

commission, composée de M. M. les DRS. SOUSA GOMES e MASTBAUM, membres da « *Commissco technica dos methodos chimico-analyticos* », crée parmi nous par le décret royal du 22 janvier 1904.

V

Comme conclusions de cette exposition, qu'il nous soit permis d'affirmer :

1.^o Qu'il est inexact de dire que les « *geropigas* » portugaises soient de mouïts cuits ou mouïtes concentrés; elles sont tout simplement de vins mutés à l'alcool ou *mistelles*.

2.^o Qu'il y a des « *geropigas* » blanches, blondes et rouges. Seules, les dernières sont *quelque fois* concurrencées par la « *baga* », mais pas toujours.

3.^o Qu'il est complètement inexact de dire que les vins de Porto sont préparés avec de vins cuits, colorés et renforcés par la matière colorante du caremel et de mélasses. Ces manipulations sont l'affaire des imitateurs ou des fabricants d'ici, et surtout d'ailleurs, car il est aussi difficile d'imiter le véritable Porto que le Bourgogne et le Bordeaux (1).

Estudo dos methodos de investigação e doseamento dos azotitos nas aguas

POR

J. Salgado

Todos os higienistas são unanimes que a presença dos azotitos nas aguas é indicio de inquinação recente pelos liquidos de esgoto.

(1) Outre les grands ouvrages sur les vins de Porto, on peut consulter avec fruit au sujet de leur préparation le memoire sous le titre — *Douro et ses vins*, presentee au IV congres internationale de chimie appliquée par M. AFFONSO CABRAL, dont l'auteur a fait une tirage à part à 1902; et les articles de M. ROCQUES dans la *Revue de viniculture* du 23 et 30 août 1902, sous le titre — *Le Porto et la region vinicole de Douro*. Ces dernières note sont exactes, et se basent sur les renseignements de Villa Maior. Les *vins doux* dont parle l'auteur (p. 238) sont les « *geropigas* ».

M. CABRAL ne parle directement de « *geropigas* », parce que les vins des régions plus nobles de Douro, dans de bonnes années, ne les exigent.

A sua determinação é, por este facto, absolutamente necessaria para julgar da pureza d'uma agua e até para indicar a sua origem:— as aguas de fontes são geralmente isentas do azoto nitroso, as aguas de rios são fracamente carregadas, as de pços ou esgotos são-o sempre fortemente.

Muitos são os methodos para determinar ou dosear os nitratos, sendo mesmo alguns considerados, a justo titulo, como de sensibilidade infinitesimal.

Em virtude do alto valor d'esta determinação, procuramos fazer um estudo comparativo d'esses diversos methodos a fim de escolher o mais sensivel e o menos sujeito a causas de erro.

Os methodos para o doseamento podem aggrupar-se em duas classes: *Methodos volumetricos e methodos colorimetricos*

I. Methodos volumetricos (1)

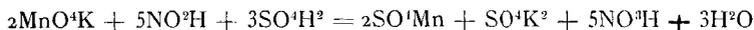
Puzemos de parte o estudo d'estes methodos que, embora rigorosos, só se applicam a quantidades de acido azotoso relativamente elevadas (mais de 1 mgr. em 100 c³ da agua), o que não é o caso das aguas.

II. Methodos colorimetricos

Sobre estes methodos, como mais sensiveis, é que recahiu o nosso estudo comparativo.

(1) Nos methodos volumetricos comprehendemos:

a) *Methodo por oxydação pelo permanganato de potassio* (PEAN DE ST. GILLES, aperfeiçoado por KUBEL). A theoria d'este processo é expressa na equação seguinte:



b) *Oxydação pelo chlorato de potassio* (GRÜTZNER).

c) *Oxydação pela agua oxygenada* (RIEGLER).



d) *Pela reacção sobre o iodeto de potassio*, com determinação do iodo, pelo acido arsenioso, hyposulfito de sodio (ROBIN), etc.

e) *Transformação do acido azotoso em ammoniaco*.

Este methodo tambem se póde incluir nos methodos colorimetricos, se a determinação do ammoniaco se fizer pelo methodo de NESSLER.

1. *Methodo de TROMMSDORFF* — Este methodo consiste no tratamento da agua (50 c³), acidulada por 1 c³ de acido sulfurico a 1/3, por 1 c³ do reagente amido iodetado (1). Dá na agua contendo acido azotoso uma coloração azul, que se fôrma com mais ou menos rapidez e tanto mais intensa, quanto maior fôr a quantidade d'esse acido. Esta coloração é devida á acção do acido azotoso libertado, pelo acido sulfurico, sobre o iodeto pondo em liberdade o iodo, que se combina com a amido, formando o iodeto de amido (*azul*).

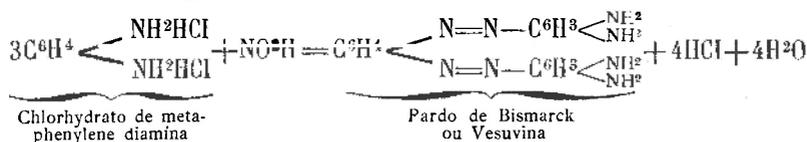
2. *Methodo do aceto-phenol* (GRANDWAL LAJOUX) — Consiste na transformação, por meio do acido nitroso, do acido acetophenico (2) em acido picrico (trinitrophenol).

Opéra-se como para a investigação dos nitratos pelo processo dos mesmos auctores.

3. *Methodo de GRIESS com o chlorhydrato de metaphenyléne diamina*. — Baseado na produção d'um composto azoico o «pardo de Bismarck ou Vesuvina», pela acção do acido azotoso sobre aquelle sal de amina.

A 50 c³ da agua addicionar 1 c³ de soluto aquoso a 1/100 do reagente, descorado pelo negro animal, e 1 c³ de acido sulfurico a 1/3. Obtem-se uma coloração amarella, alaranjada ou pardo-amarellada segundo a riqueza da agua em nitrito.

A equação chimica que explica a formação do Pardo Bismarck é a seguinte:



(1) O reagente amido iodetado, reagente de TROMMSDORFF, prepara-se da forma seguinte: Amido 4 gr.; chlorreto de zinco 20 gr.; agua destillada 100 c³. Desfaz-se o amido com uma pouca de agua, dissolve-se o chlorreto de zinco em agua fervente, deita-se n'elle a pouco e pouco o amido, continua-se a ebullicão, renovando a agua que se evapora até que o soluto fique claro; dilue-se depois com agua destillada, junta-se 4 gr. de iodeto de zinco puro e secco, perfaz-se o volume de 1 litro, filtra-se e guarda-se em frascos escuros, bem rolhados, e conserva-se na obscuridade. O reagente diluido com 5 vezes o seu volume de agua destillada, não deve córar pela addição de acido sulfurico diluido.

(2) Obtem-se dissolvendo 3 gr. de phenol puro, crystallizado, em 37 gr. de acido acetico crystallisavel.

4. *Methodo de RIEGLER*—*a*) A 100 c³ de agua juntar uma pequena quantidade (cêrca de 0,05 gr.) de acido naphtonico, 5-6 gottas de acido chlorhydrico concentrado e 30 gottas de ammoniaco puro (1). Obtem-se uma coloração avermelhada bastante intensa, com quantidades relativamente pequenas de acido azotoso (0,00001 gr. em 100 c³).

b) O mesmo auctor apresentou uma modificação a este methodo que o torna bem mais sensivel.

O reagente que emprega é uma solução de 2 gr. de naphto-nato de sodio e 1 gr. de β -naphtol, purissimo em 200 c³ de agua (?).

100 c³ da agua são adicionados de 20-30 gottas do reagente, 4 gottas de acido chlorhydrico concentrado e, depois de agitação, de 20 gottas de ammoniaco, lançadas ao longo do vaso para não misturar as duas camadas.

Com pequenissimas quantidades de acido azotoso manifesta-se na superficie de separação um anel avermelhado. Pela agitação o liquido córa de vermelho mais ou menos intenso conforme a quantidade de azoto nitroso.

Segundo RIEGLER este reagente é sensivel a 1 para 100 milhões.

N'esta reacção o acido azotoso transforma o naphto-nato de sodio em diazo-naphtalino-sulfato, que com o β -naphtol e ammoniaco dá origem um composto azoico vermelho.

Tambem se póde empregar o reagente em pó, como no processo anterior, tomando a quantidade correspondente ás 20-30 gottas da mistura das duas substancias, na proporção acima, e lançando-as nos 100 c³ da agua. Assim, evita-se o inconveniente, da alterabilidade da solução, augmentando a sensibilidade do reagente.

5. *Methodos de DENIGÈS*:—*a*) *Mistura d'um soluto de phenol com o acetato mercurico* (2)—Misturar vol. eguaes das duas so-

(1) *Zeitschrift für Analytische Chemie*—xxxvi—1897, p. 306.

(2) *Zeitschrift für Analytische Chemie*—xxxvi—1897, p. 577.

(3) Os reagentes preparam-se da fórmula seguinte: A—Phenol puro 1 gr.; acido sulfuricc 4 c³, agua destillada 100 c³—B. Acetato mercurico em

luções, levar á ebullição e adicionar a agua a analysar em quantidades variaveis segundo a riqueza em azoto nitroso. Depois de ebullição forma-se um liquido de côr rosada ou vermelha, havendo nitritos.

O auctor dá-lhe uma sensibilidade maxima para 0,2 mgr. de azoto nitroso.

b) *Soluto acetico de anilina* (1)—Em tubo de ensaio deitar 5 c³ do reagente e uma quantidade de agua variando de 1 gotta a 10 c³; existindo nitritos obtem-se depois de ebullição uma coloração que varia do amarello palha ao alaranjado carregado segundo a quantidade de azoto nitroso, devida á formação d'um derivado amido-azoico da benzina.

Esta coloração passa a vermelho pela addição de um acido mineral. A côr vermelha, pela sua maior intensidade, permite mais facilmente que a sua correspondente amarella caracterisar o acido azotoso n'uma solução, contendo até 0,2 mgr. d'aquelle acido (para estas quantidades é preciso empregar 50 c³ do reagente e 100 c³ da agua).

c) *Solução de resorcina* (2)—Em tubo de ensaio deitar algumas gottas da solução a analysar, 2 c³ de acido sulfurico e 5 gottas do reagente e agitar.

A presença dos nitritos manifesta-se por uma coloração vermelho carmin ou azul violaceo muito intensa, já com 0,01 mgr. de acido azotoso, no volume do liquido empregado.

6. *Methodo de BARBET et JANDRIER* (3). — O reagente empregado é como no methodo c) de DENIGÉS, a resorcina. A modificação consiste em a empregar no estado solido. Operam dissolvendo em 2 c³ da agua a analysar cerca de 0,1 gr. de resorcina

pó 5 gr.; acido acetico crystallisavel 20 c³; agua 100 c³; ou então a solução seguinte: B. Oxydo mercurico 3,50 gr.; acido acetico cryst. 20 c³; agua 100 c³;—misturar, agitar alguns minutos, adicionar 1/2 c³ de acido sulfurico e filtrar. As soluções devem conservar-se em separado senão forma-se um composto phenolico de mercurio, que deposita.

(1) Anilina pura 2 c³; acido acetico crystallisavel 40 c³; agua q. b. para 100 c³.

Se pela addição do acido acetico o liquido ficar córado, basta, para que a côr desapareça, leval-o á ebullição.

(2) Resorcina 1 gr.; agua destillada 100 c³; acido sulfurico x gottas.

(3) *Journal de Pharmacie et de chimie*—6.º s.º, t. iv, 1887, p. 248.

e adicionam 1 c³ de acido sulfurico concentrado, lançado cuidadosamente para não misturar os dois liquidos.

Na superficie de separação forma-se um anel de côr rosada que se vae tornando mais intenso; agita-se então lentamente, para não elevar muito a temperatura e, ao fim de uma hora, observa-se a intensidade da côr que o liquido tomou por completo.

Segundo os AA., as aguas contendo $1/10000000$ de NO²Na, dão ainda coloração rosea muito caracteristica.

Para doseamento, comparam a coloração obtida com a de soluções diluidas de chloreto de cobalto, correspondentes a quantidades de nitritos determinadas.

7. *Methodo de SCHUYTEN* (1) — Consiste no emprego da antipyrina em solução a $1/100$ em acido acetico a $1/10$. Volumens eguaes da solução e da agua a analysar dão, quando existirem nitritos, uma côr verde no espaço d'um minuto.

(Continua). .

Distribuição do enxofre na economia

(Trabalho experimental feito no Gabinete de chimica da Escola medico-cirurgica do Porto)

PELO

Prof. Alberto d'Aguiar

O problema do mecanismo da nutrição organica está ainda bem longe d'uma solução, mesmo approximada. São tão rapidas e multiplas as mutações chemicas que a caracterisam, tão complicadas as reacções que a definem, tão instaveis, complexos e mal conhecidos os corpos que n'estas entram, que, a despeito da multidão de factos desvendados e da legião dos que, como KOSSEL, BUNGE, CARRACIDO, GAUTIER, HOUGOUNENQ, ARTHUS, etc., se afinam com denodo ao estudo da chimica biologica, que

(1) *Journal de Pharmacie et de chimie* — 6.º s.º t. v, 1897, p. 172.