

MINISTÉRIO DOS NEGÓCIOS ESTRANGEIROS

Direcção Geral dos Negócios Políticos e Diplomáticos

2.^a Repartição

BERNARDINO MACHADO, Presidente da República Portuguesa pelo voto do Congresso:

Faço saber, aos que a presente Carta de Confirmação e Ratificação virem, que aos 6 dias do mês de Abril do ano de 1916 foi assinada em Lisboa, entre Portugal e a França, pelos respectivos Plenipotenciários, uma Declaração cujo teor é o seguinte:

Déclaration

Les soussignés, dûment autorisés par leurs Gouvernements respectifs, font d'un commun accord la déclaration suivante:

Le Portugal renonce à réclamer pour ses consuls, ses ressortissants et ses établissements dans la zone française de l'Empire Chérifien tous privilèges issus du régime des capitulations, que, en ce qui les concerne, il considère comme abolies.

Les traités et conventions de toute nature en vigueur entre le Portugal et la France s'étendent de plein droit, sauf clause contraire, à la zone française de l'Empire Chérifien.

Dispositon transitoire. — Il sera établi une liste définitive des protégés portugais; ceux-ci seront, leur vie durant, justiciables des tribunaux français dans les mêmes conditions que les protégés des Puissances qui ont renoncé à leurs tribunaux et à leurs privilèges capitulaires dans la zone française de l'Empire Chérifien.

La présente déclaration sera ratifiée et entrera en vigueur 30 jours après l'échange des ratifications.

Faite à Lisbonne, en double exemplaire, le 6 Avril 1916.

(L. S.) Augusto Soares.

(L. S.) E. Daeschner.

(Tradução)

Declaração

Os abaixo assinados, devidamente autorizados pelos respectivos Governos, fazem de comum acôrdo a declaração seguinte:

Portugal renuncia a reclamar para os seus cônsules, cidadãos e estabelecimentos na zona francesa do Império Cherifiano todos os privilégios resultantes do regime das capitulações, que, naquilo que lhe diz respeito, considera abolidas.

Os tratados e convenções de qualquer natureza que vigorem entre Portugal e a França serão extensivos, de pleno direito e salvo cláusula em contrário, à zona francesa do Império Cherifiano.

Disposição transitória. — Será organizada uma lista definitiva de protegidos portugueses, que ficarão vitaliciamente sujeitos aos tribunais franceses nas mesmas condições que os protegidos das Potências que renunciaram aos seus tribunais e aos seus privilégios capitulares na zona francesa do Império Cherifiano.

A presente declaração será ratificada e entrará em vigor 30 dias depois da troca das ratificações.

Feita em Lisboa, em duplo exemplar, aos 6 de Abril de 1916.

(L. S.) Augusto Soares.

(L. S.) E. Daeschner.

Visto, examinado e considerado quanto se contém na declaração acima inserida e aprovada por lei de 4 de Julho de 1917, é, pela presente Carta, a mesma declaração confirmada e ratificada, assim no todo como em cada uma das suas cláusulas e estipulações, e dada por firme e válida para produzir os seus devidos efeitos, e ser inviolavelmente cumprida e observada.

Em testemunho e firmeza do que, a presente Carta vai por mim assinada e selada com o selo da República. Paços do Govêrno da República, 14 de Agosto de 1917.—BERNARDINO MACHADO—Augusto Soares.

As ratificações foram trocadas em Lisboa, em 27 de Agosto de 1917.

MINISTÉRIO DO FOMENTO

Direcção Geral da Agricultura

PORTARIA N.º 1:087

Tendo a Comissão Técnica da Fiscalização dos Adubos Agrícolas proposto, nos termos do § 8.º do artigo 12.º da organização dos serviços fiscais de importação, fabricação, preparação e venda de adubos agrícolas, aprovada por decreto n.º 1:946, de 12 de Outubro de 1915, modificações nos métodos em vigor para análise dos adubos:

Manda o Govêrno da República Portuguesa, pelo Ministro do Fomento, que sejam publicados no *Diário do Govêrno*, com as modificações propostas, e adoptadas nos laboratórios dependentes da Direcção Geral da Agricultura, os Métodos Oficiais para a análise dos adubos, correctivos agrícolas, fungicidas e das forragens para gado, de que trata a portaria de 16 de Dezembro

de 1910, ficando, por isso, revogados os que haviam sido aprovados pela mesma portaria.

Paços do Govêrno da República, 7 de Setembro de 1917.—O Ministro do Fomento, *Herculano Jorge Galhardo*.

Métodos oficiais

para a análise dos adubos, correctivos agrícolas, fungicidas e das forragens para gado

I.—Adubos agrícolas

1.—Colheita das amostras

1. Quando o adubo fôr pulverulento e sensivelmente homogêneo, introduz-se no monte, barrica ou saco, que o contém, uma sonda com 0^m,030 de diâmetro e de comprimento suficiente para atravessar meia espessura ou meia altura da massa, sendo cada volume sondado por dois lados opostos. As porções de substância extraídas nas diversas sondagens lançam-se dentro dum vaso ou sobre um taboleiro, misturam-se perfeitamente e guar-

dam-se em frascos de vidro de boca larga, da capacidade de meio litro.

Para este trabalho ser bem feito é preciso atender às 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 imediatamente 400 a 500 gramas da amostra em frascos perfeitamente enxutos, rolhando-os e lacrando-os, de modo que a substância se não demore ao contacto do ar;

c) Quando se trata de adubos químicos ou comerciais, cujos involucros sejam acompanhados de etiquetas ou selos, convém juntar aos frascos espécimes desses distintivos, e indicar no rótulo as marcas observadas nos mesmos involucros;

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

2. Quando os adubos não forem pulverulentos nem sensivelmente homogêneos, ou quando, como sucede com o guano, superfosfatos, *poudrette* e outros, se apresentarem com pedras ou torrões, aquelas serão separadas e estes desfeitos por atrito em um almofariz, com pilão de madeira, passando depois a substância por um crivo com orifícios de 0^m,003 de diâmetro. Tomar-se há nota da quantidade de substância que ficou no crivo, a qual será guardada em frascos à parte, não devendo esta operação ser feita em menos de 1 quilograma de adubo.

Prepara-se uma amostra média, atendendo às regras acima indicadas, e enchem-se com elas três frascos de 500 gramas cada um, que serão remetidos para o laboratório devidamente rolhados, atados e selados, servindo um para a análise e dois para contraprova, em caso de dúvida.

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

Nos adubos em que, pela sua natureza, não fôr fácil proceder à crivagem tira-se uma amostra média de 25 quilogramas.

3. Quando o adubo ou correctivo fôr constituído por substâncias minerais pouco homogêneas, tais como as fosforites e outros fosfatos, o gesso em pedra, o calcáreo, etc., a amostra deve ser colhida nos próprios vagões, carros ou barcos, na ocasião da expedição, separando-se um cesto ou um carrinho de mão em cada 10 ou 100, segundo a importância da remessa. A parte assim reservada deve ser reduzida a pó, e dela serão colhidas as amostras, conforme acima fica determinado.

4. Quando os adubos forem líquidos deverão ser muito bem agitados e misturados, enchendo-se imediatamente três garrafas de litro, as quais constituirão a amostra.

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

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

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

a) Designação do adubo;

b) Quantidade de sacos, barricas etc.; seu peso, estado de apresentação, etc.;

c) Nomes do expedidor e do destinatário, e os seus domicílios, sempre que seja possível;

d) Número de senha de remessa ou da guia de despacho, quando possa ser.

Os rótulos serão lacrados e selados em um dos cantos, e rubricados pelo agente, autoridade ou indivíduo competentemente autorizado a fazer a colheita das amostras.

2. — Instruções para a abertura dos frascos e preparação da amostra para ser analisada

7. Antes de se proceder à abertura dos frascos, o químico 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 conteúdo numa cápsula de porcelana e mistura-se tudo muito bem, desfazendo os torrões por atrito entre duas tábuas com as superfícies onduladas.

Se a substância estiver suficientemente seca, faz-se passar através dum crivo com orifícios de 0^m,001 de diâmetro. Pesam-se as partículas que não passaram nem se desfizeram por simples atrito e toma-se nota do peso; pisam-se em um almofariz e depois mistura-se tudo muito bem.

8. Quando as substâncias 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 à humidade, que se determina na estufa; depois de seca a substância, mistura-se e pulveriza-se cuidadosamente.

Contudo há substâncias, como os superfosfatos de cal, que se modificam profundamente pela exsicação, e que por isso tem de ser analisadas no seu estado normal, tomando-se nota da humidade quando se quiser referir o elemento nobre a 100 partes de substância seca.

Quando os adubos forem pastosos ou mais ou menos líquidos, secam-se primeiramente a 100° C., juntando-lhe algum ácido oxálico, no caso de conterem combinações amoniacais voláteis. A substância, depois de seca, pisa-se perfeitamente em gral de porcelana.

9. É preciso, antes de proceder à exsicação da substância, adquirir a certeza de que nenhuma modificação pode resultar dela para a composição do adubo. Assim, quando houver uma mistura de nitrato e de superfosfato de cal, a exsicação pode decompor o nitrato, eliminando bióxido de azoto; para obstar a este inconveniente, neutraliza-se o excesso do ácido com uma quantidade conhecida de carbonato de cálcio puro.

Quando os adubos contêm nitratos e combinações amoniacais, a adição do ácido oxálico poderia determinar o desprendimento de ácido nítrico durante a exsicação. Neste caso é preciso fazer a exsicação em dois lotes: um, com o ácido oxálico, para evitar o desenvolvimento de amoníaco, e este é o que serve para o doseamento desta substância; outro, sem ácido oxálico, para doseamento dos nitratos, com a substância em condição de não serem eles decompostos pelo calor.

Observação.— É preferível, em vez de empregar o ácido oxálico para evitar a perda do amoníaco, fazer a exsicação da substância em um tubo aquecido a 100° C., ligado a um condensador de Liebig contendo 10 cc. de soluto normal do ácido sulfúrico, e varrido por uma corrente de ar seco. Conhecido, assim, o amoníaco desprendido, é fácil fazer a correcção.

10. Os adubos constituídos por trapos de lã, coiro, unhas de animais, chavelhos, sangue seco, etc., quando misturados entre si e com substâncias inertes, constituindo adubos comerciais, não podem ser pisados de modo a formarem uma substância homogênea, pelo que exigem um tratamento especial.

Pesam-se 50 gr. de substância, introduzem-se num matrás de vidro tarado, que comporte 1 litro; juntam-

-se-lhe 350 cc. de ácido sulfúrico a 66° B., submete-se a mistura em banho-maria, durante doze horas, à temperatura de 80° C.

As substâncias azotadas sofrem assim modificações completas, que transformam uma parte do azoto (30 a 60 por cento) em amoníaco. O resto do azoto fica solúvel no ácido, mas não no estado de amoníaco.

Durante a reacção deve agitar-se o matrás de tempos a tempos; terminada ela, tira-se o matrás da estufa, tapa-se com uma rôlha de borracha de pêso conhecido, deixa-se arrefecer e pesa-se. O pêso achado, descontado da tara, representa o ácido que se adicionou, mais a substância empregada.

Para o doseamento do azoto, tiram-se rapidamente do matrás para um frasco de taras 10 cc. aproximadamente do líquido ácido, que se pesa, seguindo-se depois o método de Kjeldahl (n.º 26), e fixando o amoníaco em 20 cc. de ácido sulfúrico normal.

3.—Análise química dos adubos

Exame preliminar

11. Em geral, quem manda analisar 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 analista tem de proceder à análise qualitativa.

Em muitos casos é necessário determinar por meio de crivagens metódicas o grau de divisão dos adubos, porque será elemento importante para avaliar os seus efeitos agrícolas.

12. *Pesquisa do azoto amoniacal.* — Em um pequeno matrás de vidro introduzem-se 2 a 4 gr. de substância; juntam-se-lhe 10 a 20 cc. de água destilada, aquece-se levemente, e deixa-se repousar, depois de haver agitado; a uma parte do líquido límpido adicionam-se alguns centímetros cúbicos de soluto concentrado de soda cáustica para libertar o amoníaco, que se faz desprender pela ebulição, e se denuncia pelo cheiro, bem como por azular o papel vermelho de tornesol.

13. *Pesquisa do azoto orgânico.* — Quando o adubo não contém sais amoniacaes, é fácil conhecer a presença do azoto orgânico, aquecendo em um tubo de ensaio, ao rubro-sombrio, uma mistura de 1 gr. de substância e 10 gr. de cal sodada. A presença dos vapores amoniacaes denuncia o azoto. Quando houver sais amoniacaes misturados, tratam-se 2 gr. de adubo por 30 cc. de água quente; filtra-se, lava-se o filtro até não haver reacção amoniacal; seca-se o filtro e o resíduo, a 100°, e, por último, trata-se pela cal sodada.

14. *Pesquisa do azoto nítrico.* — Em um pequeno matrás de vidro introduzem-se 1 a 2 gr. de substância que se tratam por 10 a 20 cc. de água destilada; adiciona-se-lhe 0,5 a 1 gr. de limalha de cobre e 8 a 10 cc. de ácido sulfúrico, e submete-se a mistura à temperatura da ebulição. Se há desprendimento de vapores rutilantes, o adubo contém nitratos. Em vez do cobre pode-se empregar o FeSO_4 , completamente seco, sem água de cristalização.

Não se aconselha o emprêgo de difenilamina, sulfato de brucina, etc., porque estes reagentes, sendo extremamente sensíveis, accusam o ácido nítrico, muito embora a substância contenha sómente vestígios d'ele.

15. *Pesquisa do ácido fosfórico.* — Em um tubo de ensaio introduz-se 1 gr. de substância; junta-se-lhe 8 cc. de ácido nítrico com igual volume de água, ferve-se durante 2 minutos, e deixa-se depositar o resíduo. Com uma pipeta extrai-se para outro tubo uma parte do líquido claro, que se verte pouco a pouco sobre 10 cc. do soluto de nitromolibdato de amónio.

Aquece-se brandamente até a ebulição e deixa-se arrefecer; se aparece um precipitado amarelo (fosfomolibdato de amónio), existe ácido fosfórico.

Quando se quizer saber se há ácido fosfórico solúvel na água, faz-se o primitivo tratamento da substância simplesmente com água destilada, e depois segue-se o método já descrito.

O soluto de nitromolibdato de amónio prepara-se dissolvendo 150 gr. de molibdato de amónio em 1 litro de água, e deitando em seguida esta solução em 1 litro de ácido nítrico puro com a densidade de 1,20.

16. *Pesquisa da potassa.* — Calcinam-se ao rubro sombrio, em cadinho de porcelana ou de platina, 2 gr. de substância, para eliminar o amoníaco; deixa-se arrefecer, trata-se por 10 cc. de água, filtra-se, e a 5 gotas do filtrado juntam-se 10 gotas do soluto de cloreto de platina (a 10 %). O aparecimento dum precipitado amarelo indica a presença da potassa.

Mais rápido é o processo de Carnot, e mais sensível.

Trituram-se num almofariz 2 gr. de substância, juntam-se-lhe 10 cc. de água e filtra-se. A 4 cc. d'este líquido junta-se 5 cc. duma solução de hipossulfito de sódio (a 10 %), 1 cc. de soluto de bismuto, e um volume de alcool a 95° C. duplo do volume obtido pela mistura dos reagentes. Agita-se; no fim de pouco tempo forma-se um precipitado amarelo-canário (sulfotionato duplo de potássio e de bismuto) característico da presença da potassa.

O soluto de bismuto prepara-se dissolvendo, a quente, 100 gr. de subnitrato de bismuto na quantidade necessária de ácido clorídrico, e perfazendo o volume de 1 litro com alcool a 92° C.

17. *Pesquisa da magnésia.* — Dissolvem-se 2 gr. de substância em 10 cc. de ácido nítrico diluído; dilui-se o líquido com água destilada, filtra-se e juntam-se 10 cc. de soluto de cloreto de amónio (a 10 %) e amónia; precipita-se a cal pelo oxalato de amónio, ferve-se rapidamente e filtra-se; no filtrado frio precipita-se a magnésia com alguns centímetros cúbicos de soluto de fosfato de sódio, em presença dum excesso de amónia.

18. *Pesquisa dos sulfocianetos.* — No sulfato de amónio é conveniente investigar a existência dos sulfocianetos. Para isso dissolvem-se 5 gr. de substância em 20 cc. de água, filtra-se, e no filtrado deitam-se algumas gotas de cloreto férrico; a presença de sulfocianetos será denunciada pelo aparecimento da cor sangüínea, tanto mais carregada quanto maior fôr a quantidade dos sulfocianetos.

19. *Pesquisa do perclorato de potássio no nitrato de sódio.* — Como o perclorato de potássio acima de 1 % é prejudicial às plantas, convém pesquisar a sua presença no nitrato de sódio do comércio. A investigação microscópica do perclorato permite rapidamente descobrir a presença até 0,2 % de perclorato (Breukeleveen).

Dissolvem-se 10 gr. de nitrato em 10 cc. de água quente, juntam-se-lhe 50 cc. de alcool a 95° C., aquece-se até o começo de ebulição, deixa-se arrefecer durante uma hora; decanta-se o soluto alcoólico, evapora-se a banho-maria, dissolve-se o residuo na menor quantidade de água que fôr possível, coloca-se uma gota numa lamela de vidro e junta-se-lhe uma gota dum soluto concentrado de cloreto de rubídio. No fim dalgum tempo formam-se cristais de perclorato de rubídio, que se examinam ao microscópio, e que, tratados por uma gota de permanganato de potássio diluído, adquirem a cor vermelho-violácea.

Também se pode pesquisar o perclorato de potássio do modo seguinte: dissolvem-se 10 gr. de nitrato de sódio em 50 cc. de água quente; precipita-se o cloro por meio dum soluto de nitrato de prata; filtra-se; concentra-se o filtrado à secura a banho de areia, mistura-se o residuo com 5 gr. de cal pura, e calcina-se ao rubro mo-

derado durante vinte minutos; deixa-se arrefecer, trata-se pela água, filtra-se; se houver percloratos, o filtrado, tratado pelo soluto de nitrato de prata, dá precipitado branco caseoso de cloreto de prata.

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

Substâncias que contenham sulfato de cálcio devem ficar, pelo menos, 3 horas na estufa (superfosfatos). — Se os adubos contiverem substâncias voláteis, como o carbonato de amónio, determinam-se estas substâncias separadamente e descontam-se da perda do peso total.

Doseamento do azoto

A) Reagentes

21. Os reagentes usados são: o soluto normal de ácido sulfúrico (49 gr. de SO_4H_2 em 1 litro); e o soluto normal de soda cáustica (40 gr. de NaOH em 1 litro). Algumas vezes empregam-se os solutos decinormais.

Todos os balões, matrâses, pipetas e buretas devem ter a marca de garantia para afilamento destes utensílios.

22. *Ácido sulfúrico normal*. — Pesam-se 60 gr. de ácido sulfúrico puro, marcando 66° B., que se juntam pouco a pouco a 500 cc. de água destilada, contidos num matrás de litro; deixa-se arrefecer até a temperatura de 15° C., e, a esta temperatura, perfaz-se, por adição de água, o volume de 1 litro.

Com uma pipeta aferida tomam-se 10 cc. deste soluto, que se deitam em uma cápsula de platina, tarada; ajuntam-se-lhe 2 cc. de amónia líquida pura e concentrada a 24 %. Evapora-se a banho-maria, secando depois na estufa a 105° C. até peso constante. (Recomenda-se fazer este ensaio em duplicado).

Caso o soluto estivesse normal, 10 cc. transformados em sulfato de amónio dariam 0,66 gr.; como se empregou um excesso de ácido, se a quantidade de sulfato de amónio 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 número v de cc. de água tal que

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

Opera-se à temperatura de 15° C., conforme a graduação do balão; e faz-se o cálculo da adição proporcional de água para 500 cc. ou para aquele volume de reagente de que se dispõe.

Pode também normalizar-se o soluto do ácido sulfúrico por meio do carbonato de sódio quimicamente puro, obtido por calcinação do bicarbonato, segundo o método de Lunge¹.

23. *Soda cáustica normal*. — Pesam-se rapidamente 50 gr. de soda cáustica pura pelo alcool, em cilindros; deitam-se em um matrás de litro e ajuntam-se 800 cc. de água pura; depois de dissolvida a substância e arrefecido o líquido, perfaz-se o volume de 1 litro adicionando água destilada. Deita-se este soluto numa bureta, e deixa-se cair sobre 20 cc. de soluto normal de ácido sulfúrico, avermelhado com algumas gotas de tintura de tornesol sensível, até neutralização do soluto ácido.

Como o soluto de soda tem um excesso de alcali, é preciso empregar um volume de líquido menor do que 20 cc. para neutralizar igual volume de ácido sulfúrico normal. Para determinar a água que se deve juntar a um litro, faz-se um cálculo semelhante ao que se efectuou para normalizar o soluto de ácido sulfúrico.

É sempre bom fazer duas verificações, porque este soluto não fica exacto logo à primeira adição da água.

24. *Ácido sulfúrico decinormal*. — Medem-se 100 cc. do soluto normal do ácido sulfúrico à temperatura de 15° C.; introduzem-se em um balão de litro que se enche, até a marca, com água destilada a 15° (préviamente fervida), e misturam-se os líquidos intimamente.

25. *Soda cáustica decinormal*. — Prepara-se deitando em um balão de litro 100 cc. do soluto normal de soda cáustica, e enchendo-o até a marca com água destilada a 15° (préviamente fervida).

B) Doseamento do azoto orgânico

26. *Método de Kjeldahl e Gunning modificado*. — Pesam-se, conforme os casos, as quantidades seguintes:

	Gramas
De sangue seco, raspa de chavelhos, cianamida cálcica.	1
De coiro, lã, bagaços, guanos de peixe.	1,5
De pó de ossos	2

Introduz-se a substância em um balão de Kjeldahl, de gargalo longo; adicionam-se 20 cc. de ácido sulfúrico a 66° B., 1 gr. de mercúrio, 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 potássio 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 líquido incolor.

Depois dilui-se com água, transvasa-se para um balão de vidro ou para uma caldeira de cobre em forma de frasco de Erlenmeyer, neutraliza-se o ácido com um soluto de soda cáustica (a 30 %), juntam-se 20 gr. de sulfureto de sódio e alguns fragmentos de pedra-pomes, torna-se o meio bastante alcalino com um ligeiro excesso de soluto de soda, e destila-se o amoníaco, recolhendo-o em 20 cc. de ácido sulfúrico normal.

Antes de fazer a neutralização final dos 20 cc. de ácido sulfúrico, deixa-se arrefecer completamente o líquido, caso o amoníaco tenha sido destilado sem condensador de água.

O azoto no peso da substância analisada é:

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

em que v representa o volume dum soluto alcalino necessário para neutralizar os 20 cc. do ácido sulfúrico normal, antes da absorpção do amoníaco, e v' o que foi preciso para neutralizar outros 20 cc. do ácido, depois de terem recebido o amoníaco.

Quando se tratar de analisar a cianamida, pesam-se 0,50 a 1 gr. de substância muito bem pulverizada, lança-se em um balão de Kjeldahl, junta-se-lhe 5 cc. de ácido sulfúrico diluído ao décimo, depois 20 cc. de ácido sulfúrico concentrado, e em seguida deita-se-lhe uma gota de mercúrio (ou 1 gr. de sulfato de cobre anidro), e continua-se a operação, conforme vem descrita neste n.º 26¹.

¹ Os notáveis químicos Mohr e A. Classen, aconselham, pela sua facilidade e rigor, a preparação do licor normal ácido com o ácido oxálico puro e cristalizado, dissolvendo em um litro de água destilada, a 15°, meia molécula, ou 62,85.

¹ Quando se emprega o sulfato de cobre, não é necessário juntar o sulfureto de sódio, quando se destilar o líquido.

C) Azoto nítrico e amoniacal

Adubos compostos

27. Pesam-se 40 gr. de adubo dissolvem-se em 500 cc. de água destilada, e opera-se com 10 ou 20 cc. do líquido, conforme a riqueza do adubo.

Azoto nítrico.—Segue-se o processo de Schloesing modificado, que se pratica da maneira seguinte:

Em um balão de vidro, com a disposição que indica Schloesing¹, ou no do aparelho especial do Dr. Mastbaum, deitam-se 20 cc. de ácido clorídrico e ferve-se para expulsar o ar; depois, lançam-se no balão 40 cc. de soluto de protocloreto de ferro (contendo 200 gr. de ferro por litro e 200 cc. de ácido clorídrico). Ferve-se para expulsar algum ar, e depois sobre o tubo abdutor coloca-se um tubo graduado para gases, cheio de soluto de soda cáustica a 10 %; fecha-se em seguida com uma pinça o tubo abdutor de borracha, e imediatamente 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; lava-se o funil com ácido clorídrico e depois com água fervente. Aquece-se novamente o balão; e, quando o tubo abdutor de borracha se dilata, abre-se a pinça, para dar saída ao desprendimento do bióxido de azoto².

Esta operação de fechar e soltar a pinça do tubo abdutor é muito delicada e exige vigilância, porque ao mais pequeno descuido há absorção de líquido pelo tubo abdutor, que inutiliza a análise. O aparelho do Dr. Mastbaum é muito conveniente para estes doseamentos.

O tubo graduado transporta-se para uma proveta cheia de água fervida e fria; e no fim de quinze minutos mede-se o volume de gás, que se reduz à temperatura de 0° e à pressão de 0^m,76, aplicando a formula geral

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

Cada centímetro cúbico de bióxido de azoto, à temperatura de 0° e à pressão de 0^m,76, corresponde a 0^m,000627 de azoto dos nitratos, isto é, de *azoto nítrico*. Não havendo carbonatos no soluto nítrico, que se analisa, ou tendo-os destruído previamente, eliminando o CO², é escusado encher o tubo de medição do gás com um soluto de soda cáustica; basta água previamente fervida.

Azoto amoniacal.—Destila-se outra alíquota do soluto da substância em presença da magnésia calcinada, recolhendo o destilado no ácido sulfúrico normal (conforme a última parte do n.º 26).

D) Azoto orgânico e azoto amoniacal

Adubo de fezes (poudrette), adubos compostos

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

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

Azoto amoniacal.—Faz-se desprender o amoníaco por meio da magnésia calcinada.

E) Azoto orgânico e azoto nítrico

Adubos compostos

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

Trata-se a substância, em um balão Kjeldahl, por 30 cc. de ácido sulfofénico, 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 sulfofénico* prepara-se dissolvendo 60 a 100 gr. de ácido fénico cristalizado em 1 litro de ácido sulfúrico puro.

Pode usar-se, em vez do ácido sulfofénico, o ácido sulfosalicílico (*reagente de Böttcher*), que contém em 1 litro de ácido sulfúrico 50 gr. de ácido salicílico.

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

F) Azoto orgânico, amoniacal e nítrico

Guanos e adubos compostos

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

32. *Azoto amoniacal.*—Faz-se a destilação do adubo com a magnésia, e determina-se o amoníaco pelo modo conhecido.

33. *Azoto nítrico.*—Doseia-se pelo processo de Schloesing modificado.

34. *Azoto orgânico.*—É a diferença entre o azoto total e a soma dos azotos nítrico e amoniacal.

Quando se quiser dosear em separado o azoto orgânico, expelle-se o azoto nítrico por meio de ebulição, em presença do ácido clorídrico e de um sal ferroso, depois do que se seguirá o processo de Kjeldahl.

G) Azoto amoniacal no sulfato de amónio

35. Pesam-se 10 gr. de substância, tratam-se em um balão de litro por 500 cc. de água destilada, e agita-se por repetidas vezes para dissolver a substância; perfaz-se o volume de 1 litro com água destilada, agitando para tornar a mistura homogênea. Tomam-se 50 cc. deste líquido, que correspondem a 1 gr. de substância, e destilam-se com 5 gr. de magnésia calcinada, recolhendo o amoníaco em 25 cc. de ácido sulfúrico normal. Titula-se o excesso de ácido por um soluto de soda cáustica normal.

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

H) Azoto nítrico no nitrato de sódio

36. a) *Azoto nítrico.*—Pesam-se 65 gr. de substância, lançam-se em um balão de litro e juntam-se 500 cc. de água destilada; vascojeia-se repetidas vezes para dissolver o nitrato, perfaz-se com água o volume de 1 litro, agita-se para tornar o líquido homogêneo, filtra-se um certo volume deste líquido, se estiver turvo, e com o filtrado doseia-se o ácido nítrico pelo processo Schloesing modificado (n.º 27), operando com 5 cc. do soluto nítrico.

b) *Perclorato de potássio.*—Primeiramente doseia-se no nitrato o cloro existente como cloreto. Introduzem-se depois 5 gr. de substância em um cadinho, mistura-se com 2 gr. de cal pura, calcina-se ao rubro moderado durante vinte minutos, deixa-se arrefecer, dissolve-se em água, neutraliza-se com o ácido nítrico diluído, ferve-se, deixa-se arrefecer, e no soluto neutro, determina-se volumetricamente o cloro total.

A diferença entre o cloro nos dois doseamentos representa o cloro de perclorato, e multiplicada por 3,90 exprime o perclorato de potássio.

37. *Doseamento do azoto nítrico em um adubo composto.*—1. *Adubo rico em nitrato.*—Pesam-se 65 gr. de adubo, pisa-se em um almofariz de vidro, junta-se-

¹ Veja-se Grandeau, *Traité d'analyse des matières agricoles*, 3^a édit., Paris 1897, tomo 1, p. 37 e seguintes.

² Rebêlo da Silva, *Curso de análise e de química agrícola*, Lisboa 1901, p. 247; e *Boletim da Direcção Geral da Agricultura*, 6.º ano, 1895, n.º 1, p. 90.

-lhe alguma água, forma-se uma massa semifluida, que se deita em um balão de vidro; aquece-se ligeiramente até 60°, tendo-lhe juntado 100 cc. de água destilada, e agita-se por diferentes vezes; depois, deixa-se assentar o resíduo insolúvel do balão e decanta-se o líquido que sobrenada para um filtro colocado sobre um matrás graduado para 1 litro. Repete-se esta operação seis ou sete vezes; lava-se o filtro e perfaz-se exactamente o volume de 1 litro. Depois de preparada assim a solução, opera-se primeiro sobre 5 cc., e em seguida sobre 10, 20 ou mais centímetros cúbicos até obtermos um volume de bióxido que se aproxime de 100 cc. Calcula-se o volume real de bióxido de azoto como acima fica indicado.

2.º *Adubo pobre em nitrato*. — Prepara-se a solução dos nitratos como já sabemos; depois, deita-se-lhe cal apagada até o papel tornesol vermelho acusar a reacção alcalina, medem-se 500 cc. desta solução, evaporam-se em uma cápsula de porcelana reduzindo-se ao volume de 50 cc. Em seguida opera-se com este licor segundo os preceitos indicados para a análise dum adubo rico em nitrato.

A adição da cal tem por fim evitar que o ácido nítrico seja deslocado pelos ácidos sulfúrico ou fosfórico livres, no caso de se operar em presença dum superfosfato.

Algumas vezes os adubos contêm carbonatos solúveis, e neste caso o ácido carbónico desprende-se conjuntamente com o óxido azótico, dando em resultado cometer-se um erro. Para verificar se há carbonatos solúveis em um adubo, tratam-se 10 gr. de substância por 20 cc. de água destilada, filtra-se o líquido, acidula-se com umas gotas de ácido clorídrico; se há desprendimento de gás poderemos concluir que o adubo contém carbonatos. Neste caso, em vez de fazer a trituração no almofariz com água pura, emprega-se a água contendo 3 a 4 por cento de ácido clorídrico. Quando a efervescência cessou e o licor ainda está ácido, continuam-se as lavagens com água pura até se obter o volume de 1 litro.

Quando, porém, temos de submeter o líquido à evaporação, depois de lhe juntar cal apagada até a reacção alcalina, decomponemos os carbonatos pelo ácido acético c, em seguida, é que perfazemos com água destilada o volume de 50 cc.

Algumas substâncias fertilizadoras, como os guanos, podem conter ácido oxálico. A decomposição parcial deste ácido pode produzir ácido carbónico e óxido de carbónio que vem falsear a análise. É fácil anular esta causa de erro, juntando à substância, antes da dissolução, alguma cal, que fica insolúvel no estado de *oxalato de cálcio*. O líquido filtrado livre do ácido oxálico serve para dosear os nitratos.

Doseamento do ácido fosfórico

A) Reagentes

38. *Soluto de citrato de amónio*. — Dissolvem-se 100 gr. de ácido cítrico em 400 cc. de amónia a 24° B. ($d=0,912$), e completa-se com água o volume de 1 litro.

39. *Soluto cloro-amónio-magnésiano*. — Dissolvem-se em água 55 gr. de cloreto de magnésio e 100 gr. de cloreto de amónio, juntam-se 350 cc. de amónia, e completa-se com água o volume de 1 litro.

B) Ácido fosfórico solúvel na água (nos superfosfatos e nos adubos compostos)

40. Pesam-se 20 gr. de substância, deitam-se em um gral de vidro, juntam-se 50 cc. de água fria, agita-se, desfaz-se a matéria sem a pulverizar, e transvasa-se tudo para um balão de litro, lavando perfeitamente o gral.

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

Medem-se 50 cc. deste soluto (que representam 1 gr. de matéria), ou 25 cc. (correspondentes a 0,5 gr. de substância), se se tratar dum superfosfato concentrado; ajuntam-se 50 cc. do soluto de citrato (n.º 38) e 25 cc. do soluto cloro-amónio-magnésiano (n.º 39); 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 resíduo com água amoniacal a 50 %, seca-se, calcina-se no forno de mufla ao rubro vivo, e, se o resíduo não estiver branco, humedece-se com uma gota de ácido azótico fumante, seca-se a banho de areia fraco, tapa-se o cadinho, calcina-se de novo, e pesa-se. Para passar a anidrido fosfórico, multiplica-se por 0,64, calculando depois a percentagem.

Não havendo agitador mecânico, far-se há a filtração no fim de doze horas, pelo menos. O líquido deve ficar com um excesso de amónia.

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

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

C) Ácido fosfórico solúvel na água e no citrato de amónio alcalino (Processo Belga de Petermann)

41. *Reagente*. — *Soluto alcalino de citrato de amónio* (Petermann). — Prepara-se dissolvendo 500 gr. de ácido cítrico em 700 cc. de amónia de 20 % ($d=0,925$); deixa-se depois arrefecer, dilui-se com água até marcar a densidade de 1,09 a 15° C., ajuntam-se por litro 50 cc. de amónia a 20 %; agita-se, deixa-se repousar durante 48 horas, e filtra-se.

A densidade do reagente deve ser 1,082 a 1,083, e o seu volume total aproximadamente 1:500 cc.

42. *Doseamento*. — Para os superfosfatos com mais de 20 % de anidrido fosfórico trabalha-se com 1 gr.; com 2 a 2,5 gr., quando contiverem 10 a 20 %; com 4 gr., quando a sua percentagem fôr inferior a 10 %.

Tritura-se a substância num almofariz de vidro, primeiro a seco, depois com 25 cc. de água até se desfazer; decanta-se para um filtro e recolhe-se o filtrado em um balão de 250 cc. Repete-se três vezes a operação; depois lança-se tudo sobre o filtro, continuando a lavagem até empregar 200 cc. de água; adicionam-se algumas gotas de ácido azótico, no caso do líquido estar opalino; e perfaz-se com água o volume de 250 cc.; neste *soluto aquoso* encontra-se todo o ácido fosfórico solúvel na água.

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

Medem-se 50 cc. deste *soluto cítrico* filtrado, ajuntando-se outros 50 cc. do *soluto aquoso*; e aos 100 cc. desta mistura adicionam-se 15 cc. de ácido nítrico ($d=1,20$) Mantêm-se à ebulição durante 5 minutos (para transformar o ácido metafosfórico, quando o haja, em ácido ortofosfórico), deixa-se arrefecer, e finalmente doseia-se o ácido fosfórico pelo método citro-alcalino (n.º 40), juntando ainda 10 cc. do reagente de Petermann, depois de ter neutralizado o líquido com a amónia.

D) Ácido fosfórico nas escórias de desfosforação

43. *Reagente.* — *Soluto de ácido cítrico.* — Dissolvem-se 20 gr. de ácido cítrico em 800 cc. de água e completa-se o volume de 1 litro.

44. *Doseamento.* — Deitam-se 5 gr. de escórias em um balão de 500 cc., junta-se 5 cc. de álcool, enche-se com a solução de ácido cítrico o balão até a marca, e agita-se durante meia hora com agitador mecânico de rotação (havendo-o), fazendo 30 a 40 voltas por minuto. O soluto cítrico deve marcar 30° C. quando se introduz no balão.

Filtra-se imediatamente uma parte do soluto do balão, medem-se 50 cc., juntam-se-lhe 50 cc. do soluto cítrico (n.º 38), 25 cc. do soluto cloro-amônio-magnésiano (n.º 39); agita-se durante meia hora com o aparelho de agitação e filtra-se novamente.

Maior demora poderia determinar a precipitação de alguma sílica dissolvida.

E) Ácido fosfórico solúvel nos ácidos minerais

45. Introduzem-se 10 gr. de substância em um balão de fundo redondo, juntam-se 50 cc. de ácido nítrico e 25 cc. de ácido sulfúrico a 66° B., e submete-se tudo a temperatura da ebulição durante meia hora. Transvasa-se este líquido ácido com a substância para um balão de 500 cc., deixa-se arrefecer, completa-se com água destilada o volume até a marca e filtra-se.

Em 25 ou 50 cc. deste filtrado doseia-se o ácido fosfórico pelo processo descrito.

O processo de doseamento mais exacto é o do molibdato de amônio.

46. *Doseamento do ácido fosfórico em um adubo ou fosfato por meio do molibdato de amônio.* — A precipitação do ácido fosfórico por meio do molibdato de amônio, permite eliminar todas as substâncias que podem dificultar e causar erros do doseamento.

Pesam-se 5 gr. do adubo ou fosfato a analisar, calcinam-se até a destruição da matéria orgânica; atacam-se em um matrás com 20 cc. de água e 20 cc. de ácido azótico; ferve-se durante um quarto de hora; deixa-se arrefecer e completa-se o volume de 100 cc. com água. Quando o fosfato for rico, medem-se 10 cc. desta solução, correspondendo a 0,5 de substância; para os adubos medianamente ricos em ácido fosfórico (10 a 20 por cento), tomam-se 20 cc. do soluto, relativos a 1 gr.; para os adubos que contiverem menos de 10 por cento de ácido fosfórico, medem-se 40 cc. que correspondem a 2 gr. de fosfato.

Qualquer que seja o caso considerado, o volume eleva-se a 50 cc. com água, depois de lhe ter deitado 10 cc. de ácido azótico e 6 gr. de cristais de nitrato de amônio. O líquido lança-se em uma cápsula ou em um gobelé de 300 cc. de capacidade; junta-se-lhe 50 cc. de licor molibdíco, por cada decigrama de ácido fosfórico que supomos estar contido no soluto do fosfato e submete-se ao calor até a temperatura da ebulição; apaga-se imediatamente o lume e deixa-se arrefecer lentamente; forma-se o precipitado amarelo de fosfomolibdato de amônio, e, no líquido, que sobrenada, verifica-se em alguns centímetros, que se introduzem em um tubo de ensaio, se forma precipitado amarelo com o licor molibdíco à temperatura da ebulição. No caso afirmativo, juntam-se mais 50 cc. deste licor ao soluto, aquece-se novamente e depois do arrefecimento filtra-se. Lava-se o filtro com um soluto a 3 % de nitrato de amônio e 1 % de ácido azótico; não convém empregar mais de 50 a 100 cc. nesta lavagem, conforme o volume do precipitado. Depois, dissolve-se o precipitado amarelo, com alguns centímetros cúbicos de amônia, recolhendo o soluto em um copo de precipitar, lava-se o filtro com água amoniacal, a 30 %, devendo empregar aproxima-

damente 50 centímetros cúbicos. Neste soluto, vertem-se, a pouco e pouco, agitando constantemente, 10 cc. do licor magnésiano, e no fim de 12 horas, filtra-se, restando sobre o filtro o precipitado de fosfato de amônio-magnésiano. Depois segue-se a regra geral deste doseamento e pesa-se o pirofosfato de magnésio.

Preparação do molibdato de amônio. — 100 gr. de ácido molibdíco dissolvem-se em 400 gr. de amônia, com a densidade de 0,95, filtra-se e recebe-se o líquido, gota a gota, em 1,5 de ácido azótico de 1,20 de densidade, agitando constantemente. Guarda-se uma semana em um armário, onde a temperatura não baixe a menos de 20°, decanta-se o líquido claro para um frasco¹.

Doseamento da potassa

A) No cloreto de potássio do comércio

47. Pesam-se 10 gr. de substância, lançam-se em um balão de litro com 500 cc. de água quente, junta-se pouco a pouco um soluto quente de cloreto de bário para precipitar o ácido sulfúrico, evitando empregar um excesso do reagente; deixa-se arrefecer, perfaz-se com água o volume de 1 litro e filtra-se.

Medem-se 25 cc. do filtrado, juntam-se alguns centímetros cúbicos de soluto de carbonato de amônio até não haver precipitado, filtra-se e concentra-se o filtrado até a secura em uma pequena cápsula de porcelana, a banho de areia; elimina-se o amoníaco por calcinação, em cápsula de platina, na mufla, ao rubro sombrio. Dissolve-se o resíduo em pouca água, juntam-se 10 cc. de soluto de cloreto-platina (a 10 %), evapora-se a banho-maria quasi à secura (consistência xaroposa) e deixa-se arrefecer. Adicionam-se 25 cc. de álcool de 95° C., deixa-se repousar a mistura sob uma campânula durante 1 hora, trituram-se bem os cristais com uma vareta de vidro e decanta-se o líquido para um filtro. Repete-se a lavagem com álcool, por decantação, e por último lava-se com álcool o filtro até que o filtrado corra incolor. Enxuga-se o filtro na estufa durante 5 minutos; dissolve-se o cloroplatinato de potássio em água a ferver, recebendo o filtrado em uma cápsula tarada; evapora-se a banho-maria até a secura e acaba-se de secar na estufa a 120° até peso constante.

O peso do cloroplatinato multiplicado por 0,194 dá a quantidade de potassa K²O.

B) No sulfato de potássio e nos adubos compostos

48. Pesam-se 20 gr. de substância, tratam-se em uma cápsula de porcelana com 150 cc. de água a ferver, mistura-se muito bem tudo, decanta-se a solução para um balão de litro, repete-se a lixiviação com água quente ainda duas vezes, deixa-se arrefecer o líquido no balão e completa-se o volume de 1 litro com água. Filtra-se. Medem-se 100 cc., lançam-se em um balão de 200 cc., ferve-se, juntam-se-lhe pouco a pouco 25 cc. dum soluto de cloreto de bário (a 10 %) quente e um excesso de água de barita; deixa-se arrefecer, completa-se com água o volume de 200 cc. do balão e filtra-se.

Tira-se deste líquido filtrado para um balão de 200 cc. o volume de 100 cc.; aquece-se, trata-se pelo carbonato de amônio para precipitar o bário, completa-se o volume

¹ Quando o adubo for pobre em ácido fosfórico, o processo de análise, que se usa nos superfosfatos, não deve ser empregado; neste caso, o doseamento do ácido fosfórico deve ser feito pelo processo do molibdato de amônio.

Quando o ácido fosfórico existe em soluto cítrico, é preciso destruir previamente, pela calcinação, o ácido cítrico, e depois é que se emprega o processo do molibdato.

do balão, filtra-se; medem-se 150 ou 50 cc. e evaporam-se numa cápsula tarada; seca-se o resíduo na estufa e calcina-se ao rubro sombrio, até expelir completamente o amoníaco.

Este resíduo corresponde a 0,75 gr. ou 0,25 gr. de substância analisada; pesa-se, e por cada decigrama de resíduo juntam-se 4 cc. do soluto de cloreto de platina (a 10 %).

Completa-se a análise pelo processo já descrito.

C) Método especial de Corenwinder e Contamine para qualquer sal de potássio

49. Pesam-se 10 gr. de substância e introduzem-se em um balão de 1 litro; junta-se água destilada para dissolução e depois até perfazer o volume do litro.

Medem-se 50 cc., junta-se 1 cc. de ácido clorídrico, e evapora-se até a secura; expõem-se os sais amoniacaes ao rubro sombrio; trata-se o resíduo pela água acidulada com algumas gotas de ácido clorídrico, aquece-se, filtra-se, evapora-se até 30 cc., e trata-se por 10 cc. de soluto de cloreto de platina (a 10 %). Evapora-se até a consistência xaroposa, e exaure-se pelo alcool a 95°.

Redissolve-se em água fervente, recebe-se o soluto em um gobelé¹ com 50 cc. de formiato de sódio a 10 % ou com 20 gotas de ácido fórmico; ferve-se, aquecendo até redução completa do sal de platina; acidula-se levemente com o ácido clorídrico e filtra-se; lava-se o filtro com água levemente acidulada com ácido clorídrico, seca-se e calcina-se.

A platina $\times$ 0,4837 dá a quantidade de potassa K_2O .

4.—Adubos compostos constituídos por matéria orgânica e mineral, e guanos

50. Conforme a riqueza provável do adubo em elementos nobres, quando se quiser dosear o ácido fosfórico queima-se a substância, 5 a 2,5 gr., com 20 ou 10 gr. duma mistura, em partes iguais, de carbonato de sódio seco e uma parte de nitrato de potássio; a princípio a lume brando, e, depois, no forno de *mufla*, até ficar branco. Estas substâncias devem ser muito bem pisadas e misturadas. Depois da substância calcinada trata-se pelo ácido nítrico fraco e doseia-se o *ácido fosfórico*, pelo processo já descrito. Quando se tratar de guanos, como, em geral, são ricos em ácido fosfórico, nunca se deve trabalhar com mais de 0,5 a 1 gr. de substância.

Para o *doseamento da potassa*, calcina-se previamente a substância, e nas cinzas é que se determina esta matéria.

O azoto orgânico determina-se pelo método de Kjeldahl; (n.º 26); o *azoto total* doseia-se segundo o n.º 29, a diferença entre as quantidades dêste e do outro azoto dá o azoto nítrico e amoniacal, que é sempre pouco nos adubos compostos. Nos guanos naturais é que há algum azoto amoniacal.

5.—Limite de tolerância na percentagem dos elementos nobres nos adubos

Adubos fosfatados

Com mais de 20 % de anidrido fosfórico P_2O_5	0,6 %
Desde 10 a 20 % de anidrido fosfórico P_2O_5	0,3 %
Com menos de 10 % de anidrido fosfórico P_2O_5	0,2 %

Adubos potássicos

Os mesmos limites que os adoptados para os adubos fosfatados, referidos a K_2O .

Adubos azotados

Com mais de 10 % de azoto.	0,4 %
Entre 5 e 10 % de azoto.	0,3 %
Menos de 5 % de azoto.	0,2 %

Adubos calcáreos

Com mais de 24 % de cal CaO	2 %
Com menos de 24 % de cal CaO	1 %

II.—Correctivos e fungicidas

(Preparados cúpricos e de enxofre)

A) Sulfato de cobre

51. *Doseamento do cobre*.—Introduzem-se 10 gr. de sulfato, reduzido a pó, num balão de 500 cc.; dissolvem-se em água destilada, juntam-se 10 cc. de ácido sulfúrico e perfaz-se o volume de 500 cc. com água destilada. Medem-se 50 cc. dêste soluto e aquecem-se em um gobelé; trata-se o líquido pelo gás sulfídrico, que precipita o cobre no estado de sulfureto de cobre CuS .

O precipitado lava-se no filtro com água carregada de gás sulfídrico, seca-se e calcina-se num cadinho de Rose. Ao precipitado junta-se 1 decigrama de enxofre puro sublimado e calcina-se com um bico de Bunsen, fazendo passar uma corrente lenta de hidrogénio através do cadinho durante o tempo da calcinação (30 minutos); deixa-se arrefecer também sob a mesma corrente. Por último pesa-se o precipitado, constituído por sulfureto cuproso Cu_2S . Multiplicando pelo factor 3,14 o peso do sulfureto cuproso, obtêm-se a quantidade correspondente de sulfato de cobre cristalizado $SO_4Cu + 5H_2O$.

A precipitação do cobre por meio do H_2S apresenta algumas dificuldades práticas, além de que é sempre incómodo trabalhar com êste reagente. É preferível fazer a precipitação com o hiposulfito de sódio $Na_2S_2O_3$, o que tem a vantagem de dar imediatamente Cu^{2+} , mais fácil de lavar que o CuS .

A solução ácida (com HCl ou H_2SO_4 e nunca HNO_3). submete-se à temperatura da ebulição, e junta-se a pouco e pouco um soluto forte de hiposulfito, até que a adição de uma gota dêste líquido não dê um precipitado negro e sómente o enxofre branco.

Quando o líquido fôr acidulado com HCl , é preciso que fique bastante ácido, para que o $Cu^{2+}Cl_2$, que se pode formar, por redução, possa dissolver-se no líquido. Depois de cinco minutos de ebulição, quando muito, recolhe-se sobre o filtro o Cu_2S misturado com algum S , lava-se com água fervente, seca-se, e calcina-se em um cadinho de Rose, em uma corrente de hidrogénio, conforme acima vem indicado.

52. Em lugar de seguir o processo Rose, pode-se determinar o cobre pela electrolise. Neste caso, juntam-se ao soluto de sulfato de cobre, em lugar de 10 cc. de ácido sulfúrico, 10 cc. de ácido nítrico, e empregam-se 50 cc. para fazer o doseamento. A electrolise executa-se com a corrente eléctrica de 2 a 4 volts e 0,5 a 1 ampère, obtida por meio de acumuladores; poderão empregar-se também para o mesmo fim quatro elementos Meidinger.

B) Preparados cúpricos

53. Em geral estes preparados são constituídos por enxofre, hidrato de cobre, gesso ou cal, talco, contendo às vezes sulfuretos de metais alcalinos ou de cal, ferro e outras impurezas. Para determinar o valor agrícola desta substância os doseamentos a fazer são: a *humidade*, o *cobre*, o *enxofre* e a *cal*.

a) A *humidade* determina-se em 5 gr. de substância, na estufa de ar à temperatura de 95°, durante duas horas; a perda de peso representa a água higroscópica.

b) O *cobre* doseia-se, pesando 10 gr. de substância

¹ Pode empregar-se, em vez de gobelé, uma cápsula de platina; a platina precipitada fica aderente à cápsula.

que se dissolvem, a quente, em 100 cc. de ácido clorídrico, diluído, a 50 %; filtra-se por um filtro *tarado*, previamente seco a 100°, e cujo peso de cinzas seja conhecido; seca-se este filtro na estufa, a 95°, e guarda-se em um dessecador; indiquemos este filtro por S, que contém um peso conhecido de residuo. O líquido filtrado iguala-se a 500 cc.; em um matrás e em 50 cc., ou em 100 cc., conforme os casos, doseia-se o cobre como vem indicado nos n.ºs 51 e 52.

c) A *cal* determina-se em 50 cc. deste soluto, juntando-lhe 5 cc. de ácido nítrico e submetendo o líquido à ebulição; junta-se-lhe 0,5 gr. de cloreto de amónio e amónia cáustica, em pequeno excesso, ferve-se, durante dois ou três minutos, deixa-se arrefecer e filtra-se; o soluto concentra-se para eliminar a maior parte da amónia; torna-se o meio ácido, com o ácido acético, dilui-se e no soluto precipita-se a cal com o oxalato de amónio; filtra-se, seca-se, calcina-se ao rubro sombrio, e pesa-se a cal no estado de carbonato de cálcio.

d) O *enxôfre* doseia-se duma maneira aproximada e simples, pesando o filtro S que, descontando a tara, dá o seu precipitado, constituído pelo enxôfre e impurezas insolúveis no ácido clorídrico; calcina-se a baixa temperatura, em cadinho tarado; conhecido o peso do filtro, facilmente se determina o peso do precipitado que contém o enxôfre e as impurezas; terminada a calcinação, a diferença de peso indica a quantidade de enxôfre que a substância continha. Deduzindo do peso da segunda pesagem o peso das cinzas do filtro e a tara do cadinho, temos as impurezas.

C) Enxôfre

54. O doseamento do enxôfre por meio do sulfureto de carbono não se aconselha, porque o produto comercial se fôr uma mistura de enxôfre finamente pulverizado, e de flor de enxôfre, o sulfureto não dissolve completamente este último enxôfre, porque a flor de enxôfre pura contém 33 % de substância insolúvel no sulfureto de carbono (Domergue), e, pelo menos, no enxôfre comercial, 12 %. O sulfureto de carbono dissolve completamente o enxôfre moído ou pulverizado.

Para avaliar a pureza dum enxôfre, determina-se: a *humidade*, o *resíduo fixo por calcinação*, e o *enxôfre*.

a) A *humidade* determina-se em 5 gr. da substância, por perda de peso, secando-a em uma estufa de ar, à temperatura de 90 a 95°.

b) A substância seca, calcinada com precaução, dá, por diferença, o *resíduo fixo*.

c) O *enxôfre* pode ser doseado aproximadamente, pelo processo acima indicado, nos preparados cúpricos.

O processo de análise de maior exactidão consiste nas seguintes operações: pesam-se 2 gr. de enxôfre, lança-se em um balão, junta-se-lhe 20 cc. duma lixívia de soda cáustica a 30 %, e 40 cc. de água; ferve-se durante 5 minutos, mantendo no balão o mesmo volume de líquido, juntando-lhe água quente, e continua-se esta operação por vinte minutos; transvasa-se o líquido para um matrás de 100 cc., enche-se com água até à marca, agita-se e filtra-se; o filtrado contém todo o enxôfre no estado de polissulfureto e de hipossulfito; medem-se 25 cc. deste soluto que se oxida em um balão de vidro, à temperatura da ebulição, por meio de cinco adições sucessivas, cada uma de 5 cc. de hipobromito de sódio preparado de fresco (2 cc. de bromo e 10 cc. de lixívia de soda a 20 % e 20 cc. de água); retira-se o balão do lume, e junta-se a pouco e pouco, agitando, ao líquido, ácido clorídrico até o aparecimento da cor vermelha, do bromo em liberdade; ferve-se o líquido novamente para concluir a oxidação; deixa-se arrefecer, transvasa-se o líquido para um matrás de 100 cc., iguala-se o volume, com água, até a marca; agita-se, medem-se 25 cc., que correspondem a 0,25 gr. de substância,

e precipita-se o ácido sulfúrico com 10 cc. do soluto de cloreto de bário a 10 %. Do peso do sulfato de bário, deduz-se, pelo cálculo do enxôfre que a substância contém. Multiplicando o peso do sulfato de bário pelo factor químico 0,1374, converte-se no enxôfre que lhe corresponde.

Do mesmo modo doseia-se o enxôfre dos sulfuretos, dos polissulfuretos, dos sulfitos e hipossulfitos.

55. *Grau de finura* (Método de Chancel). — Usa-se para a determinação o sulfurímetro 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., à 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 diâmetro interior é de 12,68 mm.

A amostra a analisar deve passar através de um crivo de malha de 1 mm.¹

Lançam-se 5 gr. do enxôfre no tubo com cerca de metade do éter necessário para o ensaio; expulsa-se completamente o ar com leves choques; enche-se com outro éter o tubo de sorte que a quantidade junta exceda de cerca de 1 c. a marca 100. Agita-se fortemente cerca de 30 segundos, e faz-se a leitura, pondo o tubo num gobelé contendo água a 17°,5. Operando a temperatura diferente, faz-se uma correcção tomando para base que o aumento de 2 graus da temperatura normal eleva de cerca de 1 grau a finura do enxôfre 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 diferença máxima de 2 graus. A média entre duas determinações concordes dá o grau de finura do enxôfre.

Para maior segurança faz-se a determinação em duplicado.

O éter deve ser anidro e isento de alcool; e o seu peso específico igual a 0,719 a 15°.

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

D) Gesso

56. Para os fins agrícolas, é suficiente dosear a quantidade de ácido sulfúrico e a percentagem total de cálcio, determinando depois, pelo cálculo, a quantidade exacta que existe de sulfato de cálcio puro. É conveniente, contudo, algumas vezes, fazer os seguintes doseamentos:

a) *Humidade*. — Pesam-se 2 gr. da substância reduzida a pó e secam-se na estufa, a 95°, até peso constante.

b) *Matéria insolúvel*. — Em todos os doseamentos da análise do gesso emprega-se a substância reduzida a um pó impalpável em um almofariz de ágata. Dissolvem-se 2 gr. da substância em um excesso de ácido clorídrico diluído, conservando a digestão até próximo do ponto de ebulição durante duas horas, mechendo o líquido, com uma vareta de vidro, por frequentes vezes e guarda-se o filtrado. A solução filtra-se e o residuo lava-se e seca-se até peso constante.

c) *Ácido sulfúrico*. — Os solutos das filtrações da determinação anterior (n.º 58), adicionados a uma certa

¹ *Chemiker-Zeitung*, t. xxxi, n.º 83, *Repertorium*, p. 220.

quantidade de água para constituírem um volume exacto de centímetros cúbicos, tornado o líquido bem homogêneo, divide-se o seu volume em duas partes iguais. Em uma destas partes do líquido, correspondente a 1 gr. da substância, junta-se carbonato de sódio até quasi a neutralização da acidez; submete-se à temperatura de ebulição em um copo de Boémia, e precipita-se o ácido sulfúrico, adicionando, ao líquido, soluto de cloreto de bário, a pouco e pouco. Filtra-se o sulfato de bário, lava-se, seca-se e pesa-se conforme a regra.

d) *Ferro e alumina*. — Na outra metade do soluto obtido no doseamento anterior e correspondendo a 1 gr. de substância, deitamos 5 cc. de ácido nítrico e ferve-se para oxidar o ferro; precipita-se o ferro e alumina com a amônia, ferve-se, filtra-se, lava-se, seca-se, calcina-se e pesa-se. Este filtrado guarda-se para o doseamento da cal.

e) *Cal*. — No filtrado da operação anterior precipita-se a cal com o oxalato de amônio, filtra-se, lava-se, seca-se e calcina-se ao rubro sombrio, pesando a substância no estado de carbonato.

f) *Água de cristalização*. — O resíduo seco a onde se determinou a humidade, submete-se na estufa à temperatura de 150° até peso constante. A perda de peso representa a água de cristalização.

g) *Carbonatos*. — Determinam-se em um calcímetro, medindo o volume de ácido carbónico e calculando o carbonato de cálcio.

Doseamentos que devem ser indicados no boletim de análise

57. Em toda a análise de *adubos químicos* devem fazer-se os seguintes doseamentos: *humidade*, e os *elementos nobres*, indicando-se qual é a sua natureza e se são soluveis na água, nos ácidos orgânicos ou nos ácidos minerais.

Nos *adubos orgânicos*, além dos doseamentos acima indicados, determina-se também a *matéria orgânica* e as cinzas.

III.—Forragens comuns para gado

Preparação das substâncias para analisar

1. As pastas alimentares, sêneas, etc., são reduzidas a farinha fina, por meio de moinho, de modo a passarem por um crivo de malha de 1 mm. de diâmetro.

Doseamento da humidade

2. Secam-se 5 gr. da substância, bem misturada, na estufa de ar à temperatura de 100° a 105°, até peso constante.

Doseamento das cinzas

3. Incineram-se a fogo brando em cápsula de platina ou de porcelana, à chama da lâmpada de Bunsen, ou de preferência na mufia, ao rubro-cereja, 5 gr. da substância, até obter cinzas brancas ou ligeiramente pardas.

As substâncias minerais estranhas que não fazem parte das cinzas fisiológicas são: areia, terra, etc., aderentes às sementes ou introduzidas pela moenda.

Doseamento da matéria albuminóide (proteína) bruta

4. 1 a 2 gr. de substância, segundo a riqueza, são tratadas conforme o método Kjeldahl, descrito no doseamento do azoto orgânico dos adubos.

$$Az \times 6,25 = \text{matéria albuminóide bruta}$$

Doseamento da matéria albuminóide pura

(Método Stutzer)

5. Ferve-se 1 gr. de substância com 100 cc. de água destilada, juntam-se 2 a 3 cc. dum soluto saturado de alúmen (a fim de obstar à formação de alcali livre pela

reacção do hidrato de cobre sobre os fosfatos alcalinos) e uma quantidade de hidrato de cobre (reagente de Stutzer) correspondendo a 0,4 gr. de óxido de cobre. Depois de arrefecer, filtra-se e lava-se o depósito com água e finalmente com alcool. Determina-se o azoto no depósito juntamente com o filtro, conforme o método Kjeldahl, sem prévia exsiccção.

$$Az \times 6,25 = \text{matéria albuminóide pura}$$

Se a substância contiver algum alcóide, elimina-se este fervendo-a a banho de areia com 100 cc. de alcool acidulado com 1 cc. de ácido acético. Deixa-se depositar em seguida, e decanta-se o alcool sobre o filtro, que deve servir para a filtração do precipitado cúprico.

6. *Preparação do reagente de Stutzer*. — Dissolvem-se 100 gr. de sulfato de cobre cristalizado em 5 litros de água, juntam-se-lhes cerca de 2,5 gr. de glicerina e soda cáustica diluída até obter reacção alcalina. Filtra-se e lava-se o precipitado por decantação, por diversas vezes, com água contendo 5 gr. de glicerina por litro, até desaparecer a reacção alcalina. O precipitado tritura-se com água glicerizada a 10 % para o transformar em massa suficientemente fluida que possa ser aspirada por meio duma pipeta; e conserva-se em frasco azul, bem rolhado, ao abrigo da luz. Por evaporação e calcinação de 10 cc. da massa cúprica determina-se a percentagem de óxido de cobre que o reagente contém.

Doseamento da matéria gorda

7. Exaurem-se 5 gr. de substância seca a 100° C. no aparelho de Soxhlet, ou noutro digestor, por meio do tetracloreto de carbono ou do éter sulfúrico. O éter sulfúrico do comércio deve ser previamente tratado pelo sódio metálico e redistilado.

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

Doseamento da celulose bruta

8. Juntam-se a 3 gr. de substância 200 cc. de ácido sulfúrico a 1,25 por cento. Ferve-se durante meia hora, mantendo constante o nível do líquido. Deixa-se depositar e decanta-se o líquido ácido. Ferve-se o depósito por duas vezes, nas mesmas condições, com 200 cc. de água. Os líquidos de decantação são reunidos num copo de experiências e agitados, e, depois de depositarem, são decantados por meio de sifão. O resíduo junta-se à massa principal da substância; e tudo é tratado, primeiro com 200 cc. de potassa cáustica a 1,25 por cento e depois, por duas vezes, com 200 cc. de água, como anteriormente foi indicado. Os líquidos de decantação são reunidos, agitados e decantados, por meio de sifão, depois de depositarem a matéria em suspensão; a matéria é junta ao resíduo contido no copo de experiências, e tudo é lavado por decantação duas ou três vezes com água a ferver, e lançado sobre um filtro tarado; lava-se com alcool quente e com éter; evapora-se, seca-se na estufa a 100° e pesa-se.

Determina-se o peso das cinzas no produto e deduz-se este peso: a diferença de peso representa a celulose bruta em 3 gr. de substância.

Doseamento das substâncias extractivas não azotadas

9. As substâncias extractivas não azotadas (açúcares e gomas, amido, corpos pécnicos, celulose sacarificável) calculam-se por diferença, subtraindo da substância a humidade, a albumina bruta, a matéria gorda, a celulose e as cinzas.

IV.—Substâncias alimentares em mistura com melaço

Doseamento da matéria albuminóide pura

10. Emprega-se o método Stutzer.

Doseamento da matéria gorda

11. Uma determinada quantidade de substância é exaurida no filtro com água fria. O resíduo isento de açúcar seca-se a 100°, e exaure-se a matéria gorda, como anteriormente fica indicado.

Doseamento do açúcar

12. Pode proceder-se de dois modos:

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

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

13. *Ensaio preliminar.* — Dissolve-se o peso normal (16,26 gr. para o polarímetro francês de Laurent; 26,048 gr. para o polarímetro alemão de Soleil-Ventzke-Scheibler) em 200 cc. de água. A 30 cc. de soluto clarificado pelo subacetato de chumbo (correspondendo a 2,439 gr. de substância para o polarímetro francês, ou a 3,9072 gr. de substância para o polarímetro alemão) junta-se carbonato de sódio (para eliminar o excesso de

subacetato de chumbo), filtra-se e trata-se no primeiro caso com 10 e no segundo com 20 cc. de reagente de Fehling, à temperatura de ebulição. Se este reagente cúprico não ficar reduzido por completo, é porque existe menos de 2 por cento de açúcar invertido.

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

Clarifica-se o líquido com 10 cc. de sub-acetato de chumbo e um pouco de hidrato de alumínio, perfaz-se o volume e filtra-se. A polarização efectua-se num tubo de 40 c.

15. *Determinação do açúcar total por pesagem do cobre reduzido.* — Exaurem-se 20 gr. da substância num filtro com água morna (a 50° C.) para um balão de 250 cc. Clarifica-se o líquido com subacetato de chumbo, completa-se o volume e filtra-se.

Em 100 cc. do filtrado elimina-se o excesso do sub-acetato de chumbo pelo carbonato de sódio e perfaz-se com água o volume de 200 cc. Neutralizam-se 100 cc. do filtrado com ácido clorídrico, e aquecem-se num balão de 200 cc. com 30 cc. de ácido clorídrico decinormal $N/10$ num banho-maria a ferver durante meia hora. Depois de arrefecido, neutraliza-se o líquido com 30 cc. de soda cáustica decinormal $N/10$ e perfaz-se o volume de 200 cc.

Sobre 50 cc. deste líquido doseia-se o açúcar invertido por meio do reagente de Fehling, pesando o cobre reduzido.

O açúcar computa-se em sacarose; para o que se multiplica o peso de açúcar invertido achado por 0,95.