3K + 3IK + 20H^2$  Doseiar o iodeto formado seja por pesagem no estado de IAg, seja pelo nitrato de prata  $\frac{N}{10}$  em excesso depois de ter acidulado pelo ácido nitrico e doseando êsse excesso pelo sulfocianeto como para a dosagem do iodo no IK (processo de Volhard).



**Airol.**

O airol é o oxiiodo de bismuto.

É um pó cinzento esverdeado, com cheiro característico e gosto adstringente. Muito pouco solúvel na água, no álcool e no eter; o airol dissolve-se a quente no ácido nítrico diluído, libertando vapores de côr violeta.

O airol não deve conter menos de 20 % de iodo.

*Dosagem* — Aquecer 0 g,5 de airol com 10 c. c. de soda caustica; depois de arrefecido juntar 20 c. c. de ácido nítrico, 20 c. c. de soluto  $\frac{N}{10}$  de  $\text{NO}^3\text{Ag}$  e ferver durante meia hora; deixar arrefecer, juntar 100 c. c. de água algumas gotas soluto de sal ferrico e doseiar o excesso da prata com o soluto  $\frac{N}{10}$  de sulfocianeto. Não se deve empregar mais do 12 c. c. dêste soluto.

Reacções de identidade de alguns medicamentos, por *M. Juan Sanchez (Buenos-Ayres)*.

Novocaina (cloreto de para-amido-benzoildietilamino-etanol).

1.º — *Reacção do nucleo fenolico (por diazotação)*. — A 2 c. c. de soluto de novocaina a 0,2 % juntar 2 gotas de soluto de nitrito de sodio a 1:10 e 3 gotas de acido sulfurico concentrado. Agitar e aquecer para eliminar o acido nitroso. Juntando-se 4 gotas de reagente de Millon obtem-se coloração rosea persistente mesmo em soluto diluído.

2.º — *Reacção do nucleo oxétílico*. — Juntar a 2 c. c. do mesmo soluto de novocaina, 3 gotas de lixivia de soda, aquecer rapidamente e adicionar gota a gota soluto iodo-iodetado até coloração amarela persistente; formação de iodoformico.

3.º — *Reacção da função aldeidica (por oxidação)*. — Num balão de 20 c. c. deitar 5 c. c. do soluto de novocaina, adicionar 10 gotas de acido sulfurico concentrado e 0<sup>gr</sup>,05 de bi-oxido de manganez; ferver e recolher os vapores num tubo de ensaio contendo reagente de Schiff: coloração violeta.

A novocaina dá com a água de bromo precipitado amarelo solúvel a quente.



**Dionina.**

1.º — *Reacção do nucleo oxetilico por transformação em iodoformio.* — Dissolver 0<sup>gr</sup>,02 de dionina em 2 c. c. de agua, adicionar 3 gotas de lixivia de soda; aquecer e juntar gota a gota soluto de iodo iodetado: formação de iodoformio.

2.º — *Reacção do nucleo fenolico.* — Deitar num tubo de ensaio bem seco 0<sup>gr</sup>,01 de dionina e um pouco de acido sulfurico; aquecer a B. M. durante 3 minutos e adicionar algumas gotas de reagente sulfotitanico: coloração violeta.

3.º — *Reacção da função aldeídica.* — Aquecer num tubo de ensaio 0<sup>gr</sup>,05 de dionina dissolvida em 5 c. c. de agua acidulada com 5 gotas de acido sulfurico e adicionar 5 gotas de soluto de pemanganato de potassio a 2%. Aquecer e recolher os vapores num tubo de ensaio contendo 1 a 2 c. c. de agua distilada. Verificar a existencia de aldeído pelos reagentes de Schiff, Nessler e resorcinico.

**Sulfonal, trional e tetronal.**

*Caracterisação da função sulfoetilica.* — Aquecer num tubo de ensaio bem seco a disulfona e bi-oxido de manganez recolhendo os vapores num tubo de ensaio contendo 2 c. c. de agua distilada. Estes vapores devem cheirar a etilmercaptan. Alcalinizar o distilado com 10 gotas de lixivia de soda, aquecer rapidamente e adicionar soluto de iodo iodetado: formação de iodoformio.

O nucleo sulfunado é geralmente caracterizado transformando-o em sulfocianeto por fusão com cianeto de potassio.

Pode-se tambem fundir a disulfona com um pouco de lima-lha de ferro ou sodio e caracterisar o sulfureto obtido.

O sulfonal, trional e tetronal fundem respectivamente a 125,5 — 76º e 85º C. e a solubilidade relativa no eter é para estes 3 compostos de uma parte para 133—15,57 e 9,83 do dissolvente.

**Novo ensaio do cloroformio, por M. Utz.**

A 10 c. c. de cloroformio adicionar pequena quantidade de benzidina e agitar até á completa solução. Se o cloroformio é

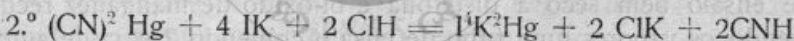
puro o soluto fica limpido; se contem 0<sup>gr</sup>,01 % de oxiclureto de carbono o soluto turva; se contiver quantidade superior a 0,1 % forma-se precipitado branco amarelado. Em presença de cloro o soluto cora-se de rosa e em seguida de azul.

Se o cloroformio contem acido cloridrico o soluto cloroformico tambem se turva.

### Dosagem volumetrica do oxicianeto de mercurio, por *M. Tagliavine*.

Pesar 0<sup>gr</sup>,3 a 0<sup>gr</sup>,4 de sal, dissolver em 50 c. c. de agua, adicionar 1 grama de cloreto de sodio e uma gota de soluto de metilorange a 0,2 % e dosear a alcalinidade com um soluto  $\frac{n}{10}$  de acido cloridrico. Adicionar neste momento 2 gramas de iodeto de potassio (soluto neutro); dosear novamente a alcalinidade com o acido  $\frac{n}{10}$ .

Dos 2 volumes de acido  $\frac{n}{10}$  gastos calcula-se a quantidade de oxicianeto e de cianeto contido.



### Dosagem volumetrica do sulfofenato de zinco, por *Adanti*.

Dissolver 0<sup>gr</sup>,5 de sulfofenato em q. b. de agua para obter 500 c. c. Deitar num frasco de rolha esmerilada 50 c. c. do soluto, 50 c. c. de soluto de brometo de potassio a 0,6 %, 50 c. c. de soluto de bromato de potassio a 0<sup>gr</sup>,1671 % e 5 c. c. de acido sulfurico concentrado. Agitar e deixar o frasco em sitio escuro durante 3 horas a uma temperatura aproximadamente de 25° C. Juntar iodeto de potassio (soluto a 10 % recentemente preparado, e passado uma hora doseiar o iodo livre pelo hiposulfito  $\frac{n}{10}$ . Faz-se um ensaio a branco com as mesmas quantidades de brometo, bromato e acido sulfurico.

A diferença multiplicada por 0,00447 dá-nos a quantidade de sal cristalisado existente em 50 c. c. do soluto.

### Ensaio da aspirina, por *M. Carlos Grau*.

O autor, chefe do laboratorio da Universidade de la Plata, verificou que amostras de aspirina, igualmente puras, podem apresentar aspectos diferentes. A aspirina é soluvel na agua a 0,2 % a 15° C. e a 1 % a 37°; é soluvel em 4,5 parte de alcool, 10 p. de eter e 26 p. de cloroformio. O autor verificou que o ponto de fusão é de 132° C. (o mesmo indicado por M. François 131-132°). Para determinar o ponto de fusão empregou um banho de acido sulfurico cuja temperatura é registada por 2 termometros, um indicando a temperatura do banho ao passo que o outro termometro serve de suporte ao tubo capilar, contendo a aspirina, que se faz aderir por intermedio duma gota de acido deitada na parte superior do pequeno tubo.

O autor admite, assim como M. M. Bonjean e Tsakalotos, que a aspirina quando aquecida durante algum tempo se decompõe sendo o seu ponto de fusão mais baixo; é então necessario aquecer rapidamente até proximo ao seu ponto de fusão.

Como reacções de identidades aconselha a fazer as seguintes reacções:

Adicionar á aspirina 2 gotas de formol e 1 gota de acido sulfurico concentrado; obtem-se coloração vermelha estavel.

Caracterisam-se os dois componentes deitando num Erlemeyer 0<sup>gr</sup>,5 de aspirina e q. b. de lixivia de soda ( $d = 1,33$ ) para dissolver (2 c. c. aproximadamente); juntar 20 c. c. de agua e ferver; depois de frio adicionar mais 20 c. c. de agua e 3 c. c. de acido sulfurico a 1:50, filtrar depois de frio e lavar o filtro com 100 c. c. de agua acidulada com 1 gota de acido sulfurico. O acido salicilico que precipita é caracterizado pela coloração vermelha que dá com o formol e acido sulfurico, pelo percloro de ferro, pela agua de bromo que dá um precipitado amarelo de acido dibromosalicilico e pelo ponto de fusão (156-157° C.).

Quanto ao filtrado, neutralisa-se pelo carbonato de calcio; filtra-se e evapora-se á secura; calcina-se levemente para destruir alguns vestigios de salicilato de calcio e caracteriza-se a presença de acetato, calcinando com anidrido arsenioso (formação de cacodilo).

E<sup>o</sup> importante verificar se a aspirina tem acido salicilico livre.

O autor procede da seguinte forma: num tubo de ensaio deita 0,2 de aspirina e 20 c. c. de agua; agita, filtra e adiciona a 5 c. c. de filtrado 1 gota de soluto de perclorato de ferro a 7 ou 8 % . Não se deve produzir coloração violeta.

A dosagem efectua pelo metodo de Astruc.

Doseia a acidez em presença da fenoltaleina e a frio em 1 grama de aspirina dissovida em 45 c. c. de alcool neutralizado; seja  $N$  o numero de c. c. de potassa normal empregada; adiciona  $2N$  c. c. do soluto de potassa normal e ferve durante 15 minutos com refrigerante ascendente; doseia o excesso de potassa com um soluto normal de acido e seja  $n$  o numero de c. c. empregados  $(2N - n) = p$  c. c. que foram gastos para a saponificação e  $p \times 0,18$  a quantidade de acido acetil-salicilico contido na amostra.

#### Dosagem da canfora no oleo canforado, por *M. Oscar Friedrichs*.

Segundo o autor o exame polarimetrico é o melhor processo de dosagem da canfora, admitindo que a canfora empregada é a canfora natural, dextrogira. Os desvios variam com o oleo empregado. Assim para o oleo canforado preparado com o azeite (que é opticamente inativo) emprega-se a seguinte formula

$$p = 1,958 \times \frac{a}{l} \quad \text{ou sendo}$$

$$l = 2 \quad \text{será} \quad p = 0,979 a$$

canfora obtida %.

A temperatura tem pouca influencia.

A formula dada é para a temperatura de 20°.

#### Preparação do amido soluvel, por *M. Leulier*.

Num balão de 500 c. c. deita-se 100 gramas de alcool a 95 C., 5 gramas de acido sulfurico e 25 gramas de amido; agita-se e ferve-se durante 15 minutos em um banho maria ou a fogo directo tendo adaptado ao balão um refrigerante ascendente. Filtra-se, recebendo o amido num filtro sem pregas, lava-se com agua fria ou

com alcool a 95° até que o líquido filtrado não avermelhe o tornozol. Seca-se rapidamente. O amido obtido é insolúvel na agua fria, muito solúvel na agua quente e pela acção do iodo cora-se de azul e o iodeto formado é solúvel na agua.

## QUIMICA INDUSTRIAL

Fabricação da pasta de papel com as folhas secas *por M.<sup>me</sup> Karen Branson.*

Em França deitam-se fóra todos os anos 35 a 40 milhões de toneladas de folhas secas.

Para fornecer todo o papel necessario para um anno bastarão somente 4 milhões de toneladas de folhas aproveitando-se ainda 2 milhões de productos uteis que ainda se extraem.

Separam-se as nervuras; estas constituem a materia prima para a pasta de papel. O pó dos limbos, comprimido só ou com carvão fornece-nos um bom combustível ou submetido à distillação dá-nos então como productos de distillação alcatrão, acetona, e ácido pirolenhoso e como residuo carvão poroso facilmente aglutinavel. O pó das folhas ainda pode ser empregado para a alimentação de gado.

### Recuperação do iodo nos residuos *por M. H. F. Stephanson.*

O iodo é precipitado no estado de iodeto mercurico, adicionando ao liquido que contém iodetos e que deve ser neutro ou levemente ácido, cloreto mercurico.

Trata-se o precipitado a temperatura de 45° C. por uma mistura de 1 parte de ácido nítrico e 5 partes de ácido clorídrico. Arrefece-se e recolhe-se o iodo posto em liberdade. Purifica-se tratando 15 parte de iodo humido com uma parte de limalha de ferro e 10 partes d'agua; ferve-se e trata-se por um excesso de potassa caustica; separa-se o hidrato de ferro que se deposita e evapora-se o soluto que contém o iodo no estado de iodeto de potássio.



### Preparação do acetaldeido por *M. Dreyfus*.

Faz-se passar num soluto contendo 10 a 15 % de ácido sulfúrico e 3 a 6 % de mercurio uma corrente de acetilena pura (liberta de  $\text{SH}^2$ ,  $\text{PH}^3$  e  $\text{NH}^3$ ) sob uma pressão de  $1^{\text{atm}}$ ,5. O soluto é mantido a 25 a 40° C; a corrente gaseosa deve ser lenta e a agitação energética até que o precipitado mercurial formado seja cinzento ou negro; acelera-se em seguida a corrente gaseosa. Eleva-se com cautela a temperatura a 50 a 60° para extrair o acetaldeido por destilação. O rendimento é de 90 a 95 % da quantidade de acetilena empregada.

### Preparação do cloroformio a partir do álcool pelo metodo de Besson por *M. Ukita*.

Faz-se passar uma corrente de cloro em 100 gramas d'álcool até que a densidade atinja 1,299. Durante a reacção o liquido separa-se em 2 camadas aumentando constantemente a parte mais densa; logo que a quantidade de cloro absorvida é suficiente o liquido torna-se homogéneo.

Deita-se o liquido n'uma mistura de 500 gramas de cloreto de cal, 100 gramas de leite de cal, 2 litros d'agua e distila-se.

Obtem-se 95 a 98 gramas de cloroformio.

Este processo pode ser aplicado na industria.

## QUIMICA ANALITICA

Dosagem do mercurio, halogeneos e enxofre etc. nos seus derivados, por *M. M. François*.

O autor depois de algumas pesquisas sobre a dosagem do mercúrio n'alguns sais empregados em farmacia encontrou um processo muito simples.

O processo consiste em deslocar o mercúrio dos seus sais por um metal sobre o qual ele se deposita; o metal empregado é o zinco. Reune depois o mercúrio num globulo facil de pesar, com o auxilio de acido cloridrico que dissolve o excesso de zinco.

*Dosagem do mercúrio*— A experiência seguinte mostra a sucessão dos fenômenos que se produzem até se obter o globo final. O autor diz que se deve juntar sempre ao sal de mercúrio  $0^{gr},50$  de iodeto de potássio para o transformar em iodeto de mercúrio, sal que se presta melhor ao deslocamento pelo zinco.

Num Erlenmeyer de 125 c. c. pesou o autor  $0^{gr},744$  de cloreto de mercúrio puro; juntou um grama de limalha de zinco puro e 10 c. c. dum soluto de ácido sulfúrico a 98 gr.  $\frac{0}{100}^{cc}$ . Passado meia hora adicionou mais um grama de limalha de zinco e 10 c. c. de soluto de ácido e passado meia hora fez terceira adição de ácido e de zinco. Abandonou a mistura durante 24 horas. Passado esse tempo decantou o líquido para um filtro sem pregas e lavou o zinco 4 vezes com água destilada <sup>1</sup>.

Mudou o funil com o filtro para o Erlenmeyer que continha o zinco, rompeu o filtro e sobre as paredes deste para destacar algum zinco que tivesse ficado aderente deitou por 5 vezes 5 c. c. de cada vez, soluto de ácido clorídrico a 50  $\frac{0}{100}$ . Deu ao Erlenmeyer uma inclinação de  $45^\circ$  e abandonou-o durante 24 horas. Passado esse tempo a maior parte do zinco dissolveu-se, ficando uma amalgama de zinco muito rica em mercúrio. Decantou o líquido que sobrenadava. Este líquido não precipitou nem se corou pelo  $S H^2$  o que mostrou que o ácido clorídrico a 50  $\frac{0}{100}$  não dissolvia o mercúrio. Deitou sobre a amalgama 25 c. c. de ácido clorídrico fumante e colocou o Erlenmeyer inclinado como anteriormente.

Produziu-se desenvolvimento vivo de hidrogênio, dissolvendo-se o zinco pouco a pouco; passado uma hora o mercúrio estava reunido num globo esférico donde ainda saíam bolhas de hidrogênio. Abandonou ainda mais 24 horas para que a dissolução do zinco fosse completa. Passado este tempo decantou o ácido com precaução, substituiu-o por água, decantou-a sem agitar para não desfazer o globo de mercúrio. Deitou o globo para uma capsula pequena tarada; tirou a água que o acompanhava com papel de filtro e colocou a capsula num dessecador com ácido sulfúrico e pesou. O globo pesava  $0^{gr},518$  que corres-

<sup>1</sup> O líquido decantado não precipitou pelo  $S H^2$ .

ponde portanto a 73,57 % de mercúrio. A quantidade teorica é de 73,80 %.

O processo é applicavel a todos os sais de mercúrio quer sejam soluveis quer insolueis exceptuando o sulfureto que é necessário transforma-lo em sulfato mercúrico por oxidação com um soluto de bromo, ácido bromidico e água.

O zinco empregado deve ser puro devendo dissolver completamente nos acidos.

**Dosagem dos halogenios**—A dosagem dos halogenios nos compostos de mercúrio no estado de sal de prata não é exacta porque o cloreto, brometo e iodeto de prata são um pouco soluveis nos solutos de azotato de mercúrio. É pois preciso eliminar o mercúrio; a eliminação pode fazer-se pelo zinco.

O auctor empregou o metodo como para a dosagem do mercúrio mas sem adicionar iodeto de potassio, recolheu com cuidado o soluto sulfúrico que continha o halogenio no estado de sal de zinco, acidulou pelo ácido azótico e precipitou pelo azotato de prata, pesando o sal formado.

A supressão do iodeto de potassio faz com que tenha que haver um pouco de mais cuidado no tratamento pelo zinco, principalmente nos compostos insolueis como o cloreto mercurioso, iodeto de mercuriamonium e os compostos deste grupo.

**Dosagem do enxofre nos sulfureto de mercurio e o cinabrio**—O autor oxidou o sulfureto pelo soluto d'acido bromidico e bromo que transforma o sulfureto integralmente em sulfato, podendo-o portanto precipitar do soluto pelo cloreto de bario.

Eis como o autor operou para a dosagem do enxofre nos sulfuretos ou no cinabrio natural misturado de rocha.

Pesou um grama deitou, num Erlenmeyer e adicionou 10 c. c. do soluto bromo-bromidrico, agitou varias vezes durante uma hora e abandonou em seguida durante 24 horas. Adicionou 30 c. c. de água e zinco para pôr o mercúrio em liberdade e para libertar o bromo livre; empregou 5 gr. adicionando de meia em meia hora 1 gr. de cada vez. Decantou o liquido e lavou o zinco por decantação. No liquido decantado precipitou o ácido sulfúrico formado, pelo cloreto de bario.

**Dosagem do azoto nos derivados amoniacos do mercúrio**

Para a dosagem do azóto nestes compostos é tambem neces-

sário eliminar o mercúrio pois que não libertam amoniaco quando se tratam pelo alcalis.

Empregando o zinco para libertar o mercúrio destes compostos amoniacaes, pode-se por distilação dosear o seu azóto, azóto que passa no estado de amoniaco ou doseiar as aminas se são seus derivados.

O autor pesou num Erlenmeyer o sal finamente pulverisado (1 grama aproximadamente), juntou 10 c. c. de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  a 1:10, 1 grama de iodeto de potassio e abandonou a mistura durante 24 horas. Passado este tempo adicionou 3 gramas de zinco (1 grama de meia em meia hora) e abandonou novamente durante 24 horas. Não adiciona mais ácido. Juntou 50 c. c. d'água, decantou lavou o zinco e procedeu á distilação do amoniaco no liquido separado juntando um excesso de soluto de potassa caustica para dissolver o hidrato de zinco que se forma pela adição da potassa, adaptando ao balão uma rolha com um tubo de bola de Delatre ligando este a um refrigerante e procedendo á destilação, recebendo o destilado num Erlenmeyer contendo 2 c. c. de ácido cloridrico fumante e 20 c. c. de agua. Distila até obter 100 c. c. Evapora o soluto de cloreto d'amonio seca e pesa-o.

A evaporação do soluto faz mesmo dentro do Erlenmeyer tapando-o com uma rolha atravessada por 2 tubos e dirigindo por um deles uma corrente d'ar, aproximando o tubo da superficie do liquido à medida que lhe abaixa. Aquece o Erlenmeyer a B. M. fervente.

Em geral são necessárias 4 a 5 horas para evaporar os 125 c. c. de liquido.

Começa depois a aparecer uma crosta cristalina de cloreto de amonio ao mesmo tempo que o excesso de ácido cloridrico se escapa sob a forma de fumos brancos expulsos pela corrente d'ar. Deixa arrefecer num dessecador e pesa o cloreto de amonio formado.

Se os compostos fôrem derivados das aminas o sal que se pesa nesse caso é o cloreto de amina (metilamina, etilamina etc.) mas estes saes são extremamente higroscopicos sendo portanto necessario maiores precauções.

O cloreto de amonio e os cloretos de aminas assim obtidos são rigorosamente neutros e contem a quantidade de cloro teorica.



Novo metodo de dosagem do cobre, zinco, cadmio, nikel e cobalto por *M. Adolphe Carnot*.

Os saes destes metais formam com os saes amoniacaes saes duplos que não são préceptiveis pela amonia. Na ausencia dos saes amoniacaes precipitam pelos carbonatos alcalinos mas a precipitação não é completa e os óxidos, hidratos e carbonatos que precipitam arrastam carbonato alcalino.

Eliminando-se o amoniaco, precipitando por um carbonato alcalino, redissolvendo o precipitado por adição de amonia (nalguns casos pelo carbonato de amonia) e fervendo o soluto a precipitação é total. O precipitado é depois convertido em óxido por calcinação, ou em metal por redução ou ainda em sulfato e pesado.

Dosagem ponderal dos saes de potassio pelo cobaltinitrito de sodio por *M. M. Garola e Braum*.

A dosagem dos saes de potássio com o cloreto de platina é muito cara devido ao seu preço elevado.

Os autores encontraram um processo de dosagem mais economico.

Soluto n.º 1:

Nitrato de cobalto.....	28 <sup>gr</sup> ,60
Acido acetico crist.....	50 c. c.
Agua q. b. para .....	500 c. c.

Soluto n.º 2:

Nitrito de sódio .....	180 gr.
Agua q. b. para .....	500 gr.

Conserva-se separadamente os dois solutos e mistura-se volumes iguais 2 horas antes de ser necessário, deixa-se depositar e filtra-se. Pode-se conservar a mistura durante alguns dias em frasco de rolha esmerilada.

Para fazer a dosagem do potássio dum soluto começa-se por



precipitar pelo carbonato de sódio as bases dos metais pesados e alcalinos terrosos, filtra-se e concentra-se até se obter um volume de 10 a 25 c. c. e acidifica-se com ácido acético; pouco a pouco adiciona-se o reagente e agita-se.

O volume do reagente a empregar varia com o volume do soluto a dosear a potassa e pela quantidade suposta de sua existencia; para 0%,25 de cloreto de potassio existente em 25 c. c. de soluto emprega-se 40 c. c. do reagente, mas para quantidade menor de potassio a proporção do reagente é maior; assim para 0%,01 de cloreto de potassio existente em 10 c. c. de soluto deve-se empregar 5 c. c. do reagente.

Logo que se adiciona o reagente, tapa-se o vaso onde se effectuou a precipitação e abandona-se até ao outro dia e filtra-se. Emprega-se um cadinho de Gooch com amianto, tarado; auxilia-se a filtração com o auxilio da trompa. Lava-se o precipitado com água acidulada com ácido acético a 1:10 até que a água de lavagem seja incolor; lava-se em seguida com alcool a 95° para mais facilmente se dessecar e secar-se a 100° C até peso constante (2 horas aproximadamente). Pesa-se e o peso encontrado multiplicado por 0,2704 dá o peso de potassa ( $O K^2$ ). O precipitado tem a composição centesimal seguinte: potassa 20,74, sesquióxido de cobalto 18,28, acido azotoso 50,22, sôda 6,83, água 3,92.

*Dosagem da potassa nos adubos* — Pesa-se 20 gr. e trata-se pela água. Deita-se para um balão de 1000 c. c. Junta-se um excesso de carbonato de sódio a 1:10; agita-se, deixa-se depositar, completa-se o volume, agita-se e filtra-se. Em 10 a 25 c. c. dosear a potassa pelo metodo indicado.

*Dosagem nas terras* — O soluto resultante do ataque da terra é calcinado para expulsar os sais amoniacaes; trata-se o residuo pela água, precipita-se pelo carbonato de sódio, ferve-se e deixa-se depositar. Filtra-se e lava-se o precipitado com água fervida; evapora-se a pequeno volume, acidifica-se pelo ácido acético e segue-se o metodo indicado.

*Dosagem nos vinhos, vinagres etc.* — Deita-se num balão graduado de 50 c. c., 25 c. c. do liquido a dosear, adiciona-se um excesso de soluto de carbonato de sódio e completa-se o volume; deixa-se depositar, filtra-se e em 20 c. c. do filtratum doseia-se a potassa.

Os autores empregaram o metodo de dosagem no estado de cloro platinato de potassio e encontraram 1,54 ‰ e pelo seu metodo 1,55.

### Novo processo de pesquisa e dosagem do ácido butirico por *M. Denigés*.

Num tubo de ensaio deitar: 5 c.c. do soluto de ácido butirico, 5 c.c. de água oxigenada (a 0,01 de volume para cada centigrama de ácido butirico por litro) 1 c.c. de soluto de sulfato de ferro amoniacal (sulfato de ferro amoniacal 5 gramas, ácido sulfúrico a 1:10 em volume 10 c.c. e água destilada q. b. para 100 c.c.) e aquecer a B. M. aquecido a 68-70° C. durante 5 minutos; adicionar 6 gotas de lixivia de sôda, agitar, arrefecer e filtrar para eliminar o hidrato de ferro. Adicionar a 5 ou 6 c.c. do filtratum 3 gotas de lixivia de soda e 3 gotas de soluto recente de nitro-prussiato de sódio a 5 ‰; agitar e acidificar pelo ácido acetico (0°c,5), agitar; produz-se coloração vermelha ou rôxa segundo a quantidade existente.

Por acção da água oxigenada, em presença do sal ferroso catalisador, o ácido butirico  $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$  é oxidado dando o ácido diacetico  $\text{CH}^3-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$  que dá a reacção de Legal. Pode-se pois dosear colorimetricamente.

### Caracterisação do ácido citrico, malico e tartarico por *M. Bräksmit*.

O ácido citrico e malico, oxidados pelo permanganato de potássio em meio acetico, dão origem a acetona que se pode caracterisar pela formação de iodoformio.

Estes dois ácidos separam-se pela solubilidade dos sais de bario: O citrato pode ser obtido cristalizado.

A reacção da acetona é applicavel á caracterisação do ácido citrico em presença do ácido tartrico e do açúcar. A presença do ácido tartrico no ácido citrico é caracterisada pela formação do cremor de tartaro.

**Dosagem volumetrica do nitrato de prata, por M. Schneider.**

Ao soluto a dosear a prata, juntar 5 c. c. de goma arabica a 5%,  $\frac{1}{2}$  a 1 c. c. de soluto de nitrato de paladio a 16% e adicionar soluto titulado de iodeto de potassio até que se produza coloração escura persistente resultante da combinação do excesso de iodeto de potassio com o nitrato de paladio.

A goma tem por missão evitar a absorpção dum dos reagentes pelo precipitado de iodeto de prata que se forma.

Segundo o auctor o processo tem vantagens sobre o metodo de Charpentier-Volhard porque o indicador é mais sensível e de grande estabilidade.

Este metodo pode tambem ser empregado em presença do mercurio e do paladio o que não acontece com o metodo de Charpentier-Volhard.

**QUIMICA BIOLOGICA****Dosagem das combinações de cloro no suco gastrico, por M. M. Georges e Fabre.**

O metodo geralmente empregado é o de Hayen e Winter conhecido pelo metodo das 3 capsulas. E' necessario destruir a materia organica pela calcinação com uma mistura de carbonato e nitrato de sodio. Os autores empregaram com vantagem o metodo empregado por M. Laudat para a dosagem dos cloretos no soro sanguineo. As combinações do cloro do suco gastrico são facilmente destruidas pelo permanganato de potassio em meio nitrico.

A tecnica é a seguinte:

Deitar em 3 capsulas 5 c. c. de suco gastrico filtrado.

A' primeira adicionar 10 c. c. de soluto  $\frac{n}{10}$  de nitrato de prata, 6 c. c. de soluto saturado de permanganato de potassio e 10 c. c. de acido nitrico, aquecer até se obter um liquido claro; em geral bastam cinco minutos. Depois de arrefecido, dosear o excesso da prata pelo sulfocianeto em presença do alumen de ferro.

Evaporar a B. M. o conteúdo da 2.<sup>a</sup> capsula e conserval-a durante um hora no mesmo banho como no metodo de Hayen e inter.

Tratar o residuo como na 1.<sup>a</sup> capsula.

Evaporar a B. M. o conteúdo da 3.<sup>a</sup> capsula, incenerar com cuidado e dosear o cloro fixo.

**Novo processo de pesquisa e dosagem dos pigmentos biliares no soro sanguineo, por M. A. Fouchet.**

Empregar o soluto seguinte: acido tricloracetico 5 gr., agua distilada 20 c. c., percloro de ferro, of. 2 c. c. N'uma capsula de porcelana branca de 4 cm. de diametro e de 1 cm. de profundidade deitar  $\frac{3}{10}$  de c. c. de soro e igual volume de reagente. Agitar com uma vareta para dividir o precipitado e esperar meia hora. Comparar a coloração obtida com testemunhas. (Solutos contendo quantidades desconhecidas de bilirubina).

**Dosagem do amoniaco urinario, por M. Leclere.**

O carbonato de litio tem, a quente uma acção hidrolisante, insignificante sobre a ureia e amino-acidos sendo bastante intensa com os saes amoniacaes pois que perdem rapidamente a base.

Pode-se pois dosear o amoniaco por distalção da urina com carbonato de litio. Se do azoto da ureia total diminuirmos o azoto amoniacal obteremos o azoto ureico.

A distilação faz-se a pressão reduzida.

**Dosagem do acido B-hidroxibutirico, do acido diacético e da acetona na urina, por M. D. van Slyke.**

Medir 25 c. c. de urina, adicionar 100 c. c. de agua, 50 de soluto de sulfato de cobre a 20 ‰, agitar e adicionar 50 c. c. de leite de cal a 10 ‰. Depois de agitar e verificar que a reacção é alcalina, completar 250 c. c. e deixar em repouso durante meia hora. Filtrar. Esta operação tem por fim eliminar a glucose e outras substancias susceptiveis de dificultar a dosagem.

Para dosear as substancias acetonicas totaes, ferve-se num balão com refrigerante ascendente, 25 c. c. do filtrado, 100 c. c. de agua, 10 c. c. de acido sulfurico a 50 ‰ e 35 c. c. de soluto de sulfato mercurico (73 gramas de oxido vermelho de mercurio



dissolvido num litro de acido sulfurico a 200 ‰). Logo que começa a ebulição adicionar 5 c. c. de soluto de bi-cromato de potassio a 5 ‰ e continuar a ferver durante uma hora e meia. Forma-se um precepitado amarelo de cromo-sulfato de acetona-mercurio que se recolhe num cadinho de Gooch, se lava com 200 c. c. de agua fria e se seca durante 1 hora a 110° C.

A acetona e o acido diacético são doseados pelo mesmo metodo mas sem se empregar o bi-cromato de potassio e a duração da ebulição deve ser reduzida a 30 ou 45 minutos.

O acido hidroxibutirico pode ser doseado separadamente, acidificando pelo acido sulfurico o filtratum proveniente do tratamento da urina pelo  $\text{SO}^4\text{Cu}$  e  $(\text{OH})^2\text{Ca}$  e fervendo para eliminar a acetona e o acido diacético.

Os resultados são calculados pela seguinte base: 0<sup>gr</sup>,001 de acetona dá 0<sup>gr</sup>,020 de precipitado e 0<sup>gr</sup>,001 de acido hidroxibutirico dá 0,00845 de precipitado.

Na. acetanuria o acido hidroxibutirico representa 75 ‰ das substancias acetonicas totaes.

Tambem se pode empregar este metodo para a dosagem das substancias acetonicas no sangue, eliminando primeiro as proteinas pelo sulfato mercurico.

### **Dosagem do carbono em diversos productos biologicos por m. André Renaud.**

Queima-se o carbono da substância a analisar por uma mistura sulfocromica e recebem-se os gazes libertados,  $\text{CO}^2$  e  $\text{Cl}$ , este proveniente dos cloretos, n'um soluto de cloreto de calcio amoniacal ( $\text{Cl}^2\text{Ca}$ -100 gramas,  $\text{OH}^2\text{q. s.}$  para 500 cc. e amonia d=0,92-500 cc). O  $\text{CO}^2$  é precipitado no estado de carbonato de calcio que se doseia volumetricamente e o cloro fica no estado de cloreto de amonio.

Num balão de 150<sup>cc</sup> de colo comprido de rolha esmerilada tendo 2 tubos, um para a saída dos gazes e o outro ligado a uma esfera de decantação cujo tubo deve ir até 5<sup>mm</sup> do fundo do balão, deita-se 5 gramas de bi-cromato de potassio pulverisado e tapa-se o balão humedecendo a rolha com ácido sulfurico. Liga-se o tubo abdutor a um frasco de Fresenius contendo 30 c. c. do



soluto de cloreto de calcio amoniacal. Deita-se pela esfera de decantação o liquido a dosar o carbono (urina 5 c. c.) em seguida, agitando, 25 c. c. de ácido sulfurico concentrado Aquece-se com precaução; o  $\text{CO}^2$  liberta-se regularmente. Logo que diminue a produção gazosa auguenta-se a temperatura, observando-se então um desenvolvimento lento de oxigénio que arrasta o  $\text{CO}^2$ . Logo que termine o desenvolvimento gazoso, desliga-se o frasco de Fresenius e aquece-se durante 1 hora a B. M. fervente.

A precipitação do carbonato de calcio é completa. Deixa-se arrefecer, decanta-se o liquido sobre um filtro sem pregas, lava-se com agua fervida quente até que as aguas de lavagem sejam neutras e passa-se o precipitado para o filtro. Dissolve-se o carbonato de calcio numa quantidade conhecida de ácido cloridrico normal, ferve-se e doseia-se o excesso de acido com soluto normal de OHNa.

Pode-se substituir o cloreto de calcio pelo cloreto de bario. A precipitação do carbonato de bario é completa logo que o liquido atinge a temperatura de  $100^{\circ}$  C. Tratando-se o precipitado pelo ácido sulfurico obtem-se sulfato da bario que se lava, seca e pesa. Este processo só tem o inconveniente do carbonato de bario ser muito volumoso.

*Pesquisa de sangue na urina, fezes e nos liquidos patologicos por M. Thevenon e Rolland.*

Reagentes empregados:

1.º Piramidon — 2<sup>g</sup>,50

Alcool — 50 c. c.

2.º Ácido acetico cristalizado — 1 p

Agua distilada — 2 p

3.º Agua oxigenada 12 vol.

A 3 ou 4 c. c. de urina sem filtrar adiciona-se egual volume de soluto alcoolico de piramidon e 6 gotas de soluto de ácido acetico; agita-se e adiciona-se 5 a 6 gotas de agua oxigenada.

Segundo a quantidade de sangue existente na urina assim a coloração aparece mais ou menos rapidamente; aparece instantaneamente coloração violeta intensa quando existe em grande quantidade.

Em geral são necessários 15 minutos quando a quantidade de sangue é pequena ou só vestígios; cora-se então de azul violáceo desaparecendo em seguida.

Para pesquisar o sangue na fezes, tritura-se uma pequena quantidade com 3 a 4 c. c. d'água destilada, filtra-se e ao filtrado adiciona-se 3 a 4 c. c. de soluto de píramidon, 6 a 8 gotas de soluto d'ácido acético, 6 gotas de água oxigenada e agita-se.

Emprega-se a mesma técnica para pesquisar o sangue no suco gástrico, líquido cefaloraquídeo, pleural, etc., etc.

## BACTERIOLOGIA

**Novo método de coloração do bacilo da tuberculose por M. Casimir Cépède.**

O autor verificou que no método clássico de Ziel — Neelsen os elementos histológicos são profundamente alterados pelos ácido nítrico ou qualquer outro ácido mineral não sendo o B. de Koch assim como outras bactérias associadas.

Empregando ácidos orgânicos (Hauser, Petri, Cornil, etc.) já os elementos histológicos não são alterados. É o ácido láctico que dá melhores resultados.

A técnica adoptada pelo auctor baseia-se no facto do B. de Koch ser álcool-ácido-resistente. Por uma concentração conveniente de ácido láctico, o auctor diferencia o B. de Koch dos outros B. ácido-resistentes que não são álcool-ácido-resistentes, como o B. de smegma por exemplo. Este facto é importante para a pesquisa do B. de Koch nas urinas visto o B. smegmã se encontrar nelas.

O corante empregado pelo auctor (azul de Cépède) é um soluto saturado de azul de metilena em álcool adicionado de ácido láctico.

Deitar num frasco um excesso de azul de metilena em 40° de ácido láctico, 160 c. c. d'água e 800 c. c. d'álcool a 95° ou então, talvez melhor, preparar um soluto saturado de azul de metilena em 160 c. c. d'água e 40° d'ácido láctico e na ocasião de ser necessário misturar 1 p. deste soluto com 4 partes d'álcool a 95°.

O metodo é o seguinte;

Corar a quente com fucsina fenicada (5 minutos); substituir a fucsina, lavando ou não, pelo corante de Cépède durante 2 a 3 minutos, lavar.

Se à vista desarmada ainda houver coloração vermelha, corar-se novamente com o corante de Cépède até se obter coloração azul uniforme.

Para pesquisar o B. de Koch na urina, trata-se a preparação antes de corar com a fucsina fenicada, por uma lixivia de soda adicionada de 5 % d'alcool afim de dissolver a gordura do B. Smegma, fazendo-lhe desaparecer a sua ácido-resistencia. Somente o B. de Koch se cora de vermelho.

### **Novos metodos de coloração de sangue e de seus parasitas por M. Tribondeau.**

Estes novos metodos são, segundo a opinião de M. Sabrazés, muito praticos e os reagentes corantes preparam-se facilmente.

*Preparação do corante Tribondeau I* — Pode-se empregar este corante se não dispuzer-mos dumã agua distilada pura e neutra.

Dissolve-se a B. M. num balão, 0<sup>gr</sup>,2 de azul de metilena e 0<sup>gr</sup>,05 de eosina numa mistura de 5 c. c. de glicerina neutra e 45 c. c. de alcool absoluto; deixa-se arrefecer, completa-se o volume de 50 c. c. com alcool absoluto e filtra-se.

*Corante Tribondeau II* — Dissolve-se a B. M. num balão as mesmas quantidades de azul de metilena e de éosina numa mistura de 25 c. c. de glicerina neutra e 15 c. c. de alcool a 95<sup>c</sup>, completa-se o volume de 40 c. c. e junta-se 4 c. c. d'amonia; aquece-se em autoclave a 1 atmosfera durante 20 minutos; depois de frio completa-se com alcool a 95<sup>c</sup> o volume de 50 c. c. Deita-se num frasco e tapa-se ao fim de 1 ou 2 dias.

Para corar a preparação, fixa-se com o corante I deixando em contacto durante 3 minutos, lava-se com agua distilada, corar-se deitando sôbre a lamina uma mistura quente de 4 a 5 gotas de corante II diluido com 2 c. c. de agua distilada deixando em contacto durante 15 minutos; lava-se com agua distilada e seca-se rapidamente; tira-se o excesso de azul deitando sôbre a preparação

seca, soluto aquoso de tanino a 1:20; lava-se novamente com agua distilada e seca-se.

Pode-se substituir o corante I pelo alcool para fixar, mas é necessario fazer reagir o corante II durante 30 minutos.

Pode-se tambem empregar somente o corante III sendo o metodo mais rapido.

**Corante de Tribondeau III** — É necessario agua distilada neutra e fervida.

Dissolve-se em 50 c. c. d'agua distilada 0<sup>gr</sup>,20 de azul de metilena; separadamente dissolve-se em 75 c. c. d'agua distilada 0<sup>gr</sup>,30 de éosina; ajunta-se por fracções, o soluto de éosina ao soluto de azul de metilena; de cada adição de éosina agita-se e deita-se numa lamina a gota que fica suspensa na vareta; esta gota, primeiro azul escuro, não tem precipitado algum, mas pouco a pouco torna-se mais clara; logo que aparece um precipitado e a côr do liquido torna-se rosea, deixa-se de adicionar o soluto de éosina; ajunta-se então 4 c. c. de amonia, deita-se numa capsula coberta com um funil de vidro e aquece-se em autoclave a 120°; deixa-se arrefecer, filtra-se e regeita-se o filtratum; seca-se o filtro numa estufa a 37° C e dissolve-se o precipitado numa mistura de 90 c. c. d'alcool absoluto e 10 c. c. de glicerina; filtra-se passado 24 horas.

Para corar, procede-se da seguinte forma; seca-se ao ar o sangue depositado na lamina; deita-se na preparação 12 gotas do corante III deixando em contacto durante 12 minutos, lava-se com agua distilada e seca-se rapidamente passando a lamina por uma chama.

## da Ordem dos Farmacêuticos

**Processo rapido de diagnostico bacteriologico da difteria por H. Lauger.**

O auctor verificou que os bacilos da difteria se decoram mais rapidamente pelo alcool do que os bacilos pseudo-diftericos.

O auctor diz que por este meio é possivel diferenciar em algumas horas o B. da difteria do B. pseudo-difterico alcool-resistente, permitindo fazer o diagnostico bacteriologico no mesmo dia da colheita do exsudado.

Lauger cora com o verde brilhante em substituição do violeta de genciana.

A recoloração com a fucsina diluída córa de forma perceptível os bacilos.

## FARMACOTECNIA

### Preparação do soluto de hipoclorito de sodio empregado em cirurgia.

O soluto de hipoclorito de sodio empregado em cirurgia é obtido pôr dupla decomposição entre o hipoclorito de calcio e o carbonato e bi-carbonato de sodio. Este soluto deve ter 0,46 a 0,50 % de cloro activo sendo o *optimum* de 0<sup>gr</sup>,475 %.

Para preparar tal soluto é pois preciso titular a cal clorada (1) e por meio da tabela adiante publicada vêr-se-há qual a quantidade de cal clorada, carbonato e bi-carbonato de sodio a empregar.

Primeiramente publicaremos o metodo de Daufresne, o mais empregado por emquanto entre nós e tambem publicaremos um resumo dos trabalhos de M. Chevrier, trabalho bastante interessante mas cujos resultados, cremos nós, ainda não foram experimentados no nosso pais.

#### *Preparação do soluto de Dakin pelo metodo de Daufresne.*

Pãrtiremos duma cal clorada cujo titulo é de 25° ingleses.

Cal clorada . . . . .	184 gr.
Carbonato de sodio seco (soda Solvay) . . . . .	95 gr.
Bi-carbonato de sodio . . . . .	76 gr.

Deitar numa vasilha de louça, com tampa, de 12 litros de capacidade, 184 gramas de cal clorada e 5 litros d'agua; agitar fortemente 2 ou 3 vezes e deixar em contacto durante uma noite.

Dissolver a frio em 5 litros d'agua o carbonato e bi-carbonato de sodio.

Deitar este soluto por uma só vez sôbre o macerado de cal clo-

(1) Ver ensaio de medicamentos, titulo cal clorada.



rada, agitar fortemente e deixar repousar durante meia hora. Passado este tempo decantar e filtrar por filtro de papel duplo para obter um soluto perfeitamente limpido que se conservará em logar fresco e ao abrigo da luz. Este soluto não se conserva mais do que 10 dias.

*Para obter 10 litros de soluto empregar*

Título da cal clorada graus ingleses	Cal clorada	CO <sup>2</sup> Na <sup>2</sup> seco	CO <sup>2</sup> HNa
20	230	115	96
21	220	110	92
22	210	105	88
23	200	100	84
24	192	96	80
25	184	92	76
26	177	89	72
27	170	85	70
28	164	82	68
29	159	80	66
30	154	77	64
31	148	74	62
32	144	72	60
33	140	70	59
34	135	68	57
35	132	66	55
36	128	64	53
37	124	62	52

## Centro de Documentação Farmacêutica da Ordem dos Farmacêuticos

### Resumo dos trabalhos de M. Chevrier.

O autor diz-nos que se deve empregar para a preparação do soluto de hipoclorito de sódio as quantidades teóricas de cal clorada, carbonato e bi-carbonato de sódio.

Um excesso de carbonato e de bi-carbonato faz baixar o título de cloro pois que o carbonato e bi-carbonato decompondo-se libertam CO<sup>2</sup> que arrasta cloro.

A insuficiência de sais alcalinos também tem inconvenientes; o soluto obtido contém uma mistura de sais de sódio de cálcio e algum alcalis. Por influência dos fenómenos da respiração dos tecidos em contacto com as feridas o CO<sup>2</sup> dispendido que não

é absorvido pelas bases existentes, decomporá os sais de cálcio para dar carbonato que se deposita sobre as mesmas feridas.

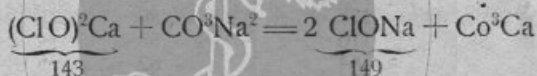
O autor conseguiu preparar o soluto, empregando as quantidades teóricas, o que é fácil, sendo para isso necessário conhecer a quantidade de hipoclorito, cloreto e hidrato de cálcio existente na cal clorada <sup>1</sup>.

Feita as 3 dosagens são 3 os problemas a resolver.

O autor dá-nos um exemplo partindo duma cal clorada com 23º ingleses.

1º problema—Que quantidade de cal clorada contendo 23º ingleses (representa aproximadamente 23 % de hipoclorito de cálcio) é necessária para obter por dupla decomposição com o  $\text{CO}^3\text{Na}^2$  um soluto a 5 ‰ de hipoclorito de sódio?

Segundo a equação:



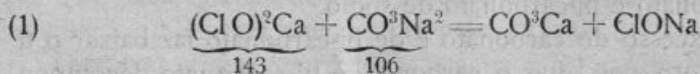
a quantidade de hipoclorito de cálcio equivalente a 5 gramas de hipoclorito de sódio é

$$\frac{143 \times 5}{149} = 4^{\text{sr}},8 \text{ quantidade existente em } \frac{100, \times 4,8}{23} = 21 \text{ gramas de cal clorada.}$$

O autor emprega 22 gramas em lugar de 21 gramas.

2º problema—Que quantidade de  $\text{CO}^3\text{Na}^2$  é necessário empregar para decompor completamente 28 gramas de cal clorada que contem 23 ‰ de hipoclorito e 15 ‰ de cloreto de cálcio?

Segundo as seguintes equações:



<sup>1</sup> Ver ensaio de cal clorada (ensaio de medicamentos).

1.º—22 gramas de cal clorada contem

$$\frac{23 \times 22}{100} = 5,06 \text{ de hipoclorito que necessitam } \frac{106 \times 5,06}{143} = 3^{\text{gr}},7 \text{ de } \text{CO}^3\text{Na}^2$$

2.º—22 gramas de cal clorada contem

$$\frac{15 \times 22}{100} = 3^{\text{gr}},3 \text{ de cloreto de calcio que necessita de } \frac{106 \times 33}{111} = 3^{\text{gr}},10 \text{ de } \text{CO}^3\text{Na}^2$$

Será pois preciso empregar  $3,7 + 3,10 = 6,8$  de carbonato de sódio.

3.º *problema*—Que quantidade de bi-carbonato de sódio é necessário empregar para saturar todo o hidrato de calcio contido em 22 gramas de cal clorada contendo 5,55 %



22 gramas de cal clorada contem

$$\frac{5,55 \times 22}{100} = 1,22 \text{ de hidrato de calcio que necessita de}$$

$$\frac{168 \times 1,22}{74} = 2^{\text{gr}},8 \text{ de bicarbonato de sódio}$$

Para preparar 1 litro de soluto é pois preciso

Cal clorada.....	22 gr.
Carbonato de sódio seco.....	6,8 "
Bi-carbonato de sódio.....	2,8 "

ou melhor ainda

Cal clorada.....	22 gr.
Carbonato de sódio.....	8,2 "
Bi-carbonato de sódio.....	3,5 "

pois, que na pratica é preferivel aumentar 20 % dos sais de sódio.

Na formula acima descripta a quantidade de bi-carbonato de sódio (3,5), é exaggerada; a quantidade maxima de hidrato de cálcio que se dissolve é aproximadamente da 1,80 ‰

Este numero foi determinado deixando em maceração a cal clorada com 500 gr. de água; nunca se dissolveram mais do que 0<sup>sr</sup>,90. A quantidade portanto de bi-carbonato de sódio a empregar é pois de

$$\frac{168 \times 0,9}{74} = 2^{\text{sr}},1 \text{ e aumentando } 20 \text{ ‰ temos } 2^{\text{sr}},5$$

*Tabela de Chevrier para preparar 1 litro de soluto hipoclorito de sódio a 0,50 ‰*

Graus clarimetricos ingleses	Cal clorada	Carbonato de sódio seco	Bi-carbonato de sódio
20	24	9,7	2,5
21	23	8,9	2,5
22	22	8,6	2,5
23	21	8,2	2,5
24	20	7,8	2,5
25	19	7,4	2,5
26	18,5	7,2	2,5
27	17,8	6,9	2,5
28	17	6,6	2,5
29	16,5	6,4	2,5
30	16	6,2	2,5
31	15,5	6	2,5
32	15	5,8	2,5
32	14,5	5,6	2,5
34	14	5,4	2,5
35	13,7	5,3	2,5

O processo de preparação do soluto, difere um pouco do processo de Daufresne.

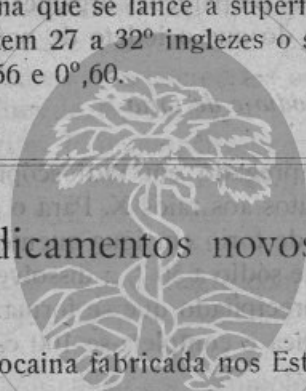
Pesa-se a quantidade de cal clorada equivalente ao grau clarimetrico, deita-se num almofariz e reduz-se a pasta com 300 gramas d'água, deita-se para um frasco, lava-se o almofariz com 200 c. c. d'água por duas vezes, com 100 c. c. de cada vez; tapa-se o frasco e deixa-se macerar durante 6 horas agitando de vez em quando. Passado este tempo filtra-se.

Num outro frasco de capacidade superior a 1 litro dissolve-se em 500 c. c. d'agua o carbonato e bi-carbonato correspondente.

Lança-se sôbre este soluto, por uma só vez, o macerado de cal clorada, agita-se, deixa-se em contacto durante uma hora e filtra-se. O autor cõra os solutos de amarelo com cromato de potássio ou de violeta com permanganato de potássio.

Este soluto se estiver bem preparado deve conter 0,50 % de cloro, não precipita pelo carbonato de sódio e não avermelha as particulas de fenolftaeina que se lance á superficie.

Se a cal clorada tem 27 a 32º inglezes o seu ponto de congelção varia entre 0º,56 e 0º,60.



## Medicamentos novos

### *Procaine*

Nome dado á novocaina fabricada nos Estados-Unidos.

### *Cloreto de arseno fenolamina*

Nome dado pela Associação Medica americana ao salvarsan fabricado na America.

### *Apotesine*

Nome dado a um anestesico local que é o cloreto de cianamildietilamino — propinol. Emprega-se um soluto a 5 %<sub>100</sub> adicionado de cloreto de sódio a 4 %<sub>100</sub> e de adrenalina. É considerado como não tóxico.

### *Diéménal*

É um pseudo solúto de manganéz coloidal e empregado contra a malaria.



### *Glycarsenobenzol*

É empregado em injecções intramusculares na sífilis.

Cada c.c. contem 0<sup>6r</sup>,20 de novarsenobenzol, 0<sup>6r</sup>,10 de guaiaicol e 0,10 de estovaina.

### *Siomine*

É a urotropina tetraiodada contendo 78,5 % de iodo e é destinada a substituir as preparações organicas iodadas. Administra-se nas mesmas doses do que o iodeto de potássio.

### *Citrato duplo de sódio e de torio*

Este sal é empregado em radioscopia por causa da opacidade dos seus solutos aos raios X. Para o preparar, dissolve-se 10 gramas de nitrato de torio em água quente; adiciona-se 30 c.c. de soluto de citrato de sódio a 50 %; dissolve-se num excesso de soluto de citrato o precipitado que se forma. Neutralisa-se com soluto de sódia caustica e completa-se 100 c.c. com água destilada.

### *Brovalol*

É o bromo-isovalerato de bornilo e é obtido por eterificação do borneol pelo ácido bromo-isovalerico. É um liquido oleoso de cheiro fracamente aromatico, insolúvel na água, solúvel no alcool e eter contendo 25,2 % de bromo. Emprega-se em capsulas de 0,25 como calmante do sistema nervoso; 1 a 10 por dia.

### *Formicine*

Nome dado ao formaldeido-acetamina, combinação equimolecular do formaldeido e da acetamida. Liquido xaroposo, levemente amarelo, cheirando levemente a formol, de sabor levemente acidulo, solúvel no alcool, agua, cloroformio, glicerina e quasi completamente solúvel no eter. Os solutos de formicina libertam, à temperatura ordinaria, gradualmente formol exercendo uma acção antiseptica local. É empregado em solutos de 1 a 5 %

não é tóxico nem irritante; em soluto a 2 % é empregado para o tratamento da cistite crónica.

### *Ichtargan*

Combinação do ictiol com a prata (30 %) e o enxofre (15 %), obtendo-se por neutralização do ácido ictiolsulfónico pelo óxido de prata. É um pó escuro, solúvel na água, na glicerina, no álcool fraco, insolúvel no álcool absoluto, éter e cloroformio. Exposto á luz, os solutos enegrecem e deposita prata metálica.

É antisséptico pela grande quantidade de prata que contém e é utilizado como sucedâneo dos compostos orgânicos de prata.

Empregado em solutos de 0<sup>st</sup>,02 a 0<sup>st</sup>,04 % na gonorreia e em solutos a 3 % nas uretrites. É incompatível com os cloretos.

*Acetozone*. — Constituído por mistura de p. eg. de acetil-benzoil-peróxido e dum pó inerte para a sua conservação.

Corresponde a O<sup>2</sup>H<sup>2</sup> em que H<sup>2</sup> é substituído por um grupo acetilo e um grupo benzoilo. Em contacto com a água dá origem a peróxidos dotados de grande acção oxidante e germicida. Deve ser conservado ao abrigo da humidade.

Emprega-se como antisséptico em oftalmologia e em otorinolaringologia. É solúvel nos óleos, éter, cloroformio, na vaselina e no tetracloreto de carbono.

*Empiroformio*. — Obtem-se fervendo o alcatrão de madeira com o formol, deitando a mistura quente em ácido clorídrico; por arrefecimento forma-se uma massa sólida, que se lava com água até reacção neutra.

Pó acinzentado, quasi inodoro, insolúvel na água, solúvel na acetona e cloroformio.

Tem propriedades anti-prurientes e sedativas; não é cáustico nem tóxico.

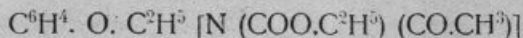
Empregado contra o eczema, a psoríase e urticânia em linimento a 10 % ou misturado com a pasta de óxido de zinco.

*Hipnetileter*. — É uma mistura destinada á anestesia geral e é composto de 15 c. c. de cloreto de etilo, 3 c. c. de éter e 2 c. c. cloroformio.

É administrado por um aparelho a que deram o nome de hipnetilizador.

A tecnica e vantagens deste anestesico são indicadas na Presse médicale.

*Termodine.* — E' o acetil para — etoxifenil-uretana.



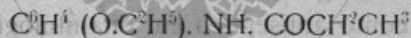
Apresenta-se sob a fórma dum pó cristalino incolor, insipido e insolúvel na agua fria. Prepara-se fazendo reagir o cloro-carbonato de etilo sobre a parafenetidina e acetilando em seguida o para-etoxifenilmetano que se formou.

A termodine é analgesico, antipiretico e antiseptico.

E' empregado no tratamento da febre tifoide, pneumonia, influenza e tuberculose. E' apresentado como não toxico, mas é de crêr que tenha acção nociva como os outros derivados da fenatidina.

Emprega-se, como antipiretico 0<sup>gr</sup>,30 a 0<sup>gr</sup>,60 e como analgesico 1 a 1<sup>gr</sup>,30.

*Trifenine.* — Difere da fenacetina pela substituição dum radical acetilo desta, por um radical proprionilo.



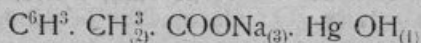
Obtem-se aquecendo uma mistura de para-fenetidina e acido proprionico.

E' um pó branco, cristalino, brilhante, inodoro e de sabor ligeiramente amargo; é quasi insolúvel na agua e soluvel no alcool e no eter. Funde a 120° C.

Emprega-se como antipiretico, analgesico e hipnotico sendo de acção mais lenta do que a fenacetina, devido à sua maior insolubibilidade.

Deve ser empregado com cuidados por ser um derivado a fenatidina. Doses: 0<sup>gr</sup>,25 a 1<sup>gr</sup>,30.

*Afridol.* — E' o sal de sodio do acido hidroximercurico tóxico.



Este sal é um antiseptico utilizado para a desinfecção das

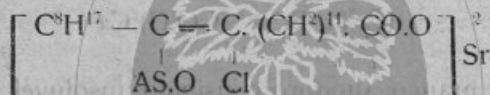
mãos e dos instrumentos cirurgicos, sendo igualmente recomendado para o tratamento das doenças parasitarias da pele e do couro cabeludo.

Emprega-se sob a forma de sabão.

O afridol é quasi insolúvel em meio neutro ou acido mas dissolve-se bem nos solutos amoniacaes e de cloreto de amonio.

O mercurio encontra-se dissimulado não precipitando nem pelo sulfureto de amonio nem pela albumina. Caracterisa-se a presença do mercurio fervendo o afridol com acido cloridrico; o mercurio fica sob o estado de cloreto e ao mesmo tempo o soluto fica com cheiro a acido benzoico.

*Elarson.* — E' o cloroarsinosobéhénolato de estroncio:



misturado com um pouco de behénolato de estroncio



Este composto contem 13 % de arsenico e 6 % de cloro.

O arsenico encontrando-se em combinação lipóidica será melhor utilizada pelo organismo do que qualquer outro derivado organico. A acção sobre o aparelho gastro é muito pouco irritante.

E' empregada no tratamento da clorose, tuberculose e em varias doenças de pele.

Parece exercer acção favoravel sobre a evoluçáo de certos casos de epilepsia.

A dose terapeutica é de 0<sup>gr</sup>,008 para adultos, repetida 3 a 5 vezes por dia; administra-se uma hora depois de comer.

E' obtida fazendo reagir o tricloreto de arsenico sobre o acido béhénolico. O corpo oleoso que se forma é transformado em sal de estroncio.

Apresenta-se debaixo da fórma dum pó branco, amorfo, insípido, insolúvel na agua e levemente soluvel no alcool e eter.

E' um preparado de 1913 da casa F. Bayer e C.<sup>a</sup> e é vendido sob a forma de comprimido contendo 0,0005 de arsenico.

*Apinol.* — E' o producto, que passa de 182°,2 a 193°,3, da destilação seca do *Pinus palustri* e *Pinus australis*.

E' um corpo oleoso de côr amarelada, de cheiro resinoso, de reacção neutra e de 0,946 de densidade.

O apinol é constituido pela mentona levogira C<sup>10</sup>H<sup>18</sup>O.

E' antiseptico, expectorante e anestésico local.

Aplica-se sobre as queimaduras, ulceras, etc., acalmando as dores e activando a cicatrização. Ingerindo na dose até 1 c. c. dá bons resultados nas inflamações catarraes do tubo digestivo e em inalações evitará a acumulação de mucosidades nas vias respiratorias.

*Sabromine.* — A sabromine é o dibromobehenato de calcio



E' um pó branco, inodoro e insipido, insolúvel na agua e no álcool, solúvel no eter, acetona, tetracloreto de carbonio, etc., etc.

Prepara-se tratando o acido érucico pelo bromo e transformando em seguida o acido dibromobehenico em sal de calcio.

A sobromine é decomposto no estomago sendo libertado o acido dibromobehénico que passa ao intestino sendo aí absorvido. Tem acção menos rapida do que a dos brometos mas mais prolongada.

E' empregado como sucedaneo dos brometos.

Sua posologia é a do brometo de potassio.

*Uroferine* — B — Este composto é um sal duplo do benzoato de litina e de teobromina litinada, contendo 50 % de teobromina. E' solúvel em 5 partes de agua. Empregado como diuretico em hostias na dose de 0<sup>gr</sup>,30 a 1 grama.

E' aconselhado no tratatamento da hidropesia, nefrites, doenças do coração e do aparelho genito-urinario.

*Uroferine* — S — E' o salicilato de duplo de litina e de teobromina litinada.

Tem as mesmas propriedades e emprega-se da mesma forma do que a *uroferine B*.



## Formulário

*Oleo iodoformado*

Guaiacol.....	2 gr.
Creosota.....	2 gr.
Iodoformio.....	5 gr.
Eter anestésico.....	20 gr.
Azeite neutro esterilizado — q. b. para 100 c. c.	

M. Paris indica-nos o seguinte processo de preparar:

Triturar o iodoformio e o guaiacol num almofariz esterilizado, ajuntar a creosota e o eter pouco a pouco decantando para um balão graduado esterilizado á medida que o iodoformio se fôr dissolvendo.

Ajuntar em seguida o azeite e completar o volume de 100 c. c.

Conservar o oleo em frascos pequenos de rolha de vidro, ao abrigo do ar e da luz.

M. Durand diz que é impossivel dissolver completamente a quantidade de iodoformio empregando o processo de M. Paris, mas sim modificando-o. Eis como opera:

Num balão graduado de 100 c. c. esterilizado deita

Guaiacol em pó.....	2 gr.
Creosota.....	2 gr.
Iodoformio.....	5 gr.
Eter anestésico.....	30 gr.

Agita até á completa dissolução e mergulha em seguida o balão em agua aquecida a 40-50°C até á evaporação de 10 gramas de eter. Ajunta em seguida

Azeite neutro esterilizado — q. b. para 100 c. c.

agita, decanta e divide imediatamente por ampolas 2 a 5 c. c. de vidro amarelo.

Operando assim obtem-se um oleo de conservação perfeita contendo por c. c. 0<sup>gr</sup>,05 de iodoformio e 0<sup>gr</sup>,20 de eter.

*Oleo de calomelanos, (por M. Durand)*

Calomelanos.....	5 gr.	} = 100 c. c.
Guaiacol.....	3 gr.	
Canfora.....	2 gr.	
Vaselina esterilisada.....	40 gr.	
Vaselina liq. esterilisada.....	40 gr.	

Fundir a B. M. a vaselina em capsula de porcelana esterilisada, dissolvendo em seguida a canfora e o guaiacol.

Num almofariz esterilisado deitar os calomelanos, pulverisal-o e ajuntar muito lentamente a vaselina contendo a canfora e o guaiacol; ajuntar pouco a pouco a vaselina liquida e agitar fortemente.

A agitação deve durar 45 minutos. Dividir o oleo em frascos esterilisados.

Obtem-se um oleo homogeneo.

Na ocasião do emprego deve-se dar um rapido aquecimento, temperatura de 30 — 40 C.

## Sociedade Farmaceutica Lusitana

### Centro de Documentação Farmacêutica

Sessão de 29 de Janeiro de 1918.

Presidente: *sr. Joaquim Pedro de Moraes.*

1.º Secretario: *sr. Victor Branco.*

2.º Secretario: *Hildebrando Gonçalves.*

Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior, assim como o balancete do mês de dezembro de 1917.

O *sr. Moraes*, participa que o *sr. Mourato Vermelho*, não preside à sessão, por motivo de doença.

Entre o expediente figuram: dois officios das Universidades de Coimbra e Porto, acompanhados de duas certidões do número de farmaceuticos que terminaram o curso depois do ano de 1902,

em resposta aos requerimentos que esta Sociedade lhes tinha dirigido. Uma carta do sr. José Pedro Dias, de Aljustrel, pedindo a sua demissão de sócio, sendo resolvido officiar-se-lhe pedindo para desistir do seu proposito.

O sr. *Cisneiros e Faria*, faz votos pelas melhoras do sr. Presidente e diz ter lido um decreto, nomeando uma comissão, na qual figura o Presidente desta Sociedade, para elaborar uma Reforma do Exercício da Farmácia, à qual eram agregados dois delegados da Associação dos Empregados de Farmácia.

Tem pena que o sr. Presidente não possa estar presente, pois desejava ouvir sua Ex.<sup>a</sup> sobre a sua attitude dentro daquela comissão, no que respeita à nomeação daqueles dois delegados, não farmaceuticos, nomeação, com que não concorda, por entender que só farmaceuticos devem fazer parte daquela comissão, pelo que deixa registado o seu protesto.

O sr. *João Francisco de Jesus*, manifesta-se também contra a nomeação dos dois delegados.

O sr. *Cisneiros e Faria*, propõe um voto de congratulação por sido nomeado 2.<sup>o</sup> tenente farmaceutico naval o sr. Carlos Marques de Sousa e outro de sentimento pelo falecimento do professor da Escola de Farmácia de Lisboa, Dr. Morais Sarmiento.

O sr. *Morais*, diz que se associa nos votos que acabavam de ser propostos e que os quais tencionavam também apresentar. no que se antecipou o sr. Cisneiros e Faria e que espera que o sr. Presidente, possa comparecer já à primeira sessão e então prestará todos os esclarecimentos pedidos.

O sr. *Malta*, acha bem que se proteste contra a nomeação daqueles dois delegados, não farmaceuticos; mas lembra que a classe está representada naquela comissão pelo digno Presidente, garantia esta bastante para que o prestigio da classe e interesses colectivos sejam bem defendidos e a vontade de todos e assim manda para a mesa, com a nota de urgente a proposta seguinte:

Proponho um voto de confiança ao sr. Mourato Vermelho, presidente desta Sociedade, para resolver o que entender de util para a classe na constituição da Comissão da Reforma do Exercício Profissional de Farmácia e que foi aprovada por unanimidade.

O sr. *Simões da Costa*, pede informações sobre a Comissão

ha tempos nomeada para rever o regimento de preços dos medicamentos, de que fazia parte um delegado desta colectividade.

O *sr. Morais*, informa que o nosso delegado tomou parte na confecção das duas tabelas já publicadas, desistindo a Comissão de continuar os trabalhos e publicar mais tabelas, uma vez que se reconheceu ser o resultado nulo, devido a darem-se dia a dia e quasi hora a hora alterações grandes nos preços de vários produtos.

O *sr. Cineiros e Faria*, pede novamente a palavra para frisar bem, visto ter sido êle quem levantou a questão da nomeação dos delegados da Associação dos Empregados de Farmácia, que o seu protesto não representa falta de confiança no sr. Presidente, por quem tem a maior consideração, nem desprimôr para aquela Associação; mas apenas o seu modo de pensar sobre o assunto.

Entrou-se em seguida na ordem da noite «eleição dum vogal para a Comissão de Química, que deu o seguinte resultado:

Sr. Luiz Gonzaga e Sousa, 7 votos;

Sr. Alberto Malta, 1 voto.

O *sr. Morais*, felicita o sr. Gonzaga e Sousa, pela sua eleição e por vêr nele um bom elemento para aquela Comissão, que aquele senhor agradece.

O *sr. Alberto Malta*, lê o parecer para elevar a sócio benemérito o sr. Soares Teixeira, que é aprovado por unanimidade.

Foram eleitos sócios efectivos o sr. Henrique da Silva Campos, e correspondente nacional o sr. Americo Augusto Mendes, de S. Tomé.

Lisboa, 29 de Janeiro de 1918.

O 2.º Secretario

*Hildebrando Gonçalves*

Sessão de 14 de Fevereiro de 1918.

Presidente: *sr. Mourato Vermelho*.

1.º Secretario: *sr. Ernesto dos Santos*.

2.º Secretario: *Hildebrando Gonçalves*.

Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

No expediente alem de jornais e revistas várias figura: Um officio da Direcção Geral de Saude, pedindo a esta colectividade, a informe do consuma provavel no corrente ano de agulhas de platina e termómetros clinicos, a fim de habilitar o govêrno britanico no rateio a fazer de aqueles artigos pelos países aliados.

Um officio do presado consócio sr. Soares Teixeira, agradecendo a sua eleição de sócio benemérito.

Um convite da Direcção do Ateneu Comercial de Lisboa, para uma festa que vai realizar.

O sr. *Presidente*, informa a assembléa ter sido nomeado vogal da Comissão Official de Reforma do Exercício da Farmacia e da qual fazem parte 3 farmaceuticos e 2 empregados de farmácia e que só teve conhecimento da sua nomeação pelos jornais.

Acha que embora a Comissão lhe parecesse ficar com uma constituição heterogenea e talvez inconveniente para a produção dum trabalho harmónico, não duvidou em iniciar a sua colaboração nos trabalhos da mesma, por razões várias de oportunidade.

Diz que os delegados da Associação dos Empregados de Farmácia não têm comparecido com assuidade, o que lhe dá a impressão de que se desinteressam do assunto e a continuarem assim, não poderá a Comissão prosseguir nos seus trabalhos.

Informa tambem o sr. *Presidente* que em cumprimento da deliberação da ultima assembléa a que presidiu, procurou acompanhado do 1.º vice-secretário, no impedimento dos secretários efectivos, o sr. Ministro do Interior, a quem expõe a situação difficil em que se encontram os farmaceuticos devido aos preços elevadissimos que têm atingido alguns productos quimicos e drogas, constituindo verdadeiras especulações, prometendo S. Ex.<sup>a</sup>, envia os seus esforços no sentido de reprimir esses abusos e pediu para lhe apresentarem uma lista de productos sôbre os quais maior especulação se tenha exercido.

O sr. *Cisneiros e Faria*, comunica a assembléa um pedido do nosso consócio sr. Jaime Costa, mobilisado em França, sôbre assuntos militares.

O sr. *Morais*, diz parecer-lhe que aqueles assuntos serão regulados na próxima ordem do exército.

O sr. *Cisneiros e Faria*, dá uma carta do sr. Antonio Guima-



rães, assistente da Escola de Farmácia do Porto, em que faz considerações várias sobre a equiparação do antigo curso de farmácia, ao curso dos liceus e manifesta a opinião de que com a equiparação deve ser mais elevada, para o que pede que a Sociedade inste junto do sr. Ministro de Instrução, naquele sentido.

Foram nomeados os srs. Cisneiros e Faria, Morais e Serafim Pereira, para tratar deste assunto.

O sr. *Marques de Sousa*, deseja saber o que ha com respeito a uma comissão nomeada ha tempos para tratar da remodelação dos nossos estatutos.

O sr. *Jesus*, informa, que essa comissão tem alguns trabalhos feitos, não chegando a conclui-los por ausencia dalguns dos seus membros que foram mobilizados.

O sr. *Marques de Sousa*, manda para a mesa, com a nota de "urgentissimo" a proposta seguinte:

"Considerando que os estatutos por que esta Sociedade se rége datam de 1895 e que precisam ser reformados de forma a dar-se-lhe uma orientação em harmonia com a legislação e interesses actuais, e assim poder oficialmente defender os justos interesses dos seus associados, sem com tudo perder o seu caracter scientifico.

Considerando que a classe farmaceutica necessita hoje mais do que nunca defender os seus interesses.

Considerando que a Comissão em tempos nomeada para esse fim não apresentou os seus trabalhos por motivos justificados.

Considerando que alguns dos seus membros se encontram impossibilitados de desempenhar o seu mandato por ausencia no estrangeiro.

Proponho que seja remodelada a dita Comissão e com a máxima urgencia conclua os seus trabalhos.

(a) Carlos Marques de Sousa.

Aprovada a admissão da proposta, foi discutida e aprovada, ficando a comissão constituída pelos Ex.<sup>mos</sup> Srs. Mourato Vermelho, João Francisco de Jesus, Cisneiros e Faria, Joaquim Pedro de Morais e Carlos Marques de Sousa.

Antes de encerrar a sessão o Snr. Presidente refere-se à justa homenagem prestada por esta Sociedade ao prestimoso consócio Snr. Soares Teixeira, dedicado e zeloso bibliotecário a quem se devem inapreciáveis serviços. Foi eleito sócio correspondente nacional o Snr. José Joaquim Neves, de Paredes do Bairro.

### Sessão de 26 de Fevereiro de 1918.

Presidente: sr. *Joaquim Pedro de Moraes*;

1.º Secretário: sr. *Ernesto dos Santos*;

2.º Secretário: sr. *Hildebrando Gonçalves*.

Foi lido o expediente e acta da ultima sessão e aprovada.

O sr. *Moraes*, participa que os colegas srs. José Pedro Alves e Serafim Pereira, 2.ºs assistentes da Escola de Farmácia de Lisboa se lhe dirigiram ha dias solicitando a intervenção da Sociedade, junto do Concelho Escolar da mesma Escola, para que seja aberto concurso das vagas existentes de professor ordinário e extraordinário; e que tendo-se alvitrado uma reunião extraordinária para tratar do assunto, foi esta ideia posta de parte, para evitar perdas de tempo e resolvido como se fez, que uma comissão procurasse um dos professores e lhe pedisse para instar junto do Concelho Escolar pela abertura dos concursos.

Tiveram os comissionados daquele professor a resposta de que a vaga do professor ordinário já tinha sido preenchida e a de extraordinário estava dependente dos trabalhos duma comissão nomeada para revêr o ensino de Farmácia, em vista do que solicitado a sua Ex.<sup>a</sup> o não preenchimento daquela vaga, enquanto a Comissão não apresentasse os seus trabalhos pedido que sua Ex.<sup>a</sup> ficou de transmitir ao Conselho da Escola.

Foi nomeada uma comissão composta dos srs. presidente Mourato Vermelho, Joaquim Pedro de Moraes, Cisneiros e Faria, Carlos Candido Coutinho, Marques de Sousa e Fadon Lizasso para continuar a tratar do assunto e trazer o resultado dos seus trabalhos à assembleia.

O sr. *Moraes* e outros consócios referem-se ao facto do sr.

Bernardo Augusto da Costa Simões, 1.º assistente da Escola de Farmácia de Lisboa, mobilizado em França, não ter sido nomeado para a vaga existente de professor extraordinário da dita Escola, como sucedeu noutras escolas do País apesar de durante bastantes anos ter desempenhado o lugar de 1.º assistente com muita competência, comprovada pelos próprios professores e ex-alunos e a sua preparação ser igual à da maioria dos professores das escolas de Farmacia, os quais diga-se de passagem, têm dado boas provas no desempenho das suas funções.

Foram aprovados dois votos de sentimento pelos falecimentos: do consócio sr. António Maria Martins de Jesus e dum filho do sr. João Bispo.

#### Sessão de 11 de Março de 1918

Presidente: o 1.º secretario, sr. *Vitor Branco*;

1.º secretario: sr. *Hildebrando Gonçalves*;

2.º secretario: sr. *Luiz Sequeira*.

Foram lidos e aprovados a acta da ultima sessão e o balancete do mez de Janeiro.

Pelo sr. Presidente foram propostos e aprovados votos de sentimento pelos falecimentos dum filho do sr. Carlos Candido Coutinho e duma filha do sr. Joaquim Mendes Correia.

O sr. *Gonçalves Guerra* lastima não estar presente o sr. Presidente; pois desejava referir-se à reforma do exercício profissional, assunto que sabe sua ex.<sup>a</sup> tem acompanhado de perto.

Foi lido um officio enviado pelos srs. Carlos Candido Coutinho e Marques de Sousa, em que propõem o arrendamento do laboratório da Sociedade, para exploração de análises químicas e industriais, resultando assim mais uma fonte de receita para a Sociedade e nenhum prejuizo para ela visto o laboratório ha muito não funcionar por falta de aparelhos e utensilios.

O sr. *Jesus* diz discordar da proposta.

O sr. *Cisneiros e Faria* é de opinião que os nomes que subscrevem o officio merecem a maior consideração e assim devia-se nomear uma comissão para estudar o assuntó, o que propõe