

Em 5 de janeiro de 1911:

N.º 10:192. — Classes 33.ª e 53.ª

**A. & O. Hendrick, Dolhain, Belgica.**

Destinada a creme e tinta para calçados, oleos para calçados e encausticos para encerrar soalhos, linoléum, marmores, moveis, etc.

Em 6 de janeiro de 1911:

N.ºs 10:193 e 10:194. — Classe 38.ª

**Metallwarenfabrik Seebach vormals Emil Ncher G. m. b. H., Seebach-bei Villach, Austria.**

Destinadas a loiça de ferro esmaltada.

N.º 10:195. — Classe 38.ª

**Os mesmos.**

Destinada a mercadorias esmaltadas.

N.º 10:196. — Classe 25.ª

**Werner & Pfeider, Oesterreichische, Industriewerk, Kommanditgesellschaft, Wien XVI, Austria.**

Destinada a aeroplanos e suas respectivas peças, helices para vehiculos aereos, motores para vehiculos aereos e peças d'estes motores.

Em 9 de janeiro de 1911:

N.ºs 10:197 e 10:198. — Classes 44.ª, 45.ª, 46.ª, 47.ª, 52.ª e 53.ª

**Dame Carême, née Marthe-Francine Amiot, Paris, França.**

Destinadas a pantufas, sapatos de linho com solas de esparto, bauchas, meias, piugas de papel, cautchuc, tecidos impermeaveis, estofos diversos.

N.ºs 10:199 e 10:200. — Classe 79.ª

**Fernand-Léon Ducatte, Paris, França.**

Destinada a productos pharmaceuticos.

N.º 10:201. — Classes 58.ª e 79.ª

**H. Maridan, Paris, França.**

Destinada a productos hygienicos e de perfumaria.

N.ºs 10:202 e 10:203. — Classes 11.ª, 58.ª e 79.ª

**Société Chimique des Usines du Rhône, Paris, França.**

Destinada a productos pharmaceuticos, productos de perfumarias, productos para a photographia, chimicos e outros.

N.º 10:204. — Classe 79.ª

**Les Grands Laboratoires Belges, Société anonyme, La Louvière, Belgica.**

Destinada a productos pharmaceuticos e hygienicos.

N.º 10:205. — Classe 29.ª

**Société anonyme des Carrières de Vault et Gaurain-Ramecroix (anciens établissements Alexandre Dapsens). Vault-les-Tournai, Belgica.**

Destinada a cimento e productos similares.

N.º 10:206. — Classes 62.ª e 63.ª

**Joseph de Pooter, Lierre, Belgica.**

Destinada a productos alimenticios, especialmente conservas de legumes, fructos temporões etc.

N.ºs 10:207 a 10:212. — Classe 45.ª

**Landoldt & C.ª, Zurich, Suissa.**

Destinadas a seda crua, tinta, grega, seda em obra de todo o genero, seda brilhante, seda-chappe, seda para bordar, seda artificial e sedas de todo o genero.

N.º 10:213. — Classe 45.ª

**Os mesmos.**

Destinada a seda crua, tinta, grega, seda em obra de todo o genero, seda brilhante, seda-chappe, de bordar e sedas de todos os generos, tudo isto de proveniencia chinesa.

N.ºs 10:214. — Classes 44.ª, 45.ª, 46.ª, 47.ª, 48.ª, 49.ª, 51.ª, 52.ª e 58.ª

**Soto Fernandez & C.ª, Sen C, Habana, Cuba.**

Destinada a tecidos de seda animal ou vegetal, lã, algodão ou linho; rendas, fitas, confecções de vestidos e de roupa de corpo para senhoras, e creanças, espartilhos, tecidos de malha, meias, camisetas, calças, lenços e perfumaria.

Em 10 de janeiro de 1911:

N.º 10:215. — Classes 62.ª, 63.ª, 64.ª, 65.ª, 67.ª e 68.ª

**M. Stchaner Roth, Vigo, Pontevedra, Hespanha.**

Destinada a oleos, conservas vegetaes e de peixe, mendobim, vinhos, licores e em geral toda a qualidade de productos alimenticios.

N.º 10:216. — Classes 8.ª, 28.ª e 32.ª

**Poldihütte, Tiegelgusstahlfabrik, (raison sociale), Wien I, Austria.**

Destinada a aço, produções de aço de todos os generos e armas de fogo.

São convidados todos aquellos que se julguem prejudicados pela protecção das referidas marcas em Portugal a apresentarem as suas reclamações na 1.ª Secção da Repartição da Propriedade Industrial, no prazo de tres meses a contar da data da publicação do terceiro aviso.

Direcção Geral do Commercio e Industria, em 26 de janeiro de 1911. — O Director Geral, *E. Madeira Pinto*.

### Registo de marcas

#### Titulos concedidos

Para conhecimento de quem interessar se faz publico que, nas datas abaixo indicadas, foram concedidos os registos provisorios das marcas que seguem:

Em 16 de janeiro de 1911:

N.º 12:900. — Classe 68.ª

**Anthero & Filho, estabelecidos em Villa Nova de Gaia.**

Destinadas a vinhos.

Concedida com a clausula de supprimir ou substituir as iniciaes que se vêem na marca pelas da firma requerente.

Em 20 de janeiro de 1911:

N.º 13:016. — Classe 79.ª

**Lucio Velloso da Rocha, estabelecido em Lisboa.**

Destinada a um producto pharmaceutico.

N.º 13:023. — Classe 13.ª

**E. A. White, Limited, estabelecidos em Beltring, Inglaterra.**

Destinada aos artigos d'esta classe.

N.º 13:027. — Classe 53.ª

**C. Correia Pereira, estabelecido em Lisboa.**

Destinada aos productos d'esta classe.

Da data da publicação do presente aviso começa a contar-se o prazo de tres meses para os recursos perante o Tribunal do Commercio.

Direcção Geral do Commercio e Industria, em 23 de janeiro de 1911. — O Director Geral, *E. Madeira Pinto*.

#### Recusa de registos

Para conhecimento de quem interessar se faz publico que nas datas abaixo indicadas foram recusados os registos das marcas que seguem:

Em 20 de janeiro de 1911:

N.º 12:988. — Classe 62.ª

**João Marques Cancio, estabelecido em Setubal.**

Destinada aos productos d'esta classe.

Recusado porque o requerente não prova ter direito ao uso do nome que se vê na marca.

N.º 12:989. — Classe 72.ª

**José Pinto de Sousa, Successores, estabelecidos em Gouveia.**

Destinada aos productos d'esta classe.

Recusado por lhe ser applicavel o disposto no artigo 258.º do regulamento de 28 de março de 1895.

Em 16 de janeiro de 1910:

N.º 12:994. — Classe 68.ª

**Borges & Irmão, estabelecidos no Porto.**

Destinada aos productos d'esta classe.

Recusado por estar incurso no n.º 9.º do artigo 85.º da carta de lei de 21 de maio de 1896.

N.º 13:001. — Classe 39.ª

**Gastão de Almeida Santos, estabelecido em Lisboa.**

Destinada a fogareiros a petroleo sem torcida.

Recusado por estar incurso no n.º 8.º do artigo 85.º da carta de lei de 21 maio de 1896.

Em 20 de janeiro de 1910:

N.º 13:002. — Classe 68.ª

**A. Romariz Filhos, com sede em Villa Nova de Gaia.**

Destinada a vinhos.

Recusado porque a palavra que constitue a marca não pode ser considerada como denominação de phantasia.

N.º 13:003. — Classe 68.ª

**Os mesmos.**

Destinada ao mesmo.

Recusado pelo motivo anterior.

N.º 13:004. — Classe 68.ª

**Os mesmos.**

Destinada ao mesmo.

Recusado pelo motivo anterior.

N.º 13:010. — Classe 68.ª

**Real Companhia Vinicola do Norte de Portugal, com sede no Porto.**

Destinada aos productos d'esta classe.

Recusado por estar incurso no n.º 9.º do artigo 85.º da carta de lei de 21 de maio de 1896.

N.º 13:011. — Classe 68.ª

**A mesma.**

Destinada ao mesmo.

Recusado porque a palavra que constitue a marca não pode ser considerada como denominação de fantasia, por poder ser interpretada como indicação de um monopolio que a requerente não possui.

N.º 13:015. — Classe 79.ª

**Antonio José da Silva, estabelecido em Lisboa.**

Destinada a um producto pharmaceutico.

Recusado por estar incurso no n.º 9.º do artigo 85.º da carta de lei de 21 de maio de 1896.

N.º 13:024. — Classe 78.ª

**E. A. White, Limited, estabelecido em Beltring, Inglaterra.**

Destinada aos artigos d'esta classe.

Recusado pelo motivo anterior.

N.º 13:025. — Classe 79.ª

**A mesma.**

Destinada aos artigos d'esta classe.

Recusado pelo motivo anterior.

N.º 13:028. — Classe 58.ª

**The Koko Maricopas Company, Limited, com sede em Londres.**

Destinada aos productos d'esta classe.

Recusado pelo motivo anterior.

Da data da publicação do presente aviso começa a contar-se o prazo de tres meses para os recursos perante o Tribunal do Commercio.

Direcção Geral do Commercio e Industria, em 23 de janeiro de 1911. — O Director Geral, *E. Madeira Pinto*.

#### 2.ª Secção

#### Avisos

Faz-se publico que por despacho ministerial d'esta data foi indeferido o pedido de patente de introdução de nova industria n.º 265, feito por Antonio Castanheira de Moura, para o «fabrico de parafusos de ferro e de latão com rosca para madeira, com exclusão dos parafusos».

Direcção Geral do Commercio e Industria, em 1 de fevereiro de 1911. — O Director Geral, *E. Madeira Pinto*.

Faz-se publico que por despacho ministerial d'esta data foi indeferido o pedido de patente de introdução de novo processo industrial n.º 267, feito por D. Fernando de Almeida, Rafael Cruz Lazameta e Domingos Cruz Lazameta, para concentração de mosto por processos aperfeiçoados, não executados industrialmente em Portugal.

Direcção Geral do Commercio e Industria, em 1 de fevereiro de 1911. — O Director Geral, *E. Madeira Pinto*.

Faz-se publico que, por despacho d'esta data, foi indeferido o pedido de deposito de modelo de precinto requerido em 7 de setembro de 1910 por Manuel Emilio Martins, e que, sob o n.º 384, foi publicado no *Diario do Governo* n.ºs 207 a 209 de 17, 19 e 20 de setembro de 1910, porque aquelle modelo representa uma variante de forma de execução do objecto privilegiado pela patente de invenção n.º 7:032.

Direcção Geral do Commercio e Industria, em 2 de fevereiro de 1911. — O Director Geral, *E. Madeira Pinto*.

#### Direcção Geral da Agricultura

##### Repartição dos Serviços Agronomicos

Attendendo ao disposto no artigo 69.º da parte 3.ª do decreto de 24 de dezembro de 1901: manda o Governo Provisorio da Republica Portuguesa, pelo Ministro do Fomento, que sejam publicados no *Diario do Governo* e adoptados nos laboratorios chimicos dependentes da Direcção Geral da Agricultura os «Methodos officiaes para a analyse dos adubos, correctivos agricolas, fungicidas e das forragens para o gado», que foram propostos pela commissão technica dos methodos chimico-analyticos e fazem parte integrante d'esta portaria.

Paços do Governo da Republica, em 16 de dezembro de 1910. — O Ministro do Fomento, *Manuel de Brito Camacho*.

Methodos officiaes para a analyse dos adubos, correctivos agricolas, fungicidas e das forragens para o gado

#### 1.ª PARTE

##### A. — Adubos agricolas

##### I. — Colheita das amostras

1. Quando o adubo for pulverulento e sensivelmente homogeneo, introduz-se no monte, barrica ou sacco, que o contém, uma sonda com 0m,030 de diametro e de comprimento sufficiente para atravessar meia espessura ou meia altura da massa, sendo cada volume sondado por dois lados oppostos. As porções de substancia extrahidas nas diversas sondagens lançam-se dentro de um vaso ou sobre um taboleiro, misturam-se perfeitamente e guardam-se em frascos de vidro de boca larga, da capacidade de meio litro.

Para este trabalho ser bem feito é preciso attender ás seguintes precauções:

a) Colher as parcelas de adubo para a amostra em diferentes sacos ou barricas, entre 1 a 5 por cento do lote;  
b) Encerrar immediatamente 400 a 500 grammas da amostra em frascos perfeitamente enxutos, rolhando-os e lacrando-os, de modo que a substancia se não demore ao contacto do ar;

c) Quando se tratar de adubos chimicos ou commerciaes, cujos envulucros sejam acompanhados de etiquetas ou sellos, convem juntar aos frascos *specimens* d'esses distinctivos, e indicar no rotulo as marcas observadas nos mesmos envulucros;

d) Para introduzir a sonda nas barricas far-se-ha primeiro um furo de trado em cada topo.

2. Quando os adubos não forem pulverulentos nem sensivelmente homogeneos, ou quando, como succede com o guano, superfosfatos, *poudrette* e outros, se apresentarem com pedras ou torrões, aquellas serão separadas e estes desfeitos por attrito em um almofariz com pilão de madeira, passando depois a substancia por um crivo com orificios de 0<sup>m</sup>,003 de diametro. Tomar-se-ha nota da quantidade de substancia que ficou no crivo, a qual será guardada em frascos á parte, não devendo esta operação ser feita em menos de 1 kilogramma de adubo.

Prepara-se uma amostra media, attendendo ás regras acima indicadas, e enchem-se com ella tres frascos de 500 grammas cada um, que serão remetidos para o laboratorio devidamente rolhados, atados e sellados, servindo um para a analyse e dois para *contra-prova*, em caso de duvida.

As pedras encontradas nestes adubos serão tambem acondicionadas em frascos de vidro e remetidas para o laboratorio, especificando-se no rotulo a percentagem em que foram encontradas no adubo.

Nos adubos em que pela sua natureza não for facil proceder á crivagem tira-se uma amostra media de 25 kilogrammas.

3. Quando o adubo for constituido por substancias mineaes pouco homogeneas, taes como as fosforitas e outros fosfatos, o gesso em pedra, o calcareo, etc., a amostra deve ser colhida nos proprios vagões, carros ou barcos, na occasião da expedição, separando-se um cesto ou um carrinho de mão em cada 10 ou 100, segundo a importancia da remessa. A parte assim reservada deve ser reduzida a pó, e d'ella serão colhidas as amostras conforme acima fica determinado.

4. Quando os adubos forem liquidos deverão ser muito bem agitados e misturados, enchendo-se immediatamente tres garrafas de litro, as quaes constituirão a amostra.

5. Quando os adubos forem pastosos e pouco homogeneos, como succede com o estrume de curral, os lixos e limpezas de ruas, etc., em cada vagão ou carga tiram-se 50 a 100 kilogrammas; mistura-se tudo muito bem em um monte e guardam-se tres amostras de 1 kilogramma em frascos de vidro, de boca larga.

6. Para ficarem com a devida autenticidade, os frascos deverão ter a rolha ligada ao gargalo por meio de uma fita de nastro, lacrada com os sinetes do lavrador, do commerciante ou da autoridade que proceder á colheita das amostras, ou de quem os representar.

Antes de ser lacrado o frasco, colloca-se-lhe um rotulo com as seguintes indicações:

- Designação do adubo;
- Quantidade de sacos, barricas, etc.; seu peso, estado de apresentação, etc.;
- Nomes do expedidor e do destinatario, e os seus domicilios, sempre que seja possivel;
- Numero de senha de remessa ou da guia de despacho, quando possa ser.

Os rotulos serão lacrados e sellados em um dos cantos e rubricados pelo agente, autoridade ou individuo competentemente autorizado a fazer a colheita das amostras.

## II. — Instruções para a abertura dos frascos e preparação da amostra para ser analysada

7. Antes de se proceder á abertura dos frascos, o chimico deverá certificar-se de que a amostra está em perfeito estado de integridade, tomando nota de qualquer observação respeitante ao acondicionamento.

Aberto o frasco, deita-se todo o seu conteudo numa capsula de porcelana e mistura-se tudo muito bem, desfazendo os torrões por attrito entre duas tábuas com as superficies onduladas.

Se a substancia estiver sufficientemente secca, faz-se passar através de um crivo com orificios de 0<sup>m</sup>,001 de diametro. Pesam-se as particulas que não passaram nem se desfazem por simples attrito e toma-se nota do peso; pisam-se em um almofariz e depois mistura-se tudo muito bem.

8. Quando as substancias forem pastosas, dividem-se com uma espátula em pequenas porções e misturam-se perfeitamente, amassando-as.

Na maior parte dos casos, o estado pastoso é devido á humidade, que se determina na estufa; depois de secca a substancia, mistura-se e pulveriza-se cuidadosamente.

Comtudo, ha substancias, como os superfosfatos de cal, que se modificam profundamente pela exsiccção, e que por isso teem de ser analysadas no seu estado normal, tomando-se nota da humidade, quando se quiser referir o elemento nobre a 100 partes de substancia secca.

Quando os adubos forem pastosos ou mais ou menos liquidos, secam-se primeiramente a 100° C., juntando-lhe algum acido oxalico, no caso de conterem combinações ammoniacaes volateis. A substancia, depois de secca, pisa-se perfeitamente em gral de porcelana.

9. É preciso, antes de se proceder á exsiccção da substancia, adquirir a certeza de que nenhuma modificação pode resultar d'ella para a composição do adubo. Assim, quando houver uma mistura de nitrato e de superfosfato de cal, a exsiccção pode decompor o nitrato eliminando bioxido de azoto; para obstar a este inconveniente, neutraliza-se o excesso do acido com uma quantidade conhecida de carbonato de calcio puro.

Quando os adubos contiverem nitratos e combinações ammoniacaes, a addição do acido oxalico poderia determinar o desprendimento de acido nitrico, durante a exsiccção. Neste caso é preciso fazer a exsiccção em dois lotes: um, com o acido oxalico, para evitar o desenvolvimento de ammoniaco, e este é o que serve para o doseamento do ammoniaco; outro, sem acido oxalico, para doseamento dos nitratos, com a substancia em condição de não serem decompostos os nitratos pelo calor.

*Observação.*— É preferivel, em vez de empregar o acido oxalico para evitar a perda do ammoniaco, fazer a exsiccção da substancia em um tubo aquecido a 100° C., ligado a um condensador de Liebig contendo 10 cc. de licor normal do acido sulfurico, e varrido por uma corrente de ar seco.

10. Os adubos constituidos por trapos de lã, coiro, unhas de animaes, chavelhos, sangue seco, etc., quando misturados entre si e com substancias inertes, constituindo adubos commerciaes, não podem ser pisados de modo a formar uma substancia homogenea, pelo que exigem um tratamento especial.

Pesam-se 50 gr. de substancia, introduzem-se num matraz de vidro, tarado, que comporte 1 litro; junta-se-lhe 350 cc. de acido sulfurico a 66° B., e submete-se a mistura em banho-Maria, durante doze horas, á temperatura de 80° C.

As substancias azotadas soffrem assim modificações completas que transformam uma parte do azoto (30 a 60 por cento) em ammoniaco. O resto do azoto fica solúvel no acido, mas não no estado de ammoniaco.

Durante a reacção deve agitar-se o matraz de tempos a tempos; terminada ella, tira-se o matraz da estufa, tapa-se com uma rolha de borracha de peso conhecido, deixa-se arrefecer e pesa-se. O peso achado, descontado da tara, representa o acido que se adicionou, mais a substancia empregada.

Para o doseamento do azoto, tiram-se rapidamente do matraz para um frasco de taras 10 cc. aproximadamente do liquido acido, que se pesa, seguindo-se depois o methodo de Kjeldahl (n.º 26), e fixando o ammoniaco em 20 cc. de acido sulfurico normal.

## III. — Analyse chimica dos adubos

### Exame preliminar dos adubos

11. Em geral, quem-manda analysar um adubo designa os elementos nobres que pretende conhecer; todavia acontece muitas vezes não haver um conhecimento aproximado da composição do adubo, caso em que o analysta tem de proceder á analyse qualitativa.

Em muitos casos é necessario determinar por meio de crivagens methodicas o grau de divisão dos adubos, porque será elemento importante para avaliar os seus effeitos agricolas.

12. *Pesquisa do azoto ammoniacal.*— Em um pequeno matraz de vidro introduzem-se 2 a 4 gr. de substancia; junta-se-lhe 10 a 20 cc. de agua distillada, aquece-se levemente, e deixa-se repousar, depois de haver agitado: a uma parte do liquido limpido adicionam-se alguns centímetros cubicos de soluto concentrado de soda caustica para libertar o ammoniaco, que se faz desprender pela ebullicção, e se denuncia pelo cheiro, bem como por azular o papel vermelho de tornesol.

13. *Pesquisa do azoto organico.*— Quando o adubo não contém saes ammoniacaes, é facil conhecer a presença do azoto organico, aquecendo em um tubo de ensaio, ao rubro-sombrio, uma mistura de 0,5 gr. de substancia e 10 gr. de cal sodada. A presença dos vapores ammoniacaes denuncia o azoto.

14. *Pesquisa do azoto nitrico.*— Em um pequeno matraz de vidro introduzem-se 1 a 2 gr. de substancia, que se tratam por 20 a 30 cc. de agua distillada; adicionam-se-lhe 2 a 4 gr. de limalha de cobre e 8 a 10 cc. de acido sulfurico, e submete-se a mistura á temperatura da ebullicção. Se ha desprendimento de vapores rutilantes, o adubo contém nitratos.

Não se aconselha o emprego de diphenylamina, sulfato de brucina, etc., porque estes reagentes, sendo extremamente sensiveis, accusam o acido nitrico, muito embora a substancia contenha somente vestigios d'elle.

15. *Pesquisa do acido fosforico.*— Em um tubo de ensaio introduz-se 1 gr. de substancia; junta-se-lhe 8 cc. de acido nitrico com igual volume de agua, ferve-se durante 2 minutos, e deixa-se depositar o residuo. Com uma pipeta extrahem-se para outro tubo uma parte do liquido claro, que se verte pouco e pouco sobre 10 cc. do soluto de nitromolybdato de ammonio.

Aquece-se brandamente e deixa-se arrefecer: se apparece um precipitado amarello (fosfomolybdato de ammonio), existe acido fosforico.

Quando se quiser saber se ha acido fosforico solúvel na agua, faz-se o primitivo tratamento da substancia simplesmente com agua distillada, e depois segue-se o methodo já descrito.

O soluto de nitromolybdato de ammonio prepara-se dissolvendo 150 gr. de molybdato de ammonio em 1 litro de agua, e deitando em seguida esta solução em 1 litro de acido nitrico puro com a densidade de 1,20.

16. *Pesquisa da potassa.*— Calcina-se ao rubro sombrio, em cadinho de porcelana ou de platina, 2 gr. de substancia, para eliminar o ammoniaco; deixa-se arrefecer, trata-se por 10 cc. de agua, filtra-se, e a 5 gottas de *filtratum* juntam-se 10 gottas do soluto de chloreto de platina (1:10). O apparecimento de um precipitado amarello indica a presença da potassa.

Mais rapido é o processo de Carnot.

Trituram-se num almofariz 4 gr. de substancia, junta-se-lhe 5 cc. de agua e filtra-se. A 2 cc. d'este liquido junta-se igual volume de uma solução de hyposulfito de sodio (a 10%), 1 cc. de licor de bismutho e um volume de alcool de 95° C. duplo do volume obtido pela mistura dos reagentes. Agita-se; no fim de 5 minutos forma-se um precipitado amarello-canario (hyposulfito de potassio e de bismutho), caracteristico da presença da potassa.

O licor de bismutho prepara-se dissolvendo, a quente, 100 gr. de subnitrito de bismutho, na quantidade necessaria de acido chlorhydrico, e perfazendo o volume de 1 litro com alcool de 92° C.

17. *Pesquisa da magnesia.*— Dissolvem-se 2 gr. de substancia em 10 cc. de acido nitrico; dilue-se o liquido com agua distillada, filtra-se e junta-se 10 cc. de soluto de chloreto de ammonio (1:10) e ammonia; precipita-se a cal pelo oxalato de ammonio, ferve-se rapidamente e filtra-se; no filtrado frio precipita-se a magnesia com alguns centímetros cubicos de soluto de fosfato de sodio, em presença do chloreto de ammonio e da ammonia.

18. *Pesquisa dos sulfocyanetos.*— No sulfato de ammonio é conveniente investigar a existencia dos sulfocyanetos; para isso dissolvem-se 5 a 20 gr. de substancia em 20 cc. de agua, filtra-se e no filtrado deitam-se algumas gottas de chloreto ferrico; a presença dos sulfocyanetos será denunciada pelo apparecimento da cor sanguinea, tanto mais carregada quanto maior for a quantidade dos sulfocyanetos.

19. *Pesquisa de perchlorato de potassio no nitrato de sodio.*— Como o perchlorato de potassio acima de 1% é prejudicial ás plantas, convem pesquisar a sua presença no nitrato de sodio do commercio. A investigação microscopica do perchlorato permite rapidamente descobrir a presença até 0,2% de perchlorato (Breukeleveen).

Dissolvem-se 10 gr. de nitrato em 10 cc. de agua quente, juntam-se-lhe 50 cc. de alcool de 95°, aquece-se até o começo da ebullicção, deixa-se arrefecer durante uma hora; decanta-se o soluto alcoolico, evapora-se a banho-Maria, dissolve-se o residuo na menor quantidade de agua que for possivel, colloca-se uma gota numa lamella de vidro e junta-se-lhe uma gota de um soluto concentrado de chloreto de rubidio. No fim de algum tempo formam-se crystaes de perchlorato de rubidio, que se examinam ao microscopio; e que, tratados por uma gota de permanganato de potassio diluido, adquirem a cor vermelho-violacea.

Tambem se pode pesquisar o perchlorato de potassio do modo seguinte: dissolvem-se 10 gr. de nitrato de sodio em 50 cc. de agua quente; precipita-se o chloro por meio de um soluto de nitrato de prata; filtra-se; concentra-se o filtrado á secura a banho de areia, mistura-se o residuo com 5 gr. de cal pura, e calcina-se ao rubro moderado durante vinte minutos; deixa-se arrefecer, trata-se pela agua, filtra-se, e, se houver perchloratos, o filtrado, tratado pelo soluto de nitrato de prata, dá precipitado branco caseoso de chloreto de prata.

20. *Humidade.*— Secam-se 10 gr. da substancia, bem misturada, á temperatura de 105°, até peso constante.

Substancias que contemham sulfato de calcio devem ficar, pelo menos, 3 horas na estufa (superfosfatos).— Se os adubos contiverem substancias volateis, como o carbonato de ammonio, determinam-se estas substancias separadamente e descontam-se da perda de peso total.

### Doseamento do azoto

#### A) Preparação dos reagentes

21. Os reagentes usados são: o licor normal de acido sulfurico (49 gr. de H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup> em 1 litro); e o licor normal de soda caustica (40 gr. de NaOH em 1 litro). Algumas vezes empregam-se os licores decinormaes.

Todos os baldes, matrizes, pipetas e buretas devem ter a marca de garantia do serviço official allemão para afilamento d'estes utensilios.

22. *Licor normal de acido sulfurico.*— Pesam-se 60 gr. de acido sulfurico puro, marcando 66° B., que se juntam pouco a pouco a 500 cc. de agua distillada, contidos num matraz de litro; deixa-se arrefecer até a temperatura de 15° C., e, a esta temperatura, perfaz-se, por addição de agua, o volume de um litro.

Com uma pipeta aferida, tomam-se 10 cc. d'este licor, que se deitam em uma capsula de platina, tarada; ajuntam-se-lhe 2 cc. de ammonia liquida pura e concentrada de 24%. Evapora-se a banho-maria, secando depois na estufa a 105° C. até peso constante. (Recommenda-se fazer este ensaio em duplicado). Caso o licor estivesse normal, 10 cc. transformados em sulfato de ammonio dariam 0,66 gr.; como porém se empregou um excesso de acido, se a quantidade de sulfato de ammonio achado, referida a 1 litro, for *a*, o volume *V* cc. correspondente da solução deveria ser:

$$V = \frac{1000 \times a}{66}$$

superior a 1000; mas como é só 1000, deve juntar-se a esse litro de soluto forte um numero *v* de cc. de agua tal que

$$1000 + v = V; \text{ isto é: } v = V - 1000 \text{ cc. de agua.}$$

Opera-se á temperatura de 15° C., conforme a graduação do balão; e faz-se o calculo da addição proporcional

de agua para 500 cc. ou para aquelle volume de licor de que se dispõe.

Pode tambem normalizar-se o soluto do acido sulfurico por meio do carbonato de sodio quimicamente puro, obtido por calcinação do bicarbonato, segundo o methodo de Lunge.

23. *Licor normal de soda caustica.* — Pesam-se rapidamente 55 gr. de soda caustica pura pelo alcool, em cylindros; deitam-se em um matraz de litro e ajuntam-se 800 cc. de agua pura; depois de dissolvida a substancia e arrefecido o liquido, perfaz-se o volume de um litro adicionando agua destillada. Deita-se este soluto numa bureta, e deixa-se cair sobre 25 cc. de licor normal de acido sulfurico, avermelhado com algumas gotas de tintura de tornesol sensível, até neutralização do licor acido.

Como o licor de soda tem um excesso de alcali, é preciso empregar um volume de liquido menor do que 25 cc. para neutralizar igual volume de acido sulfurico normal N. Para determinar a agua que se deve juntar a um litro, faz-se um calculo semelhante ao que se effectuou para normalizar o licor de acido sulfurico.

É sempre bom fazer duas verificações, porque este licor não fica exacto logo á primeira ou segunda addição da agua.

24. *Licor decinormal de acido sulfurico.* — Medem-se 100 cc. do licor normal do acido sulfurico á temperatura de 15° C.; introduzem-se em um balão de litro que se enche, até a marca, com agua destillada a 15° (previamente fervida), e misturam-se os liquidos intimamente.

25. *Licor decinormal de soda caustica.* — Prepara-se deitando em um balão de litro 100 cc. do licor normal de soda, e enchendo o vaso, até a marca, com agua destillada a 15° (previamente fervida).

#### B) Doseamento do azoto organico

##### 26. *Methodo de Kjeldahl e Gunning modificado.*

Pesam-se, conforme os casos, as quantidades seguintes:

De sangue sêco, raspa de chavelhos, cyanamida calcica.....	1 gr.
De couro, lã, bagaços, guanos de peixe.....	1,5 »
De pó de ossos.....	2 »

Introduz-se a substancia em um balão de Kjeldahl, de gargallo longo; adicionam-se 20 cc. de acido sulfurico de 66° B., 1 gr. de mercurio, e um pouco de parafina (cerca de 0,1 gr.); agita-se para evitar a formação de grumos, e aquece-se primeiro a lume brando, depois até a ebulição durante um quarto de hora; tira-se o balão do lume, ajuntam-se 10 a 15 gr. de sulfato de potassio em pó, e aquece-se fortemente com um bico de Bunsen. O ataque está, em regra, completo no fim de duas horas, apresentando-se o liquido incolor.

Depois dilue-se com agua, transvasa-se para um balão de vidro ou para uma caldeira de cobre em forma de frasco de Erlenmeyer, neutraliza-se o acido com um soluto de soda caustica (a 30%), juntam-se 20 gr. de sulfureto de sodio e alguns fragmentos de pedra-pomes, torna-se o meio bastante alcalino com um ligeiro excesso de soluto de soda, e destilla-se o ammoniaco, recolhendo-o em 20 cc. de acido sulfurico normal.

Antes de fazer a neutralização final dos 20 cc. de acido sulfurico, deixa-se arrefecer completamente o liquido, caso o ammoniaco tenha sido destillado sem condensador da agua.

O azoto no peso da substancia analysada é:

$$\frac{v-v'}{v} \cdot 0,280 \text{ gr.}$$

em que  $v$  representa o volume de um soluto alcalino necessario para neutralizar os 20 cc. do acido sulfurico normal, antes da absorpção do ammoniaco, e  $v'$  o que foi preciso para neutralizar outros 20 cc. de acido, depois de terem recebido o ammoniaco.

#### C) Azoto nitrico e ammoniacal

Adubos compostos

27. Pesam-se 10 gr., dissolvem-se em 500 cc. de agua destillada, e opera-se com 25 ou 50 cc. do liquido.

*Azoto nitrico.* — Segue-se o processo de Schläsing modificado, que se pratica da maneira seguinte:

Em um balão de vidro, com a disposição que indica Schläsing<sup>1</sup> ou no do aparelho especial do Dr. Mastbaum<sup>2</sup>, deitam-se 40 cc. do soluto de protochlorreto de ferro (contendo 200 gr. de ferro por litro e 200 cc. de acido chlorhydrico), e 20 cc. de acido chlorhydrico. Ferve-se para expulsar o ar, e sobre o tubo abductor colloca-se um tubo graduado para gases, cheio de soluto de soda caustica a 10%; fecha-se em seguida com uma pinça o tubo abductor de borracha e immediatamente retira-se o bico de Bunsen para o lado do balão, enchendo o funil do aparelho com a solução que contém os nitratos, a qual depois se deixa correr para o balão gota a gota; lava-se o funil com acido chlorhydrico e depois com agua fervente. Aquece-se novamente o balão, e, quando o tubo abductor de borracha se dilata, abre-se a pinça, para dar saída ao desprendimento de bioxydo de azoto.

Esta operação de fechar e soltar a pinça do tubo abductor é muito delicada e exige vigilancia, porque ao mais pequeno descuido ou indecisão rebenta o aparelho.

O tubo graduado transporta-se para uma proveta cheia

<sup>1</sup> Veja-se Grandeau, *Traité d'analyse des matières agricoles*, 3.ª edit., Paris, 1897, tomo 1, pag. 37 e seguintes.

<sup>2</sup> Rebello da Silva, *Introdução á analyse chimica agricola*, Lisboa, 1901, pag. 247; e *Boletim da Direcção Geral de Agricultura*, 6.º anno, 1899 n.º 1, pag. 90.

d'agua fervida, e no fim de quinze minutos mede-se o volume de gaz, que se reduz a 0° e a 0m,76, applicando a formula geral

$$V_0 = \frac{V(H-f)}{760(1+0,00367t)}$$

Cada centimetro cubico de bioxydo de azoto, á temperatura de 0° e á pressão de 0m,76, correspondente a 0,627 milligramas de azoto dos nitratos, isto é, de *azoto nitrico*.

*Azoto ammoniacal.* — Destilla-se outra parte aliquota do soluto da substancia em presença da magnesia calcinada, recolhendo o destillado no acido sulfurico normal N (conforme a ultima parte do n.º 26).

#### D) Azoto organico e azoto ammoniacal

Adubo de fezes (poudrette), adubos compostos

28. Trabalha-se com 2 gr. de substancia para a determinação do azoto total; e com 5 gr. para a do azoto ammoniacal.

*Azoto total.* — Segue-se o processo de Kjeldahl, acima indicado.

*Azoto ammoniacal.* — Faz-se desprender o ammoniaco por meio da magnesia calcinada.

#### E) Azoto organico e azoto nitrico

Adubos compostos

29. *Azoto total.* — Trabalha-se com 1 a 2 gr. de substancia, e segue-se o processo Kjeldahl-Jodlbauer, pelo modo seguinte:

Trata-se a substancia, em um balão Kjeldahl, por 30 cc. de acido sulfophenico, aquecendo lentamente até 40° C., para facilitar a mistura e o ataque; arrefece-se, e junta-se pouco a pouco 1 gr. de zinco em pó. Deixa-se digerir a frio durante 2 horas, pelo menos; depois segue-se o processo de Kjeldahl.

O *reagente sulfophenico* prepara-se dissolvendo 60 a 100 gr. de acido phenico cristalizado em 1 litro de acido sulfurico puro.

Pode usar-se, em vez do acido sulfophenico, o acido *sulfosalicylico* (reagente de Böttcher), que contém em um litro de acido sulfurico 50 gr. de acido salicylico.

30. *Azoto nitrico.* — Doseia-se pelo processo de Schläsing modificado (n.º 27).

#### F) Azoto organico, ammoniacal e nitrico

Guanos e adubos compostos

31. *Azoto total.* — Usa-se o processo de Kjeldahl-Jodlbauer.

32. *Azoto ammoniacal.* — Faz-se a destillação do adubo com a magnesia, e determina-se o ammoniaco pelo modo conhecido.

33. *Azoto nitrico.* — Doseia-se pelo processo de Schläsing modificado.

34. *Azoto organico.* — É a differença entre o azoto total e a somma dos azotos nitrico e ammoniacal.

Quando se quiser dosear em separado o azoto organico expelle-se o azoto nitrico por meio da ebulição, em presença do acido chlorhydrico e de um sal ferroso, depois do que seguir-se-ha o processo de Kjeldahl.

#### G) Azoto ammoniacal no sulfato de ammonio

35. Pesam-se 10 gr. de substancia, tratam-se em um balão de litro por 500 cc. de agua destillada, e agita-se repetidas vezes para dissolver a substancia; perfaz-se o volume de um litro com agua destillada, agitando para tornar a mistura homogenea. Tomam-se 50 cc. d'este liquido, que correspondem a 1 gr. de substancia, e destillam-se com 3 gr. de magnesia calcinada, recolhendo o ammoniaco em 50 cc. de acido sulfurico normal. Titula-se o excesso de acido por um soluto de soda caustica normal.

Quando o sulfato de ammonio tiver muitas impurezas e o liquido do balão estiver turvo, filtra-se um certo volume, do qual se tomam os 50 cc. para a analyse.

#### H) Azoto nitrico no nitrato de sodio

36. a) *Azoto nitrico.* — Pesam-se 20 gr. de substancia, lançam-se em um balão de litro e juntam-se 500 cc. de agua destillada, vascolega-se repetidas vezes para dissolver o nitrato, perfaz-se com agua o volume de um litro, agita-se para tornar o liquido homogeneo, filtra-se um certo volume d'este liquido, se estiver turvo, e com o filtrado doseia-se o acido nitrico pelo processo Schläsing modificado (n.º 27).

b) *Doseamento do perchloreto de potassio.* — Primeiramente doseia-se no nitrato o chloro existente como chloro; introduzem-se depois 5 gr. de substancia em um cadinho de cobre de 5,5 centimetros de diametro e 8 de alto; calcina-se ao rubro moderado durante dez minutos, deixa-se arrefecer, dissolve-se em agua, neutraliza-se com o acido nitrico puro, ferve-se e determina-se volumetricamente o chloro total.

A differença entre o chloro nos dois doseamentos representa o chloro de perchlorato, e multiplicada por 3,90 representa o perchlorato de potassio.

#### Doseamento do acido fosforico

##### A) Reagentes

37. *Soluto de citrato de ammonio.* — Dissolvem-se 100 gr. de acido citrico em 400 cc. de ammonia a 24° B ( $d=0,912$ ), e completa-se com agua o volume de 1 litro.

38. *Soluto chloro-ammonio-magnesiano.* — Dissolvem-se em agua 55 gr. de chloro de magnesio o 100 gr. de chloro de ammonio, juntam-se 350 cc. de ammonia, e completa-se com agua o volume de um litro.

B) *Acido fosforico soluvel na agua (nos superfosfatos e nos adubos compostos)*

39. Pesam-se 20 gr. de substancia, deitam-se em um gral de vidro, juntam-se 50 cc. de agua fria, agita-se, desfaz-se a materia sem a pulverizar, e transvasa-se tudo para um balão de litro, lavando perfeitamente o gral.

Introduz-se mais agua no balão até perfazer 800 cc., agita-se tudo durante meia hora, de preferencia com um aparelho mecanico de rotação de Wagner, dando 150 voltas por minuto, enche-se o balão até á marca, mistura-se intimamente e filtra-se.

Medem-se 50 cc. d'este soluto (que representam 1 gr. de materia), ou 25 cc. (correspondentes a 0,5 gr. de substancia) se se tratar de um superfosfato concentrado; ajuntam-se 50 cc. do soluto de citrato (n.º 37) e 25 cc. do soluto chloro-ammonio-magnesiano (n.º 38), mistura-se tudo intimamente em um gobelé ou em um frasco de Erlenmeyer, agita-se durante meia hora, deixa-se depositar durante uma hora, e filtra-se. Lava-se o residuo com agua ammoniacal a 5%, seca-se, calcina-se no forno de mufla ao rubro vivo, e, se o residuo não estiver branco, humedece-se com uma gota de acido azotico fumante; calcina-se de novo e pesa-se. Para passar a anhydrido fosforico, multiplica-se por 0,64, calculando-se depois a percentagem.

Não havendo agitador mecanico, far-se-ha a filtração no fim de doze horas, pelo menos. O liquido deve ficar com um excesso de ammonia.

Quando não houver aparelho de agitação mecanica, tratando-se de superfosfato simples, deixa-se o superfosfato digerir durante duas horas no balão; agitando de vez em quando, deixa-se depositar a substancia e filtra-se.

No caso de superfosfatos concentrados, acima de 22% de anhydrido fosforico, a digestão deve ser de 24 horas, agitando de tempos a tempos.

e) *Acido fosforico soluvel na agua e no citrato de ammonio alcalino (Processo belga de Petermann)*

40. *Reagente.* — Soluto alcalino de citrato de ammonio (Petermann). Prepara-se dissolvendo 500 gr. de acido citrico em 700 cc. de ammonia de 20% ( $d=0,925$ ), deixa-se arrefecer, dilue-se com agua até marcar a densidade de 1,09 a 15° C., ajuntam-se por litro 50 cc. de ammonia de 20%; agita-se, deixa-se repousar durante 48 horas, e filtra-se.

A densidade do reagente deve ser de 1,082 a 1,083, e o seu volume total approximadamente 1500 cc.

41. *Doseamento.* — Para os superfosfatos com mais de 20% de anhydrido fosforico, trabalha-se com 1 gr.; com 2 gr., quando contiverem 10 a 20%; com 4 gr., quando a sua percentagem for inferior a 10%.

Tritura-se a substancia num almofariz de vidro, primeiro a sêco, depois com 25 cc. de agua até se desfazer; decanta-se para um filtro e recolhe-se o filtrado em um balão de 250 cc. Repete-se tres vezes a operação; depois lança-se tudo sobre o filtro, continuando a lavagem até empregar 200 cc. de agua; adicionam-se algumas gotas de acido azotico, no caso do liquido estar opalino, e perfaz-se com agua o volume de 250 cc.; neste soluto pode dosear-se o *acido fosforico soluvel na agua*, empregando o metodo citrico.

O filtro, com todo o residuo insolavel, introduz-se num balão de 250 cc. de capacidade, com 100 cc. de citrato de ammonio alcalino, agitando fortemente para desfazer o filtro e misturar tudo intimamente. Deixa-se em digestão durante 15 horas á temperatura ordinaria e agitando de quando em quando, e em seguida a 40° C. durante 1 hora, contada a partir do momento em que o thermometro indicar esta temperatura. Mistura-se depois tudo, deixa-se arrefecer e completa-se com agua o volume de 250 cc.; agita-se e filtra-se.

Medem-se 50 cc. d'este *soluto citrico* filtrado, ajuntando-se outros 50 cc. do soluto aquoso, e aos 100 cc. d'esta mistura adicionam-se 15 cc. de acido nitrico ( $d=1,20$ ). Mantem-se á ebulição durante 5 minutos (para transformar o acido metafosforico, quando o haja, em acido ortho-fosforico), e finalmente doseia-se o acido fosforico pelo metodo citroalcalino, juntando ainda 10 cc. do reagente de Petermann, depois de ter neutralizado o liquido com a ammonia.

##### d) *Acido fosforico nas escorias de desfosforação*

42. *Reagente.* — Soluto de acido citrico. — Dissolvem-se 20 gr. de acido citrico em 800 cc. de agua e completa-se o volume de um litro.

43. *Doseamento.* — Deitam-se 5 gr. de escorias em um balão de 500 cc., ajunta-se 5 cc. de alcool, enche-se com a solução de acido citrico o balão até a marca e agita-se durante meia hora com agitador mecanico de rotação (havendo-o), fazendo 30 a 40 voltas por minuto. O soluto citrico deve marcar 30° C. quando se introduz no balão.

Filtra-se immediatamente uma parte do soluto do balão, medem-se 50 cc., juntam-se-lhe 50 cc. do soluto citrico (n.º 37), 25 cc. do soluto chloro ammonio-magnesiano (n.º 38); agita-se durante meia hora com o aparelho de agitação e filtra-se novamente.

Maior demora poderia determinar a precipitação de alguma silica dissolvida.

##### F) *Acido fosforico soluvel nos acidos mineraes*

44. Introduzem-se 10 gr. de substancia em um balão de fundo redondo, ajustam-se 50 cc. de acido nitrico e 25 cc. de acido sulfurico a 66° B e submete-se tudo a temperatura da ebulição durante meia hora. Transvasa-se este liquido acido com a substancia para um balão de 500

cc., deixa-se arrefecer, completa-se com agua destillada o volume até a marca e filtra-se.

Em 25 ou 50 cc. d'este filtrato doseia-se o acido fosforico pelo processo descrito.

**Doseamento da potassa**

**A) No chlorreto de potassio do commercio**

45. Pesam-se 10 gr. de substancia, lançam-se em um balão de litro com 500 cc. de agua quente, ajunta-se pouco a pouco um soluto quente de chlorreto de baryo para precipitar o acido sulfurico, evitando empregar um excesso do reagente; deixa-se arrefecer, perfaz-se com agua o volume de 1 litro e filtra-se.

Medem-se 25 cc. do filtrato, ajuntam-se alguns centímetros cubicos de soluto de carbonato de ammonio até não haver precipitado, filtra-se e concentra-se o filtrato até a secura em uma pequena capsula de porcelana, a banho de areia; elimina-se o ammoniaco por calcinação em capsula de platina na mufla, ao rubro sombrio. Dissolve-se o residuo em pouca agua, juntam-se 10 cc. de soluto de platina (a 10%), evapora-se a banho-Maria quasi á secura (consistencia xaroposa) e deixa-se arrefecer. Adicionam-se 25 cc. de alcool de 95° C., deixa-se repousar a mistura sob uma campanula durante 1 hora, trituram-se bem os cristaes com uma vareta de vidro e decanta-se o liquido para um filtro. Repete-se a lavagem com alcool, por decantação, e por ultimo lava-se com alcool o filtro até que o filtrato corra incolor. Enxuga-se o filtro na estufa durante 5 minutos; dissolve-se o chloroplatinato de potassio em agua a ferver, recebendo o filtrato em uma capsula tarada; evapora-se a banho-Maria até a secura e acaba-se de secar na estufa a 125° até peso constante.

O peso do chloroplatinato multiplicado por 0,194 dá a quantidade de potassa K<sup>2</sup>O.

**B) No sulfato de potassio e nos adubos compostos**

46. Pesam-se 20 gr. de substancia, tratam-se em uma capsula de porcelana com 150 cc. de agua a ferver, mistura-se muito bem a substancia, decanta-se a solução para um balão de litro, repete-se a lixiviação com agua quente ainda duas vezes, deixa-se arrefecer o liquido no balão e completa-se o volume de 1 litro com agua. Filtra-se. Medem-se 100 cc., lançam-se em um balão de 200 cc., ferve-se, junta-se-lhe pouco e pouco 25 cc. de um soluto de chlorreto de baryo (1:10) quente e um excesso de agua de baryta, deixa-se arrefecer, completa-se com agua o volume de 200 cc. do balão e filtra-se.

Tira-se d'este liquido filtrado para um balão o volume de 100 cc.; aquece-se, trata-se pelo carbonato de ammonio para precipitar o baryo, completa-se o volume do balão, filtra-se; medem-se 150 ou 50 cc. e evaporam-se numa capsula tarada; seca-se o residuo na estufa e calcina-se ao rubro sombrio, até expellir completamente o ammoniaco. Este residuo corresponde a 0,75 gr. ou 0,25 gr. de substancia analysada; pesa-se e por cada decigramma de residuo juntam-se 4 cc. do soluto de chlorreto de platina (a 10%).

Completa-se a analyse pelo processo já descrito.

**C) Methodo especial de Corenwinder e Contamine para qualquer sal de potassio**

47. Pesam-se 10 gr. de substancia e introduzem-se em um balão de 1 litro, junta-se agua destillada para dissolução e depois até perfazer o volume do litro.

Medem-se 50 cc., junta-se 1 cc. de acido chlorhydrico, e evapora-se até a secura; expellem-se os saes ammoniacaes ao rubro sombrio; trata-se o residuo pela agua acidulada com algumas gotas de acido chlorhydrico, aquece-se, filtra-se, evapora-se até 30 cc., e trata-se por 10 cc. de soluto de chlorreto de platina a (10%) Evapora-se até a consistencia xaroposa, e exhaure-se pelo alcool até 95°. Redissolve-se em agua fervente, recebe-se o soluto em um gobelé (a) com 50 cc. de formiato de sodio a 10% ou com 20 gotas de acido formico; ferve-se, aquecendo até a redução completa do sal de platina; acidula-se levemente com o acido chlorhydrico e filtra-se; lava-se o filtro com agua levemente acidulada com acido chlorhydrico, seca-se e calcina-se.

A platina  $\times 0,4837$  dá a quantidade de potassa K<sup>2</sup>O.

**IV. — Limite de tolerancia na percentagem dos elementos nobres nos adubos**

**Adubos fosfatados:**

Com mais de 22 % de anhydrido fosforico P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	1,2 %
De 6 a 22 % de P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> . . . . .	0,6 %
Com menos de 6 % de P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> . . . . .	0,3 %

**Adubos potassicos:**

Os mesmos limites que para os adubos fosfatados, em relação á potassa K<sup>2</sup>O.

**Adubos azotados:**

Com mais de 12 % de azote . . . . .	0,6 %
Entre 4 e 12 % de azote . . . . .	0,4 %
Menos de 4 % de azote . . . . .	0,2 %

**Adubos calcareos:**

Com mais de 24 % de cal (CaO) . . . . .	2 %
Com menos de 24 % de cal (CaO) . . . . .	1 %

**Correctivos e fungicidas (preparativos cupricos e de enxofre)**

**A) Sulfato de cobre**

48. Doseamento de cobre. — Introduzem-se 10 gr. de sulfato, reduzido a pó, num balão de 500 cc.; dissolvem-se

(a) Pode empregar-se, em vez de gobelé, uma capsula de platina; a platina precipitada fica adherente á capsula.

em agua destillada, juntam-se 10 cc. de acido sulfurico e perfaz-se o volume de 500 cc. com agua destillada. Medem-se 50 cc. d'este soluto e aquecem-se em um gobelé; trata-se o liquido pelo gaz sulfhydrico, que precipita o cobre no estado de sulfureto de cobre CuS.

O precipitado lava-se no filtro com agua carregada de gaz sulfhydrico, seca-se e calcina-se num cadinho de Rose. Ao precipitado junta-se 1 decigramma de enxofre puro sublimado e calcina-se com um bico de Bunsen, fazendo passar uma corrente lenta de hydrogenio através do cadinho durante o tempo da calcinação (30 minutos); deixa-se arrefecer tambem sob a mesma corrente. Por ultimo pesa-se o precipitado, constituido por sulfureto cuproso Cu<sup>2</sup>S. Multiplicando pelo factor 3,14 o peso do sulfureto cuproso, obtem-se a quantidade correspondente de sulfato de cobre cristalizado SO<sup>4</sup>Cu + 5H<sup>2</sup>O.

49. Em lugar de seguir o processo Rose, pode-se determinar o cobre pela electrolyse. Neste caso, juntam-se ao soluto de sulfato de cobre, em lugar de 10 cc. de acido sulfurico, 10 cc. de acido nitrico e empregam-se 50 cc. para fazer o doseamento. A electrolyse executa-se com a corrente electrica de 2 a 4 volts e 0,5 a 1 ampère, obtida por meio de accumuladores; poderão empregar-se tambem para o mesmo fim quatro elementos Meidinger.

**B) Preparados cupricos**

50. Cobre. — Quando se trate de preparados cupricos mistos, como o enxofre cuprico, empregam-se 10 gr. de substancia que se atacam com acido chlorhydrico, para dissolver a cal. O soluto chlorhydrico filtra-se para um balão de 500 cc., e determina-se o cobre como acima está indicado.

51. Cal. — Para a determinar reduzem-se a um pequeno volume 50 cc. do soluto; juntam-se 10 cc. de acido sulfurico; arrefecido o liquido, adicionam-se-lhe 100 cc. de alcool. No dia seguinte filtra-se, lava-se o precipitado com alcool até desaparecer a reacção acida e calcina-se. A cal é doseada sob a forma de sulfato de calcio CaSO<sup>4</sup> e o seu peso obtem-se multiplicando o peso do sulfato por 0,41104.

52. Enxofre. — O enxofre determina-se como abaixo se descreve para o enxofre de commercio.

**C) Enxofre**

53. Para avaliar a pureza do enxofre determina-se a humidade, o residuo fixo de calcinação e a porção de enxofre soluvel no sulfeto de carbono. No caso do ensaio da flor de enxofre deve determinar-se o grau de finura.

a) Humidade. — Em capsula ou cadinho de porcellana pesam-se 5 gr. de enxofre, secam-se a 30 a 80° por uma hora e pesa-se de novo. A perda de peso representa a agua hygroscopica.

b) Residuo da calcinação. — Aquece-se com precaução a substancia secca até arder completamente o enxofre; deixa-se resfriar e pesa-se o residuo.

c) Enxofre soluvel. — Pesam-se 10 gr. de enxofre, e tratam-se num aparelho Soxhlet com sulfureto de carbono. Depois de exgotar a massa, expulsa-se o sulfureto de carbono, seca-se o balão na estufa a 105° e pesa-se o enxofre no balão previamente tarado.

Deve attender-se a que a flor de enxofre pura contém 33 por cento de enxofre insolavel no sulfureto de carbono (Domergue).

54. Grau de finura (Methodo de Chancel). — Usa-se para a determinação o sulfurimetro de Chancel.

É um tubo de vidro fechado numa extremidade, de cerca de 23 c. de comprimento, no qual está gravada uma escala dividida em 100 partes, sendo a capacidade do aparelho até a marca 100 de 25 cc. á temperatura de 17°,5. O comprimento do tubo até a marca 100 é de 175 mm., e desde a marca 10 até 100 é de 154 mm.; o diametro interior é de 12,68 mm.

A amostra a analisar deve passar através de um crivo de malha de 1 mm.<sup>2</sup>. Lançam-se 5 gr. do enxofre no tubo com cerca de metade do ether necessario para o ensaio; expulsa-se completamente o ar com leves choques; enche-se com outro ether o tubo de sorte que a quantidade junta excede de cerca de 1 c. a marca 100. Agita-se fortemente cerca de 30", e faz-se a leitura, pondo o tubo num gobelé contendo agua a 17°,5. Operando a temperatura diferente, faz-se uma correção tomando para base que o aumento de 2 graus da temperatura normal eleva de cerca de 1 grau a finura do enxofre em ensaio.

O resultado da primeira agitação é sempre muito elevado; por isso deve fazer-se a determinação diversas vezes. Os resultados depois da segunda ou terceira agitação apresentam em geral uma differença maxima de 2 graus. A media entre duas determinações concordantes dá o grau de finura do enxofre.

Para maior segurança faz-se a determinação em duplicado.

O ether deve ser anhydro e isento de alcool; e o seu peso especifico igual a 0,719 a 15° (1).

Quanto melhor ou mais fina for a flor de enxofre, tanto mais elevado é o seu grau ao sulfurimetro. As melhores flores de enxofre marcam 50 a 70 divisões, chegando mesmo algumas a atingir 90 divisões. O enxofre sublimado de qualidade inferior e os enxofres triturados não dão geralmente senão 35 a 40 divisões.

**D) Gesso**

55. Doseamento do sulfato de calcio. — Pesa-se 5 gr. da amostra finamente pulverizada, deitam-se num balão de 500 cc., ajuntam-se 50 cc. de acido chlorhydrico e 400 cc. de agua e ferve-se durante meia hora. Depois de arrefecido

<sup>1</sup> Chemiker-Zeitung, t. xxxi, n.º 83, Repertorium, p. 220.

o liquido perfaz-se o volume total com agua destillada. Medem-se 100 cc. de soluto, e concentram-se num gobelé até os reduzir a cerca de 20 cc.; adicionam-se 10 cc. de acido sulfurico, e, depois do arrefecimento, 100 cc. de alcool.

O precipitado deita-se no dia seguinte no filtro e lava-se com alcool até desaparecer a reacção acida.

Calcina-se o filtro e pesa-se o precipitado em forma de sulfato de calcio.

**2.ª PARTE**

**Forragens para o gado**

**I. — Forragens communs**

**Preparação das substancias para analysar**

1. As pastas alimentares, sementes, etc., são reduzidas a farinha fina, por meio de moinho, de modo a passar por um crivo de malha de 1 millimetro de diametro.

**Determinação da humidade**

2. Secam-se 5 grammas da substancia, bem misturada, na estufa de ar á temperatura de 100 a 105 graus, até peso constante.

**Determinação das cinzas**

3. Incineram-se a fogo brando em capsula de platina ou de porcelana, á chamma da lampada de Bunsen, ou de preferencia na mufla, ao rubro-cereja, 5 grammas da substancia, até obter cinzas brancas ou ligeiramente pardas.

As substancias mineræes estranhas que não fazem parte das cinzas physiologicas são: areia, terra, etc., adherentes ás sementes ou introduzidas pela moenda.

**Determinação da materia albuminoide proteina bruta**

4. 1 a 2 grammas de substancia, segundo a riqueza, são tratadas conforme o methodo Kjeldahl, descrito no doseamento do azoto organico das substancias fertilizantes.

Az  $\times 6,25$  = materia albuminoide bruta

**Determinação da materia albuminoide pura (methodo Stutzer)**

5. Ferve-se 1 gramma de substancia com 100 cc. de agua destillada, juntam-se 2 a 3 cc. de um soluto saturado de alumen (a fim de obstar á formação de alcali livre pela reacção do hydrato de cobre sobre os fosfatos alcalinos) e uma quantidade de hydrato de cobre (reagente de Stutzer) correspondendo a 0,4 gramma de oxydo de cobre. Depois de arrefecer, filtra-se e lava-se o deposito com agua e finalmente com alcool. Determina-se o azoto no deposito juntamente com o filtro, conforme o methodo Kjeldahl, sem previa exsiccção.

Az  $\times 6,25$  = materia albuminoide pura

Se a substancia contiver algum alcaloide, elimina-se este fervendo-a a banho de areia com 100 cc. de alcool acidulado com 1 cc. de acido acetico. Deixa-se depositar em seguida, e decanta-se o alcool sobre o filtro, que deve servir para a filtração do precipitado cuprico.

6. Preparação do reagente de Stutzer. — Dissolvem-se 100 grammas de sulfato de cobre cristalizado em 5 litros de agua, juntam-se-lhes cerca de 2,5 grammas de glicerina e soda caustica diluida até obter reacção alcalina. Filtra-se e lava-se o precipitado por decantação, por diversas vezes, com agua contendo 5 grammas de glicerina por litro, até desaparecer a reacção alcalina. O precipitado tritura-se com agua glicerinada a 10 por cento para o transformar em massa sufficientemente fluida que possa ser aspirada por meio de uma pipeta; e conserva-se em frasco azul, bem rolhado, ao abrigo da luz. Por evaporação e calcinação de 10 cc. da massa cuprica determina-se a percentagem de oxydo de cobre que o reagente contém.

**Determinação da materia gorda**

7. Exhaurem-se 5 grammas de substancia secca a 100°C. no aparelho de Soxhlet, ou noutro digestor, por meio do tetrachloreto de carbono ou de ether sulfurico. O ether sulfurico do commercio deve ser previamente tratado pelo sodio metalico e redestilado.

A solução da materia gorda colhe-se num balão de 100 a 150 cc.; expulso o dissolvente, seca-se a materia gorda na estufa de Gay-Lussac durante duas horas a 100°C., e pesa-se.

**Determinação da cellulose bruta**

8. Juntam-se a 3 gr. de substancia 200 cc. de acido sulfurico a 1,25 por cento. Ferve-se durante meia hora, mantendo constante o nivel do liquido. Deixa-se depositar e decanta-se o liquido acido. Ferve-se o deposito por duas vezes, nas mesmas condicções, com 200 cc. de agua. Os liquidos de decantação são reunidos num copo de experiencias e agitados, e depois de depositarem são decantados por meio de syphão. O residuo junta-se á massa principal da substancia; e tudo é tratado, primeiro com 200 cc. de potassa caustica a 1,25 por cento e depois, por duas vezes, com 200 cc. de agua, como anteriormente foi indicado. Os liquidos de decantação são reunidos, agitados e decantados, por meio de syphão, depois de depositarem a materia em suspensão; a materia é junta ao residuo contido no copo de experiencias, e tudo é lavado por decantação duas ou tres vezes com agua a ferver, e lançado sobre um filtro tarado; lava-se com alcool quente e com ether; evapora-se, seca-se na estufa a 100° e pesa-se.

Determina-se o peso das cinzas no producto e deduz-se este peso: a differença de peso representa a cellulose bruta em 3 gr. de substancia.

**Determinação das substancias extractivas não azotadas**

9. As substancias extractivas não azotadas (açucares e gomas, amido, corpos pecticos, cellulose saccharifica-

vel) calculam-se por differença, subtraindo da substancia a humidade, a albumina bruta, a materia gorda, a cellulose e as cinzas.

## II. — Analyse das substancias alimentares em mistura com melação

### Determinação da materia albuminoide pura

#### 10. Emprega-se o methodo Stutzer.

##### Determinação da materia gorda

11. Uma determinada quantidade de substancia é exaurida no filtro com agua fria. O residuo isento de açucar seca-se a 100°, e exhaure-se a materia gorda, como anteriormente fica indicado.

##### Determinação do açucar

12. Pode proceder-se de dois modos:

a) Faz-se um ensaio preliminar, procedendo a um doseamento approximado do açucar invertido; se este for inferior a 2 por cento na amostra, faz-se a polarização directa e determina-se o açucar invertido por pesagem do cobre (methodo de Meissl-Allihn). Se a quantidade do açucar invertido for superior a 2 por cento, não se faz a polarização directa.

b) Determina-se o açucar total por inversão e pesagem do cobre, sem ensaio preliminar.

13. *Ensaio preliminar.*— Dissolve-se o peso normal (16,26 gr. para o polarimetro francês de Laurent; 26,048 gr. para o polarimetro allemão de Soleil-Ventzke-Scheibler) em 200 cc. de agua. A 30 cc. de soluto clarificado pelo sub-acetato de chumbo (correspondendo a 2,439 gr. de substancia para o polarimetro francês, ou a 3,9072 gr. de substancia para o polarimetro allemão) junta-se carbonato de sodio (para eliminar o excesso de sub-acetato de chumbo), filtra-se e trata-se no primeiro caso com 10 e no segundo com 20 cc. de licor de Fehling, á temperatura de ebulição. Se este licor cuprico não ficar reduzido por completo, é porque existe menos de 2 por cento de açucar invertido.

14. *Polarização directa.*— O peso normal da substancia é exaurido no filtro por lavagem com agua morna (a 50°C.) e colhe-se o filtrado num balão de 200 cc.

Clarifica-se o liquido com 10cc de sub-acetato de chumbo e um pouco de hydrato de aluminio, perfaz-se o volume e filtra-se. A polarização effectua-se num tubo de 40 c.

15. *Determinação do açucar total por pesagem do cobre reduzido.*— Exhaurem-se 20 gr. da substancia num filtro com agua morna (a 50°C.) para um balão de 250 cc. Clarifica-se o liquido com sub-acetato de chumbo, completa-se o volume e filtra-se.

Em 100 cc. do filtrato elimina-se o excesso do sub-acetato de chumbo pelo carbonato de sodio e perfaz-se com agua o volume de 200 cc. Neutralizam-se 100 cc. do filtrato com acido chlorhydrico, e aquecem-se num balão de 200 cc. com 30 cc. de acido chlorhydrico decimormal  $N/10$  num banho-maria a ferver durante meia hora. Depois de arrefecido, neutraliza-se o liquido com 30 cc. de soda caustica decimormal  $N/10$ , e perfaz-se o volume de 200 cc.

Sobre 50 cc. d'este liquido doseia-se o açucar invertido por meio de licor de Fehling, pesando o cobre reduzido.

O açucar computa-se em saccharose; para o que se multiplica o peso de açucar invertido achado por 0,95. — A commissão technica dos methodos chimico-analyticos, Antonio Joaquim Ferreira da Silva, Presidente. — Francisco José de Sousa Gomes — Achilles Machado — B. C. Cincinnati da Costa — Armando de Seabra — A. Hugo Mastbaum — José Joaquim dos Santos — Luis Rebello da Silva — C. von Bonhorst — João Maria Holtzman do Rego Botelho de Faria.

Attendendo ao disposto no artigo 69.º da parte III do decreto de 24 de dezembro de 1901: manda o Governo Provisorio da Republica Portuguesa, pelo Ministro do Fomento, que sejam publicados no *Diario do Governo* e adoptados nos laboratorios chimicos dependentes da Direcção Geral da Agricultura os «Methodos officiaes para a analyse agronomica dos solos araveis», que foram propostos pela Commissão Technica dos Methodos Chimico-Analyticos e fazem parte integrante d'esta portaria.

Paços do Governo da Republica, em 16 de dezembro de 1910. — O Ministro do Fomento, Manuel de Brito Camacho.

### Methodos officiaes para a analyse agronomica dos solos araveis

A analyse agronomica de uma terra comprehende: — a analyse mecanica, a analyse physica e a analyse chimica.

#### I — Analyse mecanica

1. As amostras de terra, que devem ser remetidas para o laboratorio em saquinhos de panno contendo, pelo menos, 5 kilogrammas de substancia, serão secas ao ar num taboleiro, ou na estufa de ar quente a 40°; e, quando a terra estiver bem secca, passadas por um crivo de orificios de 1 centimetro de diametro, para separar as pedras. Depois, com esta terra crivada, enche-se uma medida de 1 litro, com cujo fundo se bate levemente sobre uma mesa para as particulas se accumularem na medida, juntando-se mais terra até não mais diminuir o volume a cada percussão; no fim, rasoi-se; pesa-se, desconta-se a tara da medida vazia, e assim se obtem o peso de 1 litro de terra bruta.

Toma-se 1 kilogramma d'esta terra e deita-se na parte superior de um jogo de tres peneiros, n.ºs 1, 2 e 3, cujos orificios têm respectivamente 5, 2 e 1 millimetros de diametro. Em cada um d'estos crivos fica uma certa quantidade de *residuos terrosos* que se denominam: — *cascalho*

(pedras grossas), os fragmentos pedregosos retidos no primeiro crivo; — *areia grossa*, o residuo pedregoso que fica no segundo; — *terra grossa*, o residuo relido do crivo n.º 3. A substancia que passa através d'este crivo constitue a *terra fina*.

2. Com terras arenosas, é muito facil esta separação em *lotes*; quando, porem, o terreno for mais ou menos argiloso, então é preciso attender a certas particularidades para separar as particulas terrosas taes como se encontram no solo. Esta qualidade de terra apresenta-se tão endurecida, quando secca, que, para a reduzir a particulas capazes de atravessar os crivos, é preciso muito cuidado ao desfazer os torrões num almofariz, mesmo com o pilão de madeira, para não pulverizar o calcareo e outras substancias, o que equivaleria a preparar uma *terra artificial*.

Por este processo mecanico, quando cuidadosamente executado, é possível, em geral, obter 300 grammas de *terra fina*, quantidade que chega para fazer uma analyse agronomica. Guarda-se esta *terra fina* num frasco de boca larga, no qual se colloca um rotulo com o numero da amostra e a data, que deve jogar com a inscrição do livro de entrada de productos para o Laboratorio. É com esta *terra fina* que se fazem os doseamentos das analyses physica e chimica.

3. Lançam-se numa capsula de porcelana os residuos terrosos retidos nos crivos n.ºs 1, 2 e 3, misturam-se com um excesso de agua destillada e deixam-se em repouso de um dia para o outro, para se desfazerem completamente os torrões argilosos; ou, para maior rapidez de trabalho, aquece-se o liquido até 100° centigrados, collocando-o num banho-maria durante duas horas. Depois, faz-se passar successivamente por tres crivos, recebendo numa capsula de porcelana o liquido barrento que contém a *terra fina*. Este liquido barrento encontra-se quasi á secura, primeiro a fogo directo, e por ultimo a banho-maria; seca-se na estufa a 100° e pesa-se. O residuo é um resto de *terra fina*, que deve juntar-se ao primeiramente separado.

4. Todos os residuos que ficam em cada um dos tres crivos secam-se a 100° e pesam-se. Vê-se, pois, por um ensaio com acido chlorhydrico diluido, se são constituidos por calcareo, caso em que se produz effervescencia, do que se toma nota.

D'este modo possuem-se todos os elementos para completar a analyse mecanica da terra.

#### II — Analyse physica

5. Os doseamentos a fazer numa analyse physica são os seguintes:

- 1.º *Agua*;
- 2.º *Detrictos organicos*;
- 3.º *Humus*;
- 4.º *Sedimentos arenosos grosseiros* (terra retida pelo crivo de 0<sup>mm</sup>.1);
- 5.º *Sedimento arenoso fino* (retido no decantador de Schöne, trabalhando com a velocidade de 1 mm. por segundo);
- 6.º *Calcareo total da terra fina*,
- 7.º *Calcareo dos sedimentos arenosos grosseiros*;
- 8.º *Calcareo do sedimento arenoso fino*;
- 9.º *Argilla*;

6. *Humidade.* — Pesam-se de 5 a 10 gr. de terra fina, conforme esta for mais ou menos rica em materia organica, e secam-se na estufa de ar quente, durante 3 horas, a 100°; deixam-se arrefecer num exsicador e faz-se uma segunda pesagem. A differença entre ambas as pesagens dá a humidade relativa a esta quantidade de terra.

A humidade referida a 100 gr. de terra fina representa-se por H.

Quando as quantidades de substancia indicadas para os differentes doseamentos se referem á terra secca, devem pesar-se quantidades da terra fina, que correspondam áquella. Isto consegue-se facilmente por meio do seguinte calculo: sendo, por exemplo, a humidade da terra fina contida no frasco 3,5%, claro está que 100 gr. d'esta terra contém  $100 - 3,5 = 96,5$  de terra secca a 100°.

Nesta hypothese, para obter 1 gr. de terra secca, deve tomar-se um peso de terra fina do frasco igual a

$$\frac{100}{100 - 3,5} = 1,036$$

ou, em geral, igual a

$$\frac{100 - H}{100}$$

Esta fracção é o coefficiente de correcção pelo qual se devem multiplicar as quantidades de terra fina para as referir a terra secca.

Assim no caso concreto acima figurado, se empregassemos 25 gr. de terra secca, teriamos de pesar  $25 \times 1,036 = 25,9$  de terra fina do frasco.

Este coefficiente de correcção emprega-se em todos os doseamentos.

7. *Sedimentos arenosos e detrictos organicos.* — Pesam-se 25 gr. de terra secca, deitam-se numa capsula de porcellana, juntam-se-lhes 200<sup>cc</sup> de agua destillada e ferve-se moderadamente. Se a terra for pouco argilosa, a ebulição deve manter-se durante meia hora, tendo o cuidado de mecher a substancia com uma vareta e de renovar a agua que se evapora; quando a terra for argillosa ou calcarea, a ebulição deve ser mantida durante uma hora.

Mistura-se intimamente o liquido barrento, depois de arrefecido, com 15<sup>cc</sup> de ammonia de densidade = 0,91; deixa-se em repouso durante meia hora e faz-se passar successivamente pelos crivos de Wolf, n.ºs 1, 2 e 3, cujas malhas tem respectivamente 0<sup>mm</sup>.5, 0<sup>mm</sup>.25 e 0<sup>mm</sup>.1 de

lado. Facilita-se a operação por meio do jacto de agua de um esguicho e do attricto de um pincel, a fim de separar a substancia terrosa da areia, fazendo-se passar pelo crivo metallico, e recolhendo-a, juntamente com os liquidos de lavagem, numa capsula de porcellana.

Na pratica, nas analyses usuas, basta fazer passar a *terra fina* pelo crivo de 0<sup>mm</sup>.1 de diametro, considerando sedimento arenoso grosseiro a substancia nelle retida.

Nos crivos ficam os *sedimentos arenosos* e os *detrictos organicos*, que se secam a 100°; pesam-se, calcinam-se na mufla ao rubro-sombrio, tornam-se a pesar, e por differença obtem-se os detrictos organicos.

Por este simples processo de analyse separam-se quatro classes de sedimentos, constituidos por particulas de differentes diametros. Os tres sedimentos superiores, que constituem o *sedimento arenoso grosseiro*, guardam-se para se lhes dosear o calcareo.

8. *Sedimento arenoso fino.* — O liquido barrento constituido pela substancia que passou pelo crivo de Wolf n.º 3, com malhas de 0<sup>mm</sup>.1, introduz-se no decantador de Schöne e submete-se á levigação, devendo a velocidade do corrente de agua, dentro do aparelho, ser de 1<sup>mm</sup> por segundo.

Quando a agua corre clara, considera-se terminada a operação; faz-se parar a corrente, e deixa-se repousar no decantador durante uma hora. O liquido que sae pela parte superior do decantador (piezometro), na quantidade de 3 a 5 litros, recebe-se num vaso onde se precipita a argilla pelo carbonato de ammonio, para depois ser pesada.

Tambem pode ser determinada por differença.

Extrae-se com um sifão a maior parte da agua do decantador; lança-se a areia numa capsula, filtra-se, seca-se e pesa-se.

Por convenção e para não haver confusões, os *lotes de terra* obtidos por meio de analyse mecanica denominam-se *residuos terrosos*, e os que derivam da analyse physica chamam-se *sedimentos*.

9. *Apparelho de Schöne.* — Este aparelho, na sua parte essencial, consta de uma *alonga* ou *decantador* de vidro, (fig. 1) que, na parte superior, tem um espaço perfectamente cylindrico de 10<sup>cm</sup> de altura e 5<sup>cm</sup> de diametro, prolongando-se para a parte inferior em forma de tronco de cone, com 50<sup>cc</sup> de altura e 5<sup>mm</sup> de diametro interno da extremidade inferior.

Na parte conica da *alonga*, opera-se a separação da terra a ensaiar, que é dividida nos seus componentes, conforme o seu valor *hydraulic*.

Na parte cylindrica, a velocidade da corrente mantem-se constante. Como o valor *hydraulic* do producto levigado depende da velocidade da agua nesta parte mais larga da *alonga*, Schöne denominou-a *camara de levigação*.

Ao gargalo da *alonga* liga-se, por meio de uma rolha, um tubo especial (tubo barometrico), tendo de comprimento pouco mais de um metro, graduado em centimetros e milimetros, o qual constitue a parte mais importante do aparelho e permite determinar a cada instante, pelo nivel que nelle atinge a agua, a velocidade da corrente na camara de levigação.

Este tubo denomina-se *piezometro*; tem o diametro inferior de 3<sup>mm</sup>, e a parte inferior, logo ao sair do gargallo da *alonga*, é recurvada duas vezes formando um angulo de 40° a 45°. No vertice do angulo inferior ha um orificio circular cujo diametro não deve ser menor que 1 1/2 mm., nem maior que 1 2/3 mm. (fig. 1 e 2).

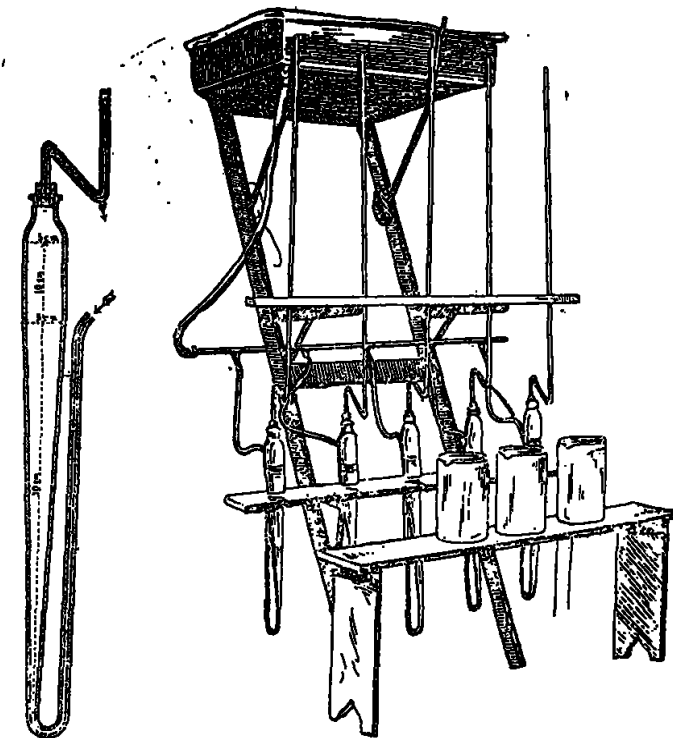


Fig. 1 — Decantador de vidro do aparelho de Schöne.

Fig. 2 — Bateria de 4 aparelhos de Schöne, com decantador de vidro, piezometro, deposito de agua, etc. (Modelo do Laboratorio Chimico-Agricola de Lisboa).

Com esta *alonga* e o *piezometro*, é possível, como diz Schöne, obter na analyse de terras velocidades da corrente de agua variando entre 0,2 e 4 millimetros por segundo.

10. *Maneira de regular o aparelho.* — A *alonga*, montada num suporte adequado, põe-se em comunicação com um reservatorio de agua de nivel constante, collocado a uma altura superior á do piezometro, regulando-se o movimento do liquido, no aparelho, por meio do torneiras.

Montado o aparelho, e estando a alonga perfeitamente vertical, resta graduá-lo.

Para isso, é indispensável verificar-se a parte cilíndrica do decantador está bem calibrada, e determinar a relação exacta entre a altura da columna líquida (ou a pressão do piezometro) e a velocidade da corrente na camara de levigação. Conservando constante a pressão no piezometro, a velocidade da corrente na camara de levigação depende do seu diametro e da largura do orificio de vasão. Como não se podem medir directamente estas dimensões, determina-se por experiencias directas a relação entre a pressão e a velocidade da corrente para cada camara de levigação, e em cada aparelho completamente montado com o seu piezometro.

Primeiramente é preciso ver se a camara de levigação é sufficientemente cilíndrica, o que se consegue facilmente por um processo pratico e simples. Com uma lima ou um diamante, marcam-se, em cima e em baixo, na parte cilíndrica da alonga, dois traços horizontaes, e entre elles colla-se verticalmente uma tira de papel dividida em centímetros. Deixa-se correr a agua do reservatorio para a alonga até atingir a marca inferior da parte cilíndrica, e, com uma bureta ou pipeta graduada, lança-se dentro do decantador um volume conhecido da agua (50<sup>cc</sup>, por exemplo), lendo-se a elevação de nivel do liquido. Se a parte cilíndrica da alonga estiver bem calibrada, introduzindo successivamente volumes iguaes de liquido, devem corresponder-lhes diferenças de nivel também iguaes.

Pela variação do nivel da agua num certo tempo dentro da camara de levigação, calcula-se a velocidade da corrente por segundo, e a sua relação com a altura da columna líquida no piezometro.

Querendo verificar o diametro da camara de levigação, usa-se a seguinte formula:

$$D = \sqrt{\frac{4a}{\pi h}} \text{ centímetros,}$$

na qual  $h^{cm}$  é a altura da camara de levigação, e  $a$  a capacidade da mesma camara expressa em centímetros cubicos.

Pondo o aparelho em acção e fazendo correr a agua, se o volume  $a^{cc}$  se exgota em  $t$  segundos, o volume  $L$  de liquido que corre por segundo será  $\frac{a}{t}$  centímetros cubicos.

O chimico americano Harvey W. Wiley formulou a seguinte tabella, que permite, pela pressão da agua medida no piezometro, determinar a velocidade do liquido na camara de levigação e o diametro das particulas de areia arrastadas pela agua corrente,

Altura da columna líquida no piezometro $h$ centímetros	Velocidade da agua observada na camara de levigação (4 <sup>cm</sup> , 4 <sup>9</sup> de diametro)	Diametro das particulas de areia expresso em milímetros
1,5	0,222	0,0120
1,6	0,257	0,0131
1,7	0,284	0,0140
1,8	0,306	0,0148
1,9	0,323	0,0155
2,0	0,346	0,0162
2,5	0,427	0,0185
3,0	0,531	0,0210
3,5	0,577	0,0227
4,0	0,650	0,0236
4,5	0,694	0,0254
5,0	0,751	0,0265
6,0	0,850	0,0286
7,0	0,942	0,0304
8,0	1,050	0,0320
9,0	1,120	0,0334
10,0	1,170	0,0347
15,0	1,490	0,0400
20,0	1,730	0,0441
25,0	1,940	0,0476
30,0	2,100	0,0506
35,0	2,310	0,0532
40,0	2,460	0,0556
45,0	2,610	0,0578
50,0	2,770	0,0598
60,0	3,030	0,0635
70,0	3,290	0,0667
80,0	3,490	0,0697
90,0	3,710	0,0724
100,0	3,870	0,0749

Usando de um decantador de camara de levigação com este diametro, se quisermos obter particulas com as dimensões de 0<sup>mm</sup>,05 ou de 0<sup>mm</sup>,07, far-se-ha trabalhar o aparelho marcando o piezometro primeiramente a pressão de 30<sup>cm</sup> e depois a de 90<sup>cm</sup>.

Deve todavia verificar-se se a estas pressões correspondem realmente as velocidades de 2<sup>mm</sup>,100 e 3<sup>mm</sup>,710, respectivamente indicadas na tabella, porque as alturas das columnas líquidas no piezometro variam de aparelho para aparelho, e no mesmo aparelho ainda dependem do modo como está installado.

Graduado o aparelho, é que, a cada pressão do piezometro, corresponde uma certa e determinada velocidade na camara de levigação.

Pelo seguinte processo, que é simples, pode determinar-se directamente a velocidade da agua na camara de levigação, a qual depende da superficie da secção horizontal do cilindro e do tamanho do piezometro.

Primeiramente collam-se na parte cylíndrica do aparelho duas pequeninas tiras horizontaes de papel á distancia exacta de 1<sup>dm</sup> uma da outra, e faz-se subir a agua no decantador até a marca inferior (fig. 1 e 3); depois, com uma bureta, enche-se de agua a camara de levigação até a marca superior, determinando-se d'este modo a capacidade  $V$  da parte do cilindro comprehendida entre as duas tiras, expressa em centímetros cubicos.

Por ser  $V = Sh$ , designando por  $S$  a area da secção da parte cylíndrica, resulta que, para ter o valor de  $S$  expresso em centímetros quadrados, basta calcular a relação  $V : h$ , isto é, dividir a capacidade  $V^{cc}$ , determinada experimentalmente, pela altura  $h^{cm}$  da camara de levigação.

Se, por exemplo, para encher a parte cylíndrica do decantador empregarmos 197 cc. de agua, será  $S = 197 / 70$ , visto ser  $h$  igual a 0<sup>m</sup>,10.

Conhecida assim a area da secção da parte cylíndrica, colloca-se o piezometro no gargalo do decantador, liga-se o aparelho com o deposito de agua, e regula-se com a torneira a vasão do liquido de maneira que a columna líquida no piezometro atinja, por exemplo 8 centímetros, se tivermos em vista obter uma velocidade proxima de 1 millimetro por segundo. Disposto assim provisoriamente o aparelho, colloca-se debaixo do orificio do piezometro um vaso de litro, para apanhar a agua, e toma-se nota do tempo  $t$ , em segundos, necessario para o encher. O volume de liquido despejado em 1 segundo, expresso em centímetros cubicos, será  $Q = \frac{1000}{t}$ .

Fig. 3 — Calibragem do aparelho de levigação de Schöne.

A velocidade da corrente de agua é o espaço percorrido por esta dentro do cilindro em 1 segundo, isto é, o quociente  $Q : S$  do volume pela secção da parte cilíndrica, ambas quantidades conhecidas.

É claro que não se consegue logo á primeira vez obter a velocidade que se deseja; é preciso fazer tentativas, abrindo e fechando a torneira até que o liquido corra com a velocidade que se quer. Então, toma-se nota no piezometro da pressão que lhe corresponde.

Num aparelho de Schöne, em que a camara de levigação do decantador tem 197 cc. de capacidade, e trabalhando a agua com a velocidade de 2<sup>mm</sup> por segundo, (50<sup>s</sup> para percorrer  $h = 0^m,10$ ), gastam-se 290 segundos para recolher um litro de agua.

Tendo graduado directamente o aparelho, como acima se disse, o valor achado para  $Q$  é  $3^cc,4$ ; e, portanto, a velocidade calculada é  $3,4 : 19,7 = 0^cc,173$  ou  $1^mm,73$ .

Com a velocidade de 1<sup>mm</sup>, obtida conforme as mesmas indicações da tabella de Wiley, e a mesma camara de levigação, o valor de  $Q$  é 1:00 cc.:  $640 = 1^cc,56$ ; e, por conseguinte, a velocidade é  $1,56 : 19,7 = 0^cc,077$  ou  $0^mm,77$ .

Como se vê, os dois numeros não estão longe respectivamente de 2<sup>mm</sup> e 1<sup>mm</sup>.

11. *Humus*. — Tratam-se 10 ou 20 gr. de terra fina, conforme for mais ou menos rica em materia organica, por acido chlorhydrico diluido a 50%, para eliminar os carbonatos de calcio e de magnesio; lava-se por decantação, filtra-se e acaba-se a lavagem com agua, até esta não ter reacção acida. Depois, lança-se esta terra dentro de um frasco graduado de 500 cc., com rolha esmerillada; juntam-se-lhe 100 cc. de agua, contendo 20 cc. de ammonia de  $d = 0,91$ , e agua destilada até perfazer o volume de 500 cc.; agita-se o frasco energicamente, torna-se a agitar no fim de duas horas, e deixa-se em repouso durante 24 horas.

Por ultimo, decanta-se com um sifão metade do liquido, isto é, 250 cc. (equivalentes a metade da terra pesada), para uma capsula de porcelana tarada, onde se vae lançando o liquido a pouco e pouco; concentra-se a banho-Maria, seca-se na estufa e pesa-se; calcina-se ao rubro sombrio em um forno de mufla, para destruir a materia organica, e torna-se a pesar. Descontando este peso (cinzas) do primeiro, obtém-se a quantidade de *humus* da terra considerada.

12. *Materia organica total*. — Quando a materia organica, constituindo *detrictos organicos*, está misturada com areia, determina-se facilmente por calcinação, operando sobre 10 gr. de terra secca a 100°, e calculando-a por differença.

*Methodo por via secca*. — Em terras ferruginosas e argilosas não se pode seguir este processo; por isso doseia-se o carbono pelo methodo da analyse elemental, fazendo a combustão da substancia (5 gr.) num tubo de vidro ou de ferro, queimando-a com chromato de chumbo (20 gr.), e fixando o anhydrido carbonico total por meio de um soluto de potassa caustica a 50%.

Este methodo de analyse, denominado por *via secca*, para ser rigoroso, é delicado: tem particularidades a atender, que exigem a pratica de um chimico experimentado; por isso, em analyses agricolas, prefere-se geralmente o methodo por *via humida*, que, com as modificações aconselhadas pela pratica, é simples e satisfaz perfeitamente.

*Methodo por via humida*. — O aparelho necessario para este fim consta de um balão de vidro de gargalo comprido, tendo 250<sup>cc</sup> de capacidade (servem os balões de Kjeldahl), tapado por meio de uma rolha de borracha com duas aberturas, por uma das quaes penetra um funil de vidro com torneira que desce quasi ao fundo, e pela outra um

tubo de vidro, ligado a uma serpentina de refluxo, também de vidro, e a uma serie de tubos em U (fig. 4), contendo pedra pómes sulfurica, cal sodada e chloreto de calcio, para fixar o anhydrido carbonico e a humidade.

Introduzem-se 5 a 10 gr. de terra fina no balão de vidro (a quantidade de terra com que se opera não deve conter mais de 0<sup>gr</sup>,30 de carbono); juntam-se 40<sup>cc</sup> de acido sulfurico puro e submete-se a substancia á temperatura da ebulição, a banho de areia, durante meia hora.

Depois do arrefecimento adicionam-se 20 a 40<sup>cc</sup> de agua, e submete-se de novo á ebulição também durante meia hora. Estas operações fazem-se estando o balão desligado do aparelho de condensação. Assim elimina-se o anhydrido carbonico do calcareo que a terra contiver, auxiliando esta operação com uma corrente de ar, para varrer o balão.

Em seguida retira-se o lume, deixa-se arrefecer o liquido, liga-se o balão com o aparelho de condensação da agua e fixação do anhydrido carbonico; introduzem-se no balão 10 gr. de acido chromico em pó; mistura-se tudo, e submete-se á temperatura da ebulição, a banho de areia, durante duas ou tres horas.

O aparelho de condensação da agua consta de uma serpentina de refluxo, ligada a dois tubos em U, contendo pedra pómes sulfurica, excepto no ultimo ramo do segundo

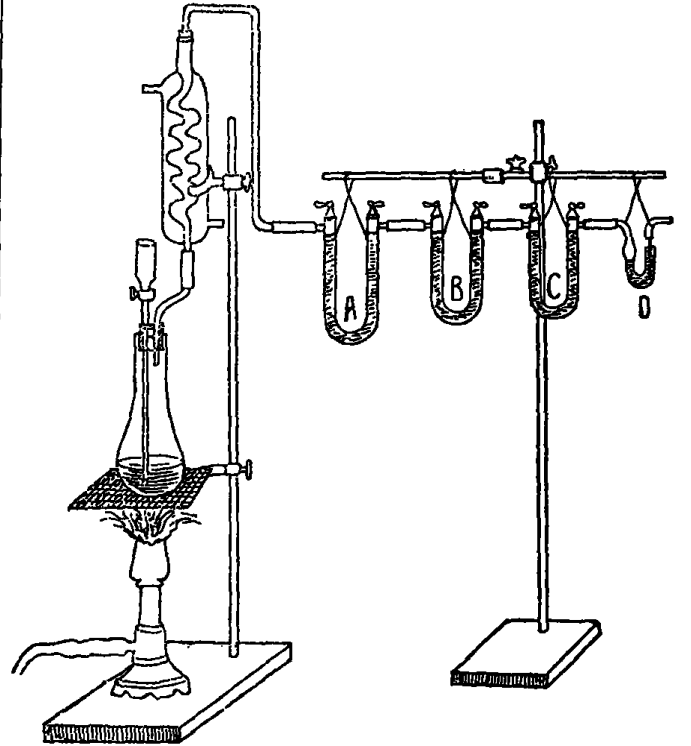


Fig. 4 — Apparelo para o doseamento da materia organica das terras por via humida

tubo que está cheio de pedra pómes calcinada e polvilhada com sulfato de cobre anhydrido.

Estes tubos ligam-se a dois outros, também em forma de U, que se enchem com cal sodada granulada (20 gr. em cada ramo), exceptuando a extremidade do segundo, que deve conter 5 gr. de chloreto de calcio granulada.

É preciso ter cuidado de tapar com obturadores de borracha as extremidades do aparelho de absorpção do anhydrido carbonico, logo que termine cada doseamento d'este gaz.

No fim do ataque, quando já não houver desprendimento de gaz, varre-se o balão com uma corrente de ar secca e privado de gaz carbonico; e por ultimo pesam-se os condensadores de anhydrido carbonico. O peso obtido, multiplicado por 0,47, dá a materia organica, admitindo que esta substancia contém 58% de carbono.

Como neste methodo de analyse o carbono não é completamente transformado em anhydrido carbonico, commette-se um erro a menos que vae até 10% do carbono; mas pode corrigir-se, fazendo um ensaio em branco com saccharose chimicamente pura, na qual se doseia, por este methodo, o carbono.

Assim, se vê nas condições em que trabalha o aparelho, qual o seu erro a menos, e se determina o *coefficiente de correcção* que deve affectar cada doseamento de materia organica.

13. *Doseamento do calcareo*. — Determina-se com um calcimetro, como o de Scheibler-Finkener, por exemplo, medindo o volume do anhydrido carbonico, reduzindo-o á temperatura de 0° e pressão de 76 centímetros, convertendo o volume em peso e calculando o carbonato calcareo. Como a quantidade de gaz carbonico dada pelos calcimetros vem sempre affectada de um erro para menos, é bom verificá-los, empregando o espatho de Islandia (carbonato de calcio puro), a fim de determinar o coefficiente de correcção.

Conforme a terra for mais ou menos calcarea, assim tomaremos menor ou maior porção d'ella, de maneira que o volume do gaz carbonico medido se aproxime de 100 centímetros cubicos.

Deve fazer-se o doseamento do calcareo:

- a) na terra fina (que passou pelo crivo de 1<sup>mm</sup>);
- b) no sedimento arenoso grosseiro (que fica no crivo de 0<sup>mm</sup>,1);
- c) no sedimento arenoso fino, do decantador.

14. *Doseamento da argilla*. — A argilla, ou antes a mistura de sedimentos assim denominada, doseia-se geralmente por differença.

Quando se queira fazer o doseamento *directo*, recolhe-se numa capsula grande ou num vaso de vidro o liquido barrento despejado pelo piezometro, adicionam-se-lhe 10 gr.

de carbonato de ammonio dissolvido em pouca agua destillada, deixa-se a mistura em descanso de um dia para o outro, decanta-se o liquido claro com um siphão, transvasa-se a argilla para uma capsula tarada, seca-se a banho de areia a temperatura primeiro moderada e forte depois, e por ultimo aquece-se á temperatura do rubro-sombrio, submettendo a capsula, collocada sobre rede metallica, ao calor da chamma de um bico de Bunsen. D'este modo elimina-se o ammoniaco. Pesando a capsula depois de secca obtem-se a argilla, mais a silica impalpavel e o carbonato calcareo.

15. *Exemplo de uma analyse e maneira de calcular os numeros que se referem ás diferentes substancias:*

Analyse mecanica	
Residuos terrosos:	
Cascalho (fragmentos de rocha maiores que 0 <sup>m</sup> ,010).....	50,00
Areia grossa (fragmentos de rocha maiores que 0 <sup>m</sup> ,003).....	20,00
Terra grossa (fragmentos de rocha maiores que 0 <sup>m</sup> ,001).....	200,00
Terra fina (substancia que passa pelo crivo de 0 <sup>m</sup> ,001).....	730,00
	<hr/> 1000,000
Analyse physica	
(Terra argillosa)	
Agua.....	17,0
Materia organica total:	
Humus.....	2,9
Detricos organicos.....	21,1
	<hr/> 24,0
Sedimentos arenosos:	
Sedimento arenoso grosseiro (retido no crivo de 0 <sup>mm</sup> ,10) menos o calcareo.....	45,1
Sedimento arenoso fino (retido no decantador de Schöne), menos o calcareo.....	114,6
	<hr/> 159,7
Calcareo dos sedimentos arenosos grosseiros.....	1,6
Calcareo dos sedimentos arenosos finos.....	3,5
Calcareo da argilla.....	29,2
Argilla por differença.....	765,0
	<hr/> 1000,0

A maneira de escrever estes numeros é simples: todas as quantidades doseadas se referem a 1000 partes.

Como a materia organica total contém o humus, é necessario descontar-lhe esta substancia.

Os tres indicados doseamentos do calcareo referem-se tambem a 1000; depois, por uma proporção, determinam-se as quantidades de calcareo correspondentes ás quantidades achadas de sedimentos arenosos grosseiros e de sedimento arenoso fino. A differença entre a somma d'estes calcareos, e o calcareo total da terra fina, dá o calcareo pulverulento que passou com a argilla. Sommando todas as quantidades, acima indicadas, a differença para 1000 representa a argilla.

Pode-se tambem dosear directamente esta substancia, descontando-lhe depois o calcareo (n.º 14).

16. *Analyse physica das terras, abreviada, com o fim de applicar a classificação de Mazure.* — Como durante muito tempo, em analyses de terras araveis, se tem empregado a classificação de Mazure, bem que se não trabalhe rigorosamente nas condições em que operou este autor, obtem-se resultados proximos e concordantes, empregando o aparelho de Schöne com a velocidade de 2<sup>mm</sup> por segundo.

Trabalha-se logo directamente no decantador, com a terra fina, previamente fervida, determinando-se assim o residuo arenoso; fazem-se os doseamentos da humidade, materia organica total, humus, calcareo total, calcareo no residuo arenoso do decantador, e calcula-se a argilla por differença, quando se não queira determinar directamente, o que é preferivel.

### III. — Analyse chimica

#### Doseamento das substancias fertilizadoras

(Elementos nobres)

#### Doseamento do azoto

17. *Doseamento do azoto organico pelo methodo de Kjeldahl.* — Este methodo resume-se em transformar o azoto organico em azoto ammoniacal, e depois em sulfato de ammonio, sal que, em seguida, é decomposto pela soda caustica, destillando o ammoniaco que se recebe e fixa num volume determinado de acido sulfurico de titulo conhecido.

18. *Transformação do azoto organico em ammoniaco.* — Em um balão de 250 cc. de gargalo muito comprido (balões de Kjeldahl) introduzem-se 10 a 20 gr. de terra fina, segundo for mais ou menos rica em materia organica, e só 5 gr. se for muito calcarea. Como a terra fina, tirada do frasco onde se guarda, foi secca ao ar ou a 40°, e se lhe determinou a humidade a 100°, é preciso, conforme o n.º 16 d'estas Instruções, pesar a quantidade de terra conveniente.

Junta-se á terra, dentro do balão, 2 ou 3 gotas de mercurio metalico, pesando 1 a 2 gr.; vertem-se sobre a substancia 20 a 40 cc. de acido sulfurico puro monohidratado, obtura-se o collo do balão com uma bola de vidro com ponta, e submette-se á temperatura de um bico de Bunsen, a principio fraco e depois forte. Mantem-se a ebulição durante 2 horas, e quando a substancia, no fim de

uma hora de fervura, tiver adquirido a consistencia pastosa, adiciona-se-lhe mais acido sulfurico, bastando geralmente 5 cc.

Sendo a terra humifera, para auxiliar a destruição da materia organica, no fim de uma hora de ataque, introduzem-se no balão 15 a 20 gr. de sulfato de potassio pulverizado.

Se as terras forem calcareas é preciso decompor primeiramente, a frio, o carbonato de calcio.

A operação considera-se completa quando o liquido se apresenta transparente, todavia o ataque não deve durar menos de 2 horas.

19. *Separação do liquido ammoniacal.* — Deixa-se arrefecer completamente o acido sulfurico do balão, e junta-se-lhes depois, pouco a pouco e com muita cautella, 150 cc. de agua destillada. Agita-se até desprender completamente das paredes do balão toda a materia solida, e lança-se este liquido, bem como os residuos, num vaso de cobre com forma de frasco de Erlenmeyer, tendo a capacidade de 1,5 approximadamente. Lava-se, por tres vezes, o balão com 50 cc. de agua pura.

20. *Destillação do ammoniaco.* — Medem-se exactamente com uma pipeta 20 ou 40 cc. de acido sulfurico decinormal, conforme a terra for menos ou mais rica em materia organica e se tenha operado com 10 ou 20 gr. de substancia. Lançam-se num frasco de Erlenmeyer de 500 cc, juntam-se 20 cc. de agua e algumas gotas de tintura sensível de tornesol, e tapa-se o frasco com uma rolha com 2 orificios, por um dos quaes passa o tubo abductor do ammoniaco, estando o outro ligado a um tubo de vidro para dar saída ao vapor aquoso.

Lançam-se no vaso de cobre 150 cc. de um soluto de soda caustica a 35 0/0; liga-se provisoriamente o referido vaso ao aparelho de condensação, e mistura-se muito bem o liquido. Destapa-se rapidamente o vaso de cobre, introduz-se-lhe uma vareta de vidro, verifica-se pelo ensaio com papel vermelho tornesol, que o liquido está alcalino, o que acontece sempre que se attenderem estas indicações, e juntam-se-lhe em seguida 10 gr. de sulfureto de sodio.

Ao vaso de cobre liga-se um tubo de vidro com esfera de retrogradação e de segurança, para evitar que as projecções do liquido alcalino sejam arrastadas com o ammoniaco que se vae fixar no acido sulfurico N/10.

A destillação do ammoniaco faz-se submettendo o liquido á temperatura da ebulição durante uma a duas horas.

21. *Titulação do acido sulfurico e calculo do azoto da terra.* — A preparação do soluto normal de acido sulfurico está descrita nas Instruções officinaes para analyse dos adubos agricolas.

O acido decinormal prepara-se medindo 100 cc. do soluto normal, e, á temperatura de 15°, perfazendo com agua destillada e fervida o volume de um litro. Este soluto é neutralizado por volumes iguaes do soluto decinormal de soda caustica.

Como 1 litro de acido sulfurico normal é neutralizado por 17 gr. de ammoniaco (AzH<sup>3</sup>gr.), aos quaes correspondem 14 gr. de azoto (Az gr.), 10 cc. d'este acido serão neutralizados por 0<sup>gr</sup>,17 de ammoniaco, aos quaes correspondem 0<sup>gr</sup>,14 de azoto.

O soluto normal de soda caustica contém 40 gr. de soda caustica por litro (NaOH gr.), equivalentes a 17 gr. de ammoniaco, e neutraliza volumes iguaes de acido sulfurico normal, ou de outro qualquer acido em solução normal.

Como o ammoniaco proveniente da terra neutraliza uma certa quantidade do acido sulfurico dos 20 cc. do soluto acido decinormal, doseando o acido restante com o soluto de soda caustica tambem decinormal, a differença representa o que foi transformado em sulfato de ammonio.

O soluto decinormal de soda caustica prepara-se medindo 100 cc. de soda normal a 15°, perfazendo o volume de 1 litro com agua destillada e fervida, misturando muito bem os liquidos e passando-os para um frasco com rolha esmerilhada.

É com este, ou com outro soluto alcalino apropriado (como o soluto de saccharato de calcio de Pélilot), que se neutraliza o acido sulfurico dos 20 cc. do soluto acido decinormal.

Sendo *v* o volume de soluto alcalino necessario para neutralizar 20 cc. de acido decinormal antes da absorpção, *v'* o volume preciso para a neutralização depois da absorpção do ammoniaco, e *p* o peso da terra; o azoto por mil partes é

$$Az \frac{0}{1000} = \frac{v-v'}{v} \times 0,028 \times \frac{1000}{p}$$

No caso de ser *v* = 20 (soluto alcalino decinormal), *v'* = 10,5 *p* = 10, o azoto 0/100 seria

$$\frac{20-10,5}{20} \times 0,028 \times \frac{1000}{10} = 1,33.$$

É sempre conveniente fazer, ao mesmo tempo, dois ensaios, empregando 10 gr. de terra num, e 20 gr. da mesma substancia no outro.

Doseamento simultaneo do acido fosforico, potassa, magnesia e cal

22. Pesa-se uma quantidade de terra fina correspondente a 100 gr. de terra secca (n.º 1); introduz-se num matraz de litro e juntam-se-lhe 200 cc. de acido nitrico de 36° B. (*d* = 1,33), não sendo a terra calcarea.

Se o for, deve dosear-se previamente o calcareo no cal-

cimetro Scheibler-Finkener, para se poder calcular a quantidade de acido que deve ser empregado a mais para o destruir.

Adapta-se ao matraz uma rolha de borracha, ligada a um tubo de vidro de refluxo, de 1<sup>m</sup>,5 de altura, e faz-se o ataque da substancia durante cinco horas, aquecendo o matraz a banho de areia, e mantendo a temperatura da ebulição moderada.

No começo do ataque da substancia, agita-se o matraz, por diferentes vezes, para misturar a terra intimamente com o acido. Terminado o ataque, lança-se tudo num matraz tarado, e junta-se a agua precisa para perfazer 666 gr.

O liquido decantado e filtrado designa-se por *soluto nitrico A*, correspondendo o peso do liquido nesta mistura (566 gr.) a 500 cc. de liquido.

Quando a terra é calcarea, junta-se pouco a pouco, e a frio, a quantidade de acido nitrico precisa para decompor o carbonato de calcio; adicionam-se depois os 200 cc. de acido, acima indicados, e perfaz-se um litro ajuntando agua. Torna-se a mistura homogenea, e trabalha-se com quotas partes do volume, tendo em attenção que em 1:000 cc. do liquido ha sensivelmente os elementos nobres correspondentes a 100 gr. de terra.

Quando a terra for rica em materia organica, o ataque feito por este processo não a destroe completamente; por isso, deve ella ser calcinada previamente, numa capsula de platina, collocada sobre rede metallica, e aquecida pela chamma de um bico de Bunsen, misturando-se a substancia com uma quantidade conhecida de cal (não sendo calcarea), e juntando-lhe a pouco e pouco nitrato de ammonio, que permite fazer rapidamente a destruição da materia organica, sem perda importante de acido fosforico. Depois faz-se o ataque com o acido nitrico, como acima vem descrito.

Quando a terra é arenosa, calcarea ou muito pouco argillosa, depois do ataque feito com o acido mineral, a filtração faz-se sem grande dificuldade. Se, porem, se opera com um solo argilloso, a filtração do liquido e a lavagem do residuo são excessivamente morosas. Neste caso, o liquido acido e o residuo terroso introduzem-se em um balão de vidro marcado e tarado, que se enche com agua destillada até a marca; agita-se o liquido durante 10 minutos, deixa-se repousar até que o precipitado se reúna no fundo do vaso, e trabalha-se com as quotas partes d'este liquido correspondentes ao peso da substancia que se quer empregar no doseamento.

23. *Doseamento do acido fosforico* (soluvel no acido nitrico). — Numa capsula de porcelana, aquecida primeiramente a fogo directo e depois a banho de areia, evaporam-se 100 cc. de *soluto nitrico A*, correspondentes a 20 gr. de terra, até o volume de 40 cc.

Juntam-se a este liquido 10 cc. de acido nitrico e 100 cc. do soluto de nitromolybdate de ammonio; submete-se rapidamente a mistura á temperatura da ebulição, durante 2 minutos, e deixa-se arrefecer.

Decanta-se o liquido que sobrenada, tendo o cuidado de não levantar o precipitado, o qual deve ser lavado primeiramente, por decantação, com 30 cc. de um soluto de nitrato de ammonio e acido nitrico (150 gr. do primeiro e 10 gr. do segundo, para um litro), e depois num filtro, com 70 cc. do mesmo soluto, empregando-o a pouco e pouco. Convem não exceder muito este volume do soluto de lavagem, porque o precipitado não é completamente insoluvel. Considera-se concluida a lavagem quando uma gota do liquido filtrado, misturada com outra de um soluto de ferro-cyaneto de potassio, não produzir a cor azul denunciativa da presença do ferro.

Dissolve-se o precipitado amarello com o esguicho contendo agua ammoniacal (1 parte de ammonia de densidade = 0,91 e 2 partes de agua); lava-se no fim o filtro com agua pura, recolhem-se estes liquidos em um copo de precipitação, e perfaz-se o volume de 80 cc. Em seguida, lançam-se no liquido (completamente frio), gota a gota, 10 cc. do soluto *chloro-ammonio-magnesiano*, agitando tudo continuamente com um vareta de vidro; juntam-se mais 30 cc. de ammonia, tapa-se o vaso e deixa-se em descanso durante 12 horas. Filtra-se o precipitado que se forma, e lava-se com agua ammoniacal (a 1/3) até que uma gota do filtrado, acidulado com acido azotico, não dê com outra gota do soluto de nitrato de prata a reacção do chloreto. Seca-se na estufa e calcina-se na muffa de um forno (durante uma hora, empregando cadinhos de porcelana, ou no lume de um bico de Bunsen, sendo os cadinhos de platina).

Quando, no fim d'este tempo, as cinzas não estejam completamente brancas, tiram-se cadinhos do lume, deixam-se arrefecer, trata-se o residuo por algumas gotas de acido nitrico puro, seca-se completamente a banho de areia fraco (a 120°) para evitar projecções, tapa-se o cadinho, submete-se durante alguns segundos á chamma de um bico de Bunsen com lume fraco, retira-se o lume, destapa-se o cadinho para dar saída aos vapores rutilantes de peroxydo de azoto, e repetem-se estas operações em quanto houver desprendimento d'estes vapores. Por ultimo, submete-se o cadinho a uma temperatura elevada durante meia hora, deixa-se arrefecer e pesa-se a substancia no estado de pyrofosfato de magnesia.

Multiplicando o peso encontrado por 0,64 obtem-se o anhydrido fosforico P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que lhe corresponde. Procedendo com todos estes cuidados o doseamento é rigoroso. Como a tara dos cadinhos de platina diminue successivamente, convem verificá-la a miudo.

24. *Doseamento do acido fosforico assimilavel.* — Pesa-se uma quantidade de terra, secca ao ar ou a 40°, correspondente a 200 grammas de terra secca a 100°.

Deita-se esta terra num frasco com a capacidade de 2 1/2 litros, e juntam-se 2 litros de agua destillada, contendo em soluçao 40 grammas de acido citrico. Agita-se durante 1/4 de hora e deixa-se em digestão a temperatura de 40º, durante 2 horas; torna-se a agitar no fim d'este tempo e repete-se esta operaçao por 3 vezes. No fim de 24 horas, torna-se a agitar o liquido, deixa-se repousar durante uma hora, depois do que se decantam 600 cc., dos quaes, depois se apartam 500 cc., volume correspondente a 50 grammas de terra.

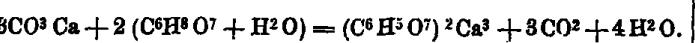
Submette-se este liquido á evaporaçao até a secura, numa capsula de porcellana, primeiramente a fogo directo e depois a banho de areia.

Mistura-se o residuo com 10 grammas de mistura de cal e nitrato de potassa na proporçao de 1 : 5, depois do que se colloca a capsula sobre uma rede metallica e se submete á açao da chamma de Bunsen. Vae-se mechendo a mistura com uma vareta de vidro, e juntando a pouco e pouco mais substancia nitrato-calcica, até queimar a maior parte do carvão, concluindo a calcinaçao na mufla, ao rubro sombrio.

Trata-se o residuo que fica na capsula, por 20 cc. de acido nitrico, e concentra-se á secura a banho de areia. Junta-se-lhe, a quente, 40 cc. de agua, contendo 10 cc. de acido nitrico. Lava-se o filtro, reduz-se por evaporaçao o filtrado a 40 cc., trata-se por 50 cc. do soluto de nitromolybdato de ammonio, e aquece-se durante uma hora a banho-maria, a 100º.

Deixa-se resfriar; lava-se o precipitado por decantaçao, com o soluto de nitrato de ammonio, empregando até 50 cc. d'este liquido; filtra-se, e continua-se a lavagem com mais 50 cc. do mesmo soluto. Por ultimo, dissolve-se o precipitado e conclue-se a analyse como no n.º 20.

Quando se trabalha com uma terra rica em calcareo, determina-se este previamente em um calcimetro, para saber qual a quantidade de acido citrico que deve juntar se aos 2 litros de agua, alem das 40 gr. que o soluto deve conter. A seguinte equaçao permite calcular esta quantidade:



Isto é: para neutralizar 300 gr. de carbonato de calcio devem empregar-se 420 gr. de acido citrico crystallizado. Multiplicando a quantidade de calcareo pelo factor 1,4, resulta a quantidade de acido citrico que se tem de juntar para o neutralizar.

25. *Doseamento da potassa e da magnesia.* — Lançam-se num gobelé ou num matraz, 100 cc. do soluto nitrato A, que correspondem a 20 gr. de terra; juntam-se-lhe 5 cc. de soluto de chlorreto de baryo, para precipitar o acido sulfurico, e agita-se; tomam-se com uma pipeta 5 cc. do liquido, filtra-se e juntam-se ao filtrado algumas gotas do soluto de chlorreto de baryo, para verificar se a precipitaçao do acido sulfurico é completa. Filtra-se, recolhendo o liquido num balão.

Sendo o terreno calcareo, juntam-se ao liquido 5 gr. de chlorreto de ammonio, e em seguida ammonia caustica em pequeno excesso, para precipitar o ferro e o aluminio no estado de hydratos, que arrastam consigo o acido fosforico. Agita-se o liquido dentro do balão; adicionam-se 2 a 4 gr. de carbonato de ammonio em pó, se a terra não é calcarea, e 10 a 15 gr. sendo-o; torna-se a agitar para fazer uma mistura intima, tapa-se o matraz e abandona-se em repouso, a frio, até o dia seguinte.

No liquido claro, deitam-se algumas gotas de um soluto de oxalato de ammonio a 4º/10 (se fazem turvaçao, é preciso juntar-lhe mais carbonato de ammonio); agita-se, e torna-se a verificar se é preciso mais oxalato. O melhor é dosear previamente o calcareo no calcimetro, e calcular depois a quantidade minima de carbonato de ammonio que se deve empregar.

Filtra-se o liquido claro, tendo o cuidado de não arrastar o deposito, que se lava differentes vezes com pouca agua fervente, sempre por decantaçao; por ultimo, lança-se o residuo no filtro e lava-se até que o filtrado não dê reacçao alcalina com o papel vermelho de torsesol.

Concentra-se o liquido até reduzir a 100 cc. o volume, que era de 1 a 2 litros, pouco mais ou menos. Opera-se numa capsula de porcellana sufficientemente grande para que a altura dos bordos acima da superficie do liquido seja, pelo menos, de 0m,05, e a lume fraco, para evitar projecçoes.

Trata-se este liquido pelo acido nitrico, para decompor os carbonatos, e concentra-se á secura em banho de areia. Juntam-se-lhe depois 25 cc. de agua regia (10 cc. de acido nitrico e 5 cc. de acido chlorhydrico), e evapora-se á secura numa chaminé envidraçada.

Quando o residuo estiver quasi secco, juntam-se-lhe mais 10 cc. de acido nitrico, e prosegue-se a exsicaçao em banho de areia a 120º; lança-se sobre o residuo agua quente e algumas gotas de acido nitrico, agita-se tudo com uma vareta de vidro, deixa-se arrefecer e filtra-se por um filtro de 0m,05 de diametro, para separar a silica. No filtrado passam o sodio, o potassio e o magnesio, no estado de nitratos.

Recolhe-se o filtrado numa capsula de porcellana de 0m,09 de diametro, e evapora-se á secura em banho de areia; trata-se o residuo com 5 gr. de acido oxalico puro (isento de potassa, e pulverizado; humedece-se com pouca agua para o misturar intimamente com a substancia; cobre-se com um funil de 0m,08 de diametro, collocado de maneira que fique bem dentro da capsula, e aquece-se a banho de areia.

Esta operaçao deve ser feita dentro de uma chaminé envidraçada, por causa dos vapores nitrosos, do oxido de carbono e de outros gazes nocivos que se produzem.

Quando a substancia estiver secca, junta-se-lhe mais acido oxalico; se não houver formaçao de vapores rutilantes, é sinal de que a primeira applicaçao de acido oxalico foi sufficiente para destruir todo o acido nitrico dos nitratos; de contrario deve-se repetir o tratamento.

Reconhecido que não é preciso adicionar á substancia mais acido oxalico, lavam-se com um jacto de agua quente os bordos e o interior do funil para reunir toda a substancia no fundo da capsula, e evapora-se a banho de areia.

Depois da exsicaçao completa da substancia, submete-se a capsula á temperatura do rubro-sombrio, durante 20 minutos, o que se consegue, não havendo mufla, interceptando com rede metallica a chamma de um bico de Bunsen.

Temos assim um residuo constituido por magnesia e carbonatos de potassio e de sodio.

Com a extremidade de uma vareta de vidro reduz-se a substancia a pó grosseiro; trata-se por 20 cc. de agua quente, que dissolve os carbonatos alcalinos, ficando insolueis as outras substancias; decanta-se o liquido, filtra-se tudo e lava-se o residuo. O residuo M guarda-se para o doseamento da magnesia.

Trata-se o filtrado por alguns centimetros cubicos de acido chlorhydrico diluido, para decompor os carbonatos, transformando-os em chloretos; concentra-se á secura, seca-se na estufa, calcina-se ao rubro-sombrio e pesa-se, computando o peso em chloreto de sodio. Cada gramma de chloreto de sodio exige 1m,7 de platina para formar o chloroplatinato de sodio; o chloreto de potassio precisa de menor quantidade de platina, basta 1m,3.

Na pratica, empregam-se 0m,3 a 0m,5 de chloreto de platina por cada 0m,1 de residuo.

Ao residuo, tratado por 10 cc. de agua destillada, junta-se o soluto de chlorreto platinico (a 10º/10), evapora-se quasi á secura a banho-maria.

Depois de arrefecida a capsula, juntam-se 50 cc. de alcool a 95º C., que se misturam muito bem com o residuo; o chloroplatinato de sodio dissolve-se no alcool, enquanto o chloroplatinato de potassio fica insoluel.

Decanta-se o alcool e filtra-se; lava-se o residuo 4 ou 5 vezes com alcool até este correr incolor. Eliminado o alcool por aquecimento, a banho-maria, dissolve-se em agua fervente o residuo de chloroplatinato de potassio, recebe-se numa pequena capsula de porcellana tarada, e seca-se, primeiro a banho-maria e depois na estufa a 110º, até haver constancia de peso. Multiplicando este peso de chloroplatinato por 0,194 converte-se em potassa K<sup>2</sup>O.

Como, pela calcinaçao dos chloretos, pode haver perdas de potassa, é preferivel transformar os carbonatos alcalinos em sulfatos, que se calcinam ao rubro sem inconveniente. Pesam-se, dissolvem-se em pouca agua, acidula-se o liquido com algumas gotas de acido chlorhydrico; trata-se pelo chlorreto platinico, como acima foi descrito; dissolve-se em agua fervente o residuo, e reduz-se num gobelé por meio de um soluto de formiato de sodio; filtra-se, lava-se com agua acidulada com acido chlorhydrico; seca-se, calcina-se, e pesa-se a platina metallica. Multiplicando por 0,4837 o peso obtido, determina-se a quantidade de oxydo K<sup>2</sup>O, que lhe corresponde.

Quando se pesa a platina, por este processo, a analyse é mais rapida.

26. *Doseamento da potassa assimilavel.* — Para este fim serve o mesmo soluto citrico que empregamos na determinaçao do acido fosforico assimilavel, e opera-se tambem sobre 500 cc., correspondentes a 50 grammas de terra. Evapora-se o liquido até a secura, como foi já dito (n.º 24); para destruir a materia organica (acido citrico), calcina-se o residuo sem adicionar nitrato de potassio e cal, e segue-se o restante tratamento já indicado. O residuo final trata-se simplesmente por agua quente, e concentra-se á secura o filtrado. Pesa-se o residuo, e depois dosea-se a potassa pelo methodo já descrito.

27. *Doseamento da magnesia.* — Dissolve-se em acido chlorhydrico diluido a 1/2 o residuo M constituido pelos carbonatos insolueis na agua, que se guardou para este fim; filtra-se, e no filtrado precipita-se a magnesia com 25 cc. de um soluto de fosfato de ammonio (a 10 por cento), tornando o meio fortemente ammoniacal. Depois para-se num filtro o fosfato duplo de magnesio e ammonio, e conclue-se a analyse como no doseamento do acido fosforico.

O peso de pyrofosfato de magnesio multiplicado por 0,36 dá a quantidade equivalente de magnesia.

28. *Doseamento da cal.* — Em volumes de soluto nitrato A, correspondentes a 5, 10 ou 20 gr. de terra, conforme esta for rica ou pobre em cal, precipita-se, a alumina, o ferro e o acido fosforico com a ammonia caustica, tendo adicionado previamente ao liquido 5 a 10 gr. de chlorreto de ammonio; ferve-se, filtra-se, e lava-se repetidas vezes o filtro com agua fervente. Dissolve-se em acido nitrico o precipitado alumino-fosfo-ferrico, torna-se a precipitar pela ammonia, e o filtrado junta-se ao primeiro. Guarda-se o precipitado (Al).

No filtrado precipita-se a cal com um ligeiro excesso de oxalato de ammonio, submete-se á ebullicao durante dois minutos, deixa-se arrefecer, espera-se de um dia para o outro e filtra-se. Lava-se quatro ou cinco vezes com agua ammoniacal, seca-se, calcina-se ao rubro-sombrio, e quando o precipitado estiver branco acinzentado, rega-se com algumas gotas de soluto de carbonato de ammonio. Seca-se na estufa; submete-se, durante dez minutos, a uma temperatura inferior ao rubro-sombrio, e pesa-se finalmente no estado de carbonato de calcio, de cujo peso, multiplicado por 0,56, resulta a quantidade de cal (CaO).

Tambem se pode dosear a cal no estado de sulfato.

29. *Doseamento da alumina e do ferro.* — Calcina-se ao

rubro o precipitado (Al), reservado do doseamento anterior; deixa-se arrefecer e pesa-se.

Descontando d'este peso o do acido fosforico (n.º 23), obtem-se o sesquioxydo de ferro e a alumina.

Annexos

Composiçao dos principaes reagentes

30. Os solutos normaes de soda e de acido sulfurico preparam-se como vem indicado nas *Instruçoes para a analyse dos adubos*, pag. 12 e seguintes.

*Soluçao nitromolybdica.* — É constituida por:  
Molybdato de ammonio ..... 150 grammas  
Agua distilada ..... 1:000 cc.  
Acido nitrico puro, de densidade = 1,20 1:000 cc.

Dissolve-se a quente em agua destilada o molybdato de ammonio, juntando-se esta soluçao, depois de fria, ao acido nitrico.

*Soluçao chloro-ammonio-magnesiano.* — Vid. as referidas *Instruçoes para a analyse dos adubos*.

Exemplo de uma analyse chimica de terra

31. *Terra fina, secca.* — Substancias doseadas em 1:000 grammas:

Azoto .....	1,25 grammas
Acido fosforico soluvel no acido nitrico ..	1,96 »
Acido fosforico assimilavel .....	0,25 »
Potassa soluvel no acido nitrico a quente	2,10 »
Potassa assimilavel .....	0,19 »
Cal .....	21,25 »
Magnesia .....	2,05 »

*Substancias referidas á terra original secca.* — Como a analyse mecanica accusou 73 por cento de terra fina, teremos em 1:000 partes:

Azoto .....	1,25 × 0,73 = 0,91 0/100
Acido fosforico soluvel no acido nitrico ..	1,96 × 0,73 = 1,34 »
Acido fosforico assimilavel ..	0,25 × 0,73 = 0,18 »
Potassa soluvel no acido nitrico	2,10 × 0,73 = 1,53 »
Potassa assimilavel .....	0,19 × 0,73 = 0,13 »
Cal .....	21,25 × 0,73 = 15,51 »
Magnesia .....	2,05 × 0,73 = 1,49 »

Apreciacão de uma terra pela analyse chimica

32. Em consequencia dos trabalhos de P. de Gasparin, Joulie, Risler, Pellet, Muntz, do Laboratorio da Sociedade dos Agricultores de França, etc., considera-se geralmente normal, isto é, sufficientemente fornecido de elementos nobres, o solo que contiver na terra original secca as seguintes quantidades de elementos nobres, por kilogramma:

Azoto organico .....	1 gramma
Acido fosforico .....	1 »
Potassa .....	2 »
Magnesia .....	1 »
Cal .....	50 »

Num kilogramma de terra normal deve haver, segundo o Dr. B. Dyer, as seguintes quantidades de acido fosforico e potassa assimilaveis:

Acido fosforico .....	0,1 gramma
Potassa .....	0,1 »

A commissao technica dos methodos chimico analyticos, Antonio Joaquim Ferreira da Silva, Presidente. — Francisco José de Sousa Gomes — Achilles Machado — B. C. Cincinnato da Costa — José Joaquim dos Santos — Armando de Seabra — A. Hugo Mastbaum — Luis Rebello da Silva — C. von Bonhorst — João Maria Holtreman do Rego Botelho de Faria.

TRIBUNAES

SUPREMO TRIBUNAL ADMINISTRATIVO

Recurso n.º 13:525, em que é recorrente o escrivão de fazenda do concelho de Mertola, e recorrido Manuel de Montes, residente na Mina de S. Domingos. Relator, o Ex.º vogal effectivo, doutor Abel Pereira de Andrade.

Mostra-se que, perante a junta dos repartidores do concelho de Mertola, reclamou, em 3 de julho de 1910, Manuel de Montes, residente na Mina de S. Domingos, porque fôra, em 1910, collectado como *conductor de malas — correio com uma cavalgadura*, quando semelhante rubrica não se encontra na tabella n.º 2, annexa ao decreto regulamentar de 16 de julho de 1896, não podendo, talvez, considerar-se industria o serviço, que o reclamante presta, de conduzir a mala do correio, da villa de Mertola para a Mina de S. Domingos, e vice-versa;

Mostra-se que a junta dos repartidores, por accordo de 20 de julho de 1910, indeferiu a reclamação porque, nos termos da informação do escrevente-informador e do encarregado do imposto do real de agua do concelho de Mertola, e da relação do regedor, organizada, como preceitua o artigo 78.º do decreto regulamentar de 16 de julho de 1896, a fl. 8-11, as disposições do artigo 106.º do citado decreto regulamentar de 1896 não aproveitam ao reclamante, cuja industria de arrematante da condução de malas, entre a villa de Mertola e a Mina de S. Domingos, se encontra collectada pela verba n.º 390 da tabella n.º 2, annexa ao decreto de 1896;