



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



V Anno - n.^{os} 3-4

1930



ÓRGÃO DA
Sociedade Portuguesa de Química e Física

FUNDADA EM 1905, PELOS PROFESSORES:
A. J. FERREIRA DA SILVA, ALBERTO DE AGUIAR e JOSÉ PEREIRA SALGADO

III SÉRIE—V ANO

N.ºs 3 e 4

JULHO A DEZEMBRO DE 1930

COMISSÃO DA REDACÇÃO:

Profs.: Aquiles Machado, Alberto Aguiar, Egas Pinto Basto, José Pereira Salgado,
A. A. de Sousa Pinto, D. António Forjáz, Abílio Barreiro, Álvaro Machado
Engs.-assists.: Henrique Serrano, José Joaquim Ferreira da Silva
e Dr. Freitas Veloso.

EDITOR:

Prof. JOSÉ PEREIRA SALGADO

ADMINISTRADOR:

Prof. ABÍLIO BARREIRO

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

SUMÁRIO DOS N.ºs 3 e 4

(JULHO A DEZEMBRO DE 1930)

ALBERTO FERREIRA DA SILVA (Eng.º) — Sôbre o doseamento de ácido fosfórico	69
CHARLES LEPIERRE (Prof.) — Notas de Tecnologia química	95
ANTÓNIO PEREIRA FORJAZ (Prof. Dr.) — Recherches sur les procédés Müntz	99
A. LAROZE (Dr.) — Um novo processo de esterilização das águas	102
RAIMUNDA ALVES DINIZ (Licenciada) — Ensaio da água oxigenada officinal	106
A. HERCULANO DE CARVALHO (Prof.) — Sôbre o açúcar de alfarroba	121
Actas da Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo do Pôrto)	122
Actas do Instituto de Climatologia e Hidrologia	126
Boletim Meteorológico do Observatório da Serra do Pilar	129

Sôbre o doseamento do ácido fosfórico

Notas tomadas e trabalhos efectuados durante o estágio no
«Centre de Recherches Agronomiques de Versailles», e apresentados à
Junta de Educação Nacional

POR

Alberto Ferreira da Silva

Eng. Agronomo e Prof. da Escola N. de Agricultura de Coimbra

INTRODUÇÃO

Se a importância dos adubos azotados na agricultura é muito grande, a dos adubos fosfatados não é menor e se esta última nunca chegou a ser tão evidenciada como foi a dos adubos azotados, o motivo disso foi o nunca se ter temido a falta dos adubos fosfatados, emquanto a hipótese do esgotamento dos jazigos chilenos de nitrato de sódio provocou sérias apreensões nos fins do século passado, originando a preparação de adubos azotados por métodos químicos, preparação esta que, digamos de passagem, se desenvolveu duma forma assombrosa. Realmente a existência dos fosfatos naturais, a facilidade de obtenção dos fosfatos orgânicos é suficientemente grande de modo a poder bastar a tôdas as necessidades da fabricação de adubos fosfatados, nos quais o ácido fosfórico se encontra em estado mais ou menos assimilável pelas plantas.

A importância do ácido fosfórico no desenvolvimento dos vegetais, e o papel que êle desempenha é de todos conhecido; a análise de cinzas das plantas acusa sempre a existência do ácido fosfórico e essa quantidade é sobretudo grande nos frutos: no trigo, por exemplo, as cinzas das sementes acusam cêrca de 48 % de ácido fosfórico, ou, para sermos mais verdadeiros, de anidrido fosfórico P^2O^5 ; emquanto a potassa que é o componente que se lhe segue em importância, se encontra em média na percentagem de 31. Se procurarmos as quantidades de ácido fosfórico encontradas nas cinzas das diversas plantas, vemos que elas são sempre importantes e que há sempre uma diferença muito grande entre a percentagem de anidrido fosfórico existente nas cinzas dos caules e fôlhas, e a existência nas cinzas dos frutos; se não há relação fixa entre elas

o que existe sempre é uma nítida diferença, e o ácido fosfórico predomina sempre nas cinzas dos frutos. As análises de Wolff efectuadas num grande número de plantas as mais diversas e de que reproduzimos a seguir, os resultados referentes a algumas culturas mais vulgares mostram-no bem claramente:

P²O⁵ % nas cinzas

	Trigo	Aveia	Milho	Ervilha	Fava	Tremôço
Grão . .	47,22	25,64	45,60	35,90	38,90	38,40
Palha . .	4,81	4,69	10,00	8,05	6,37	5,92

A existência de ácido fosfórico nas cinzas das plantas é conhecida desde o princípio do século passado e deve-se a Saussure que dizia em 1804: «J'ai trouvé le phosphate de chaux dans les cendres de toutes les plantes que j'ai examinées, et il n'y a aucune raison de supposer qu'elles peuvent exister sans lui.» (1). Estudada depois a sua acção no desenvolvimento vegetativo, sabe-se que o ácido fosfórico tem uma grande importância na formação das substâncias albuminoides do protoplasma o que justifica as percentagens grandes deste elemento encontradas no fruto. A este propósito diz também Russel: «Esta íntima conexão entre a divisão celular e a provisão de fosfato explica as grandes quantidades de compostos de fósforo armazenadas no grão para uso da planta nova, e também as quantidades relativamente grandes de fosfatos tirados ao solo na primeira fase da vida da planta.» (2) Para Neubauer as plantas na sua primeira fase da vida são mesmo susceptíveis de tirar todo o ácido fosfórico assimilável duma pequena quantidade de terra desde que esta possa ser penetrada pelas raízes (3).

A existência de ácido fosfórico no solo varia muito grandemente; se existem solos em que a percentagem de ácido fosfórico total é elevada, muitas vezes a parte assimilável desse elemento é muito pequena. Natural é pois que se tenha pensado em fornecer esse elemento, sob a forma de adubo aos solos pouco providos dêle. A primeira forma sob a qual êle foi incorporado foi de fosfato natural, isto é, sob a forma de fosfato tricálcico insolúvel na água, e portanto difficilmente assimilável pelas plantas.

Referindo-se aos fosfatos dizia Deherain: «Si le progrès agricole plus marqué du 18.^{me} siècle est l'introduction dans l'asso-

ment des legumineuses soutenues par l'addition du plâtre, pendant le siècle que finit il semble que l'acquisition la plus heureuse que nous ayons fait soit l'emploi regulier des engrais phosphatés» (4). Apesar nos estudos de Saussure publicados em 1804 «só dezoito ou vinte anos mais tarde por simples empirismo, espalhando no solo negro animal, foram constatados os maravilhosos efeitos dos fosfatos» (5).

Com os estudos de Liebig a respeito da acção do ácido sulfúrico sobre os ossos e a conclusão verdadeira d'êste insigne químico de que a acção do produto assim obtido tinha uma maior eficiência e era mais rápida do que quando se empregavam simplesmente os fosfatos de ossos, inicia-se a preparação dos superfosfatos a princípio obtidos pela acção do ácido sulfúrico sobre os fosfatos de ossos e depois sobre os próprios fosfatos minerais; transforma-se assim o fosfato tricálcico insolúvel na água em fosfato monocálcico que nela se dissolve e embora se dê a chamada retrogradação dos superfosfatos, o fosfato bicálcico dela resultante embora muito menos solúvel na água dissolve-se no citrato de amónio e é ainda facilmente assimilado pelas raízes das plantas. A preparação dos superfosfatos marca realmente um processo notabilíssimo da agricultura, e o seu emprêgo desenvolve-se extraordinariamente, sendo ainda hoje um dos adubos fosfatados de emprêgo mais generalizado. Mais tarde em 1879 começa o emprêgo das escórias de defosforação proveniente da indústria do aço que contém uma percentagem elevada de ácido fosfórico assimilável e de cal; o ácido fosfórico escórias apresenta-se sob a forma de fosfato tetracálcico $P^2 O^9 Ca^4$, solúvel no reagente de Wagner (solução de ácido cítrico a 1,5 %) e assimilável pelas raízes das plantas. Durante bastantes anos além do emprêgo dos fosfatos naturais, os adubos fosfatados mais vulgarmente empregados são as escórias e os superfosfatos. Mais recentemente apareceram outros adubos fosfatados, alguns dos quais, conhecidos já entre nós, e de uma maneira geral bem aceites pela agricultura. Modifica-se o tratamento dos fosfatos naturais, utilizando em vez de ácido sulfúrico o ácido clorídrico (*fosfatos precipitados*) ou o ácido fosfórico (*superfosfatos enriquecidos* ou *superfosfatos duplos*) ou enxôfre (*sulfurofosfato*). Inicia-se igualmente a preparação de adubos fosfatados, tratando a temperatura elevada os fosfatos naturais juntamente com outros compostos; aparecem então:

o *fosfato Wiborg* que se obtém fundido a apatite com carbonato de sódio e pequenas quantidades de fosfato de sódio e carbonato de cálcio; o *fosfato Wolter*, em que os fosfatos naturais são aquecidos com sulfato ácido de sódio, carbonato de cálcio, areia e carvão; o *fosfato Renânia*, que se obtém fundindo a fosforite com leucite e calcáreo. Este último, já utilizado entre nós parece ter uma acção útil sobre as plantas o que de resto deve suceder com os outros fosfatos obtidos por processos idênticos. Mais recentemente ainda aparecem os fosfatos activados e os fosfatos desagregados. Em 1928 o snr. H. Burgevin, estudou a acção de duas amostras de metafosfato de potássio industrial, uma obtida por aquecimento do fosfato monopotássico puro e depois fundida a 900° C, e a outra obtida pelo aquecimento do mesmo sal, sem fusão. A sua acção, longe de ser nociva para as plantas é comparável à do fosfato monopotássico puro e levemente superior à do superfosfato mineral (6). Vemos pois que a actividade científica e industrial no que diz respeito à preparação dos adubos fosfatados é grande.

Aproveitamos quasi todo o nosso tempo de estágio no laboratório de Versailles no estudo dos métodos de análise do ácido fosfórico nas terras e nos adubos e o que se vai ler a seguir reproduz o que me parece mais interessante de ser conhecido em Portugal. Demoramo-nos principalmente no doseamento colorimétrico do ácido fosfórico segundo Madame von Wrangell e se não podemos pela nossa parte e por enquanto, chegar a conclusões exactas sobre a sua aplicação, esperamos dentro dos nossos recursos continuar ainda com êsse estudo no nosso país. No presente trabalho deixamos de parte referências detalhadas aos métodos de análise cujas minúcias se encontram já expostas nos trabalhos publicados pela «Comissão Técnica dos métodos químico-analíticos» ou nos livros de análise química geral ou agrícola mais consultados entre nós.

Resta-nos agradecer em primeiro lugar o auxílio que nos foi prestado pela «Junta de Educação Nacional» e neste momento expressar também todo o nosso reconhecimento ao eminente Director Geral do Instituto de Investigações Agronómicas, o Dr. Eugène Roux, que querendo mostrar a amizade que durante 40 anos o ligou ao fundador desta Revista, Prof. Ferreira da Silva, nos recebeu duma maneira captivante pondo imediatamente à nossa dis-

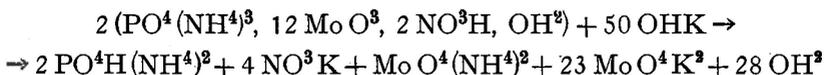
posição o laboratório de Agronomia e Biologia dos Solos, do Centro de Versailles. Da mesma forma aos engenheiros-agrónomos senhores A. Demolon, Inspector dos serviços do laboratório do Instituto de Investigações, H. Burgevin, director do laboratório de Versailles, G. Barbier, chefe de trabalhos, assim como ao engenheiro químico senhor G. Pichard, director-adjunto, os nossos agradecimentos pelo auxílio e ensinamentos que nos prestaram.

I — Métodos volumétricos

A precipitação do ácido fosfórico na forma de fosfomolibdato de amónio é já utilizada há muito tempo em análise quantitativa. Para a determinação a partir deste composto da quantidade de P^2O^5 existente é necessário que, principalmente, haja o maior cuidado na técnica da análise de modo a que se obtenha um fosfomolibdato de composição constante. Obtido este, se se quiser dosear gravimetricamente P^2O^5 , dissolve-se em água amoniacal, e precipita-se depois todo o ácido fosfórico no estado de fosfato amoníaco-magnésiano, que por calcinação se transforma em pirofosfato de magnésio; do peso de pirofosfato obtido deduz-se o peso de ácido fosfórico. Pode também obter-se a quantidade de P^2O^5 pesando directamente o fosfomolibdato de amónio e multiplicando o resultado pelo factor 0,03295 (Lorenz).

O doseamento volumétrico de P^2O^5 faz-se também a partir do fosfomolibdato de amónio, e de entre os métodos que se aplicam hoje sobresaem os de Pemberton e Lorenz-Schaeffer.

Segundo Pemberton, a solução na qual existe o ácido fosfórico contendo ácido azótico e azotato de amónio, é tratada pelo molidato de amónio a quente. Obtem-se o fosfomolibdato de amónio, contendo 1 átomo de fósforo para 12 de molibdeno. Este fosfomolibdato de amónio dissolve-se nos alcalis, segundo a equação:



Para determinar a quantidade de P^2O^5 , dissolve-se pois o precipitado num excesso de potassa de título conhecido e dosea-se o excesso por meio de um ácido de título também determinado. Pela

equação acima indicada vê-se que para dissolver 142 gr. de P^2O^5 são necessários 2805 gr. de OHK, o que permite calcular que cada centímetro cúbico de potassa decinormal empregada dissolve 0,000284 gr. de P^2O^5 .

Êste processo de precipitação exige contudo a fixação do título de potassa em ácido fosfórico por comparação com o fosfato conhecido conforme o diz o falecido professor Álvaro Basto.

O professor Rebelo da Silva referindo-se a êste método, indica a equação citada por Treadwell, a que nos referiremos em breve (8). Não nos referiremos mais detalhadamente a êste método pois que, em qualquer dos trabalhos citados se encontram descritas as técnicas a seguir.

Método Lorenz-Schaeffer

A precipitação do fosfomolibdato de amónio de fórmula $PO^4(NH^4)^3, 12MoO^3$ pode fazer-se obtendo-se êste composto com uma composição constante. Para isso é necessário segundo Lorenz satisfazer às seguintes condições: 1.º — a solução de ácido fosfórico deve ter um volume de 50 cc.; 2.º — não deve conter mais de 50 mg. de P^2O^5 ; 3.º — deve conter no estado livre 0,8 a 1,5 cc. de ácido sulfúrico concentrado de densidade 1,84; 4.º — deve conter 10 a 20 gr. de ácido azótico livre correspondendo a 25 e 50 cc. de ácido de densidade 1,2; 5.º — deve-se juntar ao volume atrás indicado de 50 cc. um igual volume de reagente molibdico sulfatado; quando porém fôr necessário empregar um menor volume de solução fosfórica deve precipitar-se da mesma forma com volume igual de solução molibdica, pois que a condição essencial para a exactidão dos resultados é que a composição do líquido antes da precipitação, referida a 50 cc. corresponda às condições indicadas; 6.º — a precipitação deve ser feita a quente.

A precipitação pelo método Lorenz pode aplicar-se às soluções de ácido fosfórico quer na água quer nos ácidos; daí o seu emprêgo ser aconselhável nas análises de terra e de adubos.

Os reagentes necessários são os seguintes:

a) *Reagente molibdico sulfatado.* — Prepara-se da maneira seguinte: Num frasco de 10 litros aferido, deitam-se 500 gr. de sulfato de amónio e depois 4500 cc. de ácido azótico de densidade 1,4 (ou 5850 cc. de ácido de densidade 1,332 como o da casa Poulenc que

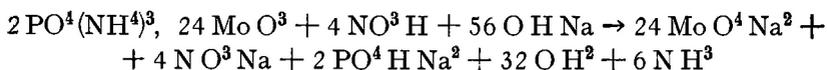
utilizamos) agitando-se com um agitador de vidro; por outro lado numa cápsula de porcelana deitam-se sobre 1500 gr. de molibdato de amónio pulverizado cerca de 4 litros de água fervente; a dissolução é rápida; deixa-se arrefecer a solução até à temperatura ambiente e deita-se esta pouco a pouco sobre a solução de sulfato de amónio agitando constantemente. Completa-se a 10 litros, agita-se para tornar a mistura homogénea e conserva-se o reagente em local escuro e fresco. É conveniente não o empregar antes de dois dias para que o ácido fosfórico que possivelmente exista nos componentes empregados precipite. Para o uso do laboratório é conveniente trasvasar parte do reagente para um frasco de vidro amarelo e rólha esmerilada.

b) *Acido azótico contendo ácido sulfúrico.* — Prepara-se deitando 30 cc. de ácido sulfúrico (d-1,84), sobre 1000 cc. de ácido azótico (d-1,2) e agitando.

Modo operatório. — Deitam-se 20 cc. da solução fosfórica obedecendo às condições que foram indicadas num copo de vidro de Boémia ou Pyrex, de 200 a 250 cc. de capacidade. Juntam-se depois 30 cc. de reagente nitro-sulfúrico de modo que o volume total é de 50 cc. Aquece-se a solução até começo de ebulição, retira-se do fogo e agita-se de maneira a que as paredes do recipiente não fiquem sobreaquecidas. Deita-se então sobre a mistura quente 50 cc. do reagente molíbdico sulfatado à temperatura ordinária tendo o cuidado de evitar que o reagente se escoe pelas paredes do recipiente. Deixa-se então em repouso e uns minutos depois, o máximo 5 minutos, e já com a precipitação começada agita-se de novo cerca de meio minuto. Cobre-se com um vidro de relógio e deixa-se em repouso. O tempo de repouso é variável dependendo da quantidade de P^2O^5 existente, e pode ir de 2 a 18 horas, devendo ser, pelo menos, de 12 horas quando houver menos de 3 mg. de P^2O^5 ; de resto no caso de adubos fosfatados e de terras não muito pobres em ácido fosfórico assimilável a precipitação é rápida, e não há inconveniente algum em deixar em qualquer caso o precipitado depositar até ao dia seguinte. Obtem-se desta forma o fosfomolibdato de amónio de composição considerada constante e a partir d'ele faz-se o doseamento de P^2O^5 ou ponderalmente seguindo ainda o método indicado de Lorenz e que já tivemos ocasião de expor noutra relação, ou volumetricamente seguindo a técnica indicada por Schaeffer,

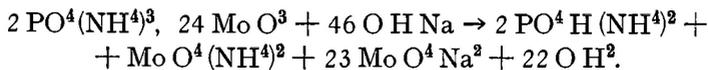
que foi a que seguimos sempre e cujos resultados são realmente muito exactos desde que se sigam rigorosamente as indicações dos autores.

O precipitado de fosfomolibdato obtido é filtrado. Separa-se primeiro o líquido que sobrenada, tendo o cuidado de não arrastar muito o precipitado; êste é lavado 3 ou 4 vezes por decantação com uma solução de sulfato de sódio a 1-1,5 %/o perfeitamente neutra; arrasta-se depois, empregando sempre o sulfato de sódio como líquido de lavagem, o precipitado para o filtro e lava-se até que o filtrado dê reacção neutra (empregamos como indicador de pH o azul de bromofenol). Desde que o filtro esteja bem colocado sobre o funil e se façam estas lavagens cuidadosamente, com um pequeno número delas atinge-se a neutralização. Toma-se depois o filtro com o precipitado e introduz-se num matraz de 200 cc., com rôlha esmerilada sendo possível e dissolve-se o fosfomolibdato em soda N/5 ou N/2,5 empregando 25 cc. de cada vez e agitando, depois de tapar o matraz para evitar a acção do anidrido carbónico do ar; se os 25 cc. são insuficientes para dissolver completamente o precipitado juntam-se novamente 25 cc. de soda e assim até que a dissolução se faça. Junta-se depois por cada 25 cc. de soda empregada 5 cc. de fenoltaleína com formol ⁽¹⁾, e determina-se logo depois o excesso de soda empregado por meio do ácido sulfúrico N/10. Segundo Schaeffer a equação que traduz esta dissolução é:



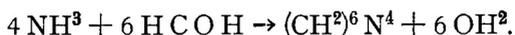
da qual se conclui que 1 molécula de P^2O^5 precisa, para se dissolver de 56 moléculas de O H Na ; cada cc. de soda N/10 dissolverá 0,2537 mg. de P^2O^5 .

Treadwell cita a equação, que segundo Blair seria: (9)



⁽¹⁾ O indicador prepara-se dissolvendo 0,666 gr. de fenoltaleína em 1000 cc. de formol (a 40 %/o em volume).

Segundo Lorenz porém há 6 moléculas de amoníaco que não intervêm na reacção, e com as 4 moléculas de ácido azótico existentes no primeiro membro da equação, são necessárias mais 10 moléculas de soda. Examinando ainda a equação Lorenz-Schaeffer, pode objectar-se que as 6 moléculas de NH^3 que nela aparecem vão falsear o resultado; não succede assim devido a empregar-se juntamente com a ftaleína de fenol o formol que actua precisamente sôbre êsse amoníaco transformando-o em hexametilenatetramina:



Se empregarmos T cc. de soda $\text{N}/5$ e forem precisos t cc. de ácido decinormal para atingir a neutralidade, a quantidade de P^2O^5 existente será $(2T-t)$ 0,2537 mg.; no caso de se ter empregado a soda $\text{N}/2,5$, a quantidade será naturalmente $(4T-t)$ 0,2537 mg.

Passamos agora a dar alguns exemplos da aplicação desta técnica em análises de terras e adubos pois que, como já dissemos, a empregamos quási sempre no decorrer do nosso estágio.

1) ANÁLISE DE TERRAS. — Para a determinação do ácido fosfórico assimilável nas terras contendo menos de 10 % de calcáreo, seguimos o método seguinte: introduzem-se 30 gr. de terra fina num frasco Stohmann de 250 cc. e juntam-se depois 150 cc. de ácido cítrico a 2 %. Agita-se durante 4 horas num agitador (20 a 30 rotações por minuto) deixa-se em repouso 16 horas e agita-se de novo durante 4 horas. Filtram-se e tomam-se 100 cc. correspondendo a 20 gr. de terra. Evapora-se a banho de areia até ao volume de 20 cc. num copo de vidro de Boémia (*bécher*) no qual se marcou com um traço a altura correspondente ao referido volume; precipita-se depois o fosfomolibdato de amónio pelo processo indicado. Empregamos a soda $\text{N}/5$ e o ácido sulfúrico sensivelmente $\text{N}/10$, fazendo-se porém sempre um ensaio a branco dêstes licores para verificar o seu título.

Na análise das terras de *Bas-Sablère*, *Haut de la piece des ponts* e *Bas de la piece des ponts* procedemos à titulação da seguinte maneira:

Ensaio a branco. — 50 cc. de soda $\text{N}/5$ são neutralizados por 96,53 cc. de ácido sulfúrico suposto $\text{N}/10$: o título exacto dêste é pois 0,1036 N.

	Soda N/5	SO ⁴ H ² cor- respondente	SO ⁴ H ² empre- gado após dis- solução	Soda neces- sária à dis- solução	P ² O ⁵ em 20 gr. mg.	P ² O ⁵ % ₀₀
B. Sablière	25 cc.	48,26	7,3 cc.	40,91 cc.	10,76	0,538
H. de la pièce	50 cc.	96,53	44,7 cc.	51,83 cc.	13,63	0,681
B. de la pièce	25 cc.	48,26	21,0 cc.	27,21 cc.	7,16	0,358

O coeficiente empregado foi corrigido para 0,26316 mg., correspondentes a cada centímetro cúbico de O H Na 0,1036 N.

Tendo-se suscitado dúvidas sobre a riqueza em ácido fosfórico assimilável da segunda terra (*Ht. de la pièce des ponts*) tivemos ocasião de repetir a análise respeitante a estas três terras. Verificados os solutos empregados, o ensaio a branco deu-nos para neutralização de 55 cc. de soda N/5, 101, 1 cc. de ácido sulfúrico; O coeficiente empregado foi 0,255, e os resultados obtidos foram os seguintes:

Bas Sablière	0,543 % ₀₀
Haut de la p. des ponts	0,728 % ₀₀
Bas de la p. des ponts	0,359 % ₀₀

A explicação da percentagem realmente elevada da terra *Haut de la pièce des ponts* em P²O⁵ assimilável, e da diferença dos resultados, é de atribuir ao facto dela ter sido adubada recentemente com escórias de defosforação, e da amostra recolhida ser proveniente dum local onde o adubo se tivesse acumulado.

Na análise da terra da *Mulasserie I*, obtidos os 100 cc. de licor citrico fizemos duas análises incidindo cada uma sobre 50 cc. (10 gr. de terra) e doseamos o ácido fosfórico, com os seguintes resultados:

	Soda N/5	Ácido sulfúrico	Soda empregada na dissolução
Ensaio a branco	25 cc.	50,4 cc.	—
1. ^a análise	25 cc.	43,2 cc.	7,2 cc.
2. ^a análise	25 cc.	43,2 cc.	7,2 cc.

O coeficiente empregado foi 0,259 e a riqueza da referida terra em ácido fosfórico assimilável é de 0,186 %₀₀.

Na análise da terra de *Septfonds* fizemos dois ensaios, um operando directamente em 20 cc. de soluto citrico (4 gr. de terra) outro

operando em 75 cc., que reduzimos por evaporação. O ácido sulfúrico empregado era 0,0996 N e o coêficiente correspondente à soda 0,0996 N é 0,2527 mg. de P^2O^5 .

Em 4 gr. de terra determinamos 0,559 mg. de P^2O^5 e em 15 gr. 2,1 mg. o que dá respectivamente para mil gramas de terra 139 mg. e 140 mg. de P^2O^5 assimilável; os resultados são portanto extremamente conformes, mas devemos dizer que quando a terra a analisar fôr muito pobre em P^2O^5 se deve sempre determinar o ácido fosfórico em 100 cc. de soluto cítrico, pois doutra forma, isto é, quando operamos sôbre quantidades muito pequenas de terra sujeitamo-nos a erros grosseiros provenientes da dificuldade de leitura de buretas e dificuldade de lavagem do precipitado. Tivemos ocasião de o verificar na amostra de terra de *Cardaillac*, pobre em ácido fosfórico e em que o êrro foi de 75 % operando sôbre 4 gr. de terra.

2) ANÁLISE DE ADUBOS. — Aplicamos êste método na análise do ácido fosfórico solúvel no reagente de Wagner, em 6 amostras de escórias de defosforação enviadas para o laboratório de Versailles. Os resultados obtidos, dos quais conservamos unicamente os relativos ao emprêgo do método de Lorenz-Schaeffer, fôram comparados com os obtidos com a aplicação do método do fosfato amoníaco-magnésiano e são também concordantes. Nas análises que fizemos, agitamos durante 2 horas 5 gr. de escórias com 500 cc. de reagente de Wagner, e determinamos a quantidade de P^2O^5 em 100 cc. de soluto (1 gr. de adubo). As riquezas nêsse elemento fertilizante eram:

Amostra n.º 1	14,30 %
» n.º 2	14,93 %
» n.º 3	16,80 %
» n.º 4	14,98 %
» n.º 5	14,72 %
» n.º 6	14,29 %

II — Métodos colorimétricos

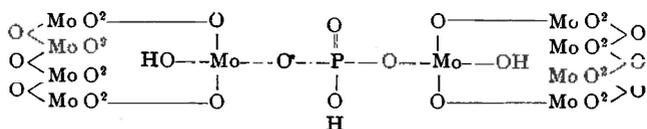
O doseamento ponderal ou volumétrico de quantidades muito pequenas de ácido fosfórico torna-se difícil e está naturalmente sujeito a muitas causas de êrro. Quando se trata de métodos ponderais as dificuldades de lavagem e a dificuldade de pesagem de

pequeníssimas quantidades de precipitado e, nos métodos volumétricos, as leituras das buretas e a determinação exacta da viragem de côr, originam erros muito elevados por vezes. Daí o emprêgo de métodos colorimétricos que permitem determinar a riqueza das soluções a estudar, comparando-as com soluções prèviamente estabelecidas e cuja concentração é determinada rigorosamente.

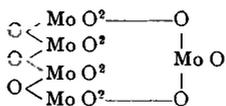
Pagnoul utilizava um método colorimétrico para a determinação de P^2O^5 assimilável baseado na coloração acastanhada que o prússiato de potássio dá numa solução de molibdato ou fosfomolibdato (10).

Hoje a determinação colorimétrica faz-se, partindo da formação de um fosfo-conjugado que se obtém quando em presença do ácido fosfórico e do reagente molíb dico se emprega como redutor o cobre metálico (Denigés), ou o clorêto estanso (M.^{me} von Wrangell), ou empregando uma solução sulfúrica de azul de molibdeno, como recentemente propôs Zinzadze.

Segundo Denigés e Verda, o complexo fosfo-molíb dico de fórmula $(Mo O^2, 4 Mo O^3), PO^4 H^3$, tem a constituição seguinte:



sendo, segundo os mesmos autores, a seguinte a constituição do azul de molibdeno:



As soluções de comparação de que nos servimos preparámo-las segundo as indicações do Dr. Dirks, com fosfato monopotássico $PO^4 H^2 K$ preparando em primeiro lugar a solução original e a partir desta as soluções de comparação. A preparação foi feita da seguinte maneira:

Solução original. — Dissolvemos 0,2724 gr. de $PO^4 H^2 K$, em 1000 cc. de água destilada e fervida: a solução contém pois 0,142 gr. de P^2O^5 por litro.

Solução de comparação n.º 1. — Tomei 1 cc. de solução original e completei a 1000 cc. com água destilada e fervida.

Solução de comparação n.º 2. — Tomei 2 cc. de solução original e completei a 1000 cc. com água destilada e fervida.

Ficamos assim com uma série de soluções numeradas de 1 a 10 e cujas concentrações são as seguintes:

Solução n.º 1.	. . .	0,142 mg. de P ² O ⁵	por litro		
» n.º 2.	. . .	0,284 mg.	» » » »		
» n.º 3.	. . .	0,426 mg.	» » » »		
» n.º 4.	. . .	0,568 mg.	» » » »		
» n.º 5.	. . .	0,710 mg.	» » » »		
» n.º 6.	. . .	0,852 mg.	» » » »		
» n.º 7.	. . .	0,994 mg.	» » » »		
» n.º 8.	. . .	1,136 mg.	» » » »		
» n.º 9.	. . .	1,278 mg.	» » » »		
» n.º 10.	. . .	1,420 mg.	» » » »		

Tratamos em especial do método de M.^{me} von Wrangell, embora tivéssemos ocasião de fazer a respeito duma terra estudada a comparação com o método Denigés.

Antes de desenvolvermos os resultados que obtivemos com o método de Wrangell parece-nos necessário indicar rapidamente os três métodos indicados, socorrendo-nos dos próprios autores.

1) MÉTODO DENIGÉS (11). — Como de passagem já dissemos o redutor que o professor Denigés emprega é o cobre metálico. O reagente deve ser preparado da maneira seguinte: cêrca de 0,30 gr. de aparas de cobre não oxidado são introduzidas num frasco de 15 gr., de rôlha esmerilada. Êste enche-se depois completamente com o reagente sulfo-molíb dico diluído a 1/4 (o reagente prepara-se deitando sôbre 50 cc. de molíb dato de amónio a 10 0/0, um igual volume de ácido sulfúrico concentrado) deixa-se em contacto durante uma hora agitando por inversão 8 a 10 vezes durante êste prazo de tempo. Feito isto decanta-se para um pequeno frasco de 15 gr. amarelo ou escuro igualmente esmerilado; o líquido que tomou uma cor ligeiramente escura, constitui o reagente procurado. Qualquer outra variação nas proporções dos produtos geradores, na duração do contacto, e sobretudo no emprêgo do calor quando da prepa-

ração dá um reagente muito menos sensível. Êste reagente deve conservar-se em frasco amarelo com rólha de vidro porque azula pouco a pouco sob a influência das radiações químicas solares embora esta coloração desapareça sempre por diluição.

Sobre a maneira como o método deve ser aplicado diz o professor Denigés: (12)

a) *Caso do ião fosfórico solúvel na água.* — Introduzem-se num frasco 5 gr. de terra preparada segundo os processos clássicos e juntam-se 50 cc. de água. Rólha-se, agita-se várias vezes durante um $\frac{1}{4}$ de hora e filtra-se. A 5 cc. do filtrado juntam-se VIII gotas de reagente molibdososo-molíb dico, e leva-se à ebulição que se mantém 12 a 15 segundos. Compara-se em seguida a côr azul obtida com a de soluções de comparação preparadas de modo identico com líquidos contendo 2 a 12 mg. de P^2O^5 por litro.

Se a côr correspondente à da solução n mg. por litro, a riqueza em P^2O^5 por quilograma de terra será de n cg. Se a coloração ultrapassa a da solução 12 diluí-se o líquido de maceração da terra; se ela não atinge a da solução 1, compara-se com uma segunda escala de soluções que vai de 0,4 mg. a 2 mg. por litro. Por fim se o líquido de maceração da terra é corado, juntam-se a 10 cc. uma gota de SO^4H^2 . A mistura é fervida num tubo e, no momento da comparação cromométrica, colocada no bloco de Walpole diante dos tubos de comparação.

b) *Caso do ião fosfórico solúvel nos ácidos.* — Para a determinação do ião fosfórico solúvel nos ácidos diluídos (minerais ou orgânicos) que é geralmente em quantidade muito maior do que o solúvel na água, devem-se fazer soluções mais diluídas. Assim quando o dissolvente escolhido é água azótica a 2 0/0, começa-se por tratar 5 gr. de terra por 50 cc. do dissolvente (ou mais se a terra fôr muito calcarea); quando cessa a efervescência filtra-se.

Quando o título inicial do líquido de dissolução não fôr maior que 2 0/0 de ácido azótico, pode-se depois de dissolução a 1/20 duma parte do filtrado fazer directamente a dosagem colorimétrica, empregando porém X gotas e não VIII do reagente. Se êste título é superior a 2 0/0, ou se se emprega a água régia (determinação de P^2O^5 total), evapora-se a sêco, depois calcina-se 1 cc. do filtrado; trata-se de novo por 10 cc. de água fervente, acidulada com uma gota de SO^4H^2 .

É assim que se opera quando o ácido cítrico fôr o agente de dissolução, devendo então a calcinação ser precedida da adição de algumas gotas de ácido azótico para favorecer a combustão completa.

Quando a terra fôr ferruginosa, mas não abandona aos dissolventes mais de 1 a 2 0/0 do seu peso em ferro, pode-se operar como precedentemente, mas elevando a XII gotas por ensaio a dose de reagente molibdososo-molíbídico.

Se o ferro (*ferricum*) fôr abundante é preciso reduzi-lo; o único meio prático que achei para isso — tendo-me falhado tôdas as outras tentativas — foi efectuar o ensaio colorimétrico final não com o reagente molíbídico reduzido mas com o que serve para o preparar (molibdato de amónio 2,5; ácido sulfúrico 25 cc.; água, q. s. para 200 cc.) fazendo intervir X gotas e efectuando a ebulição em presença de 15 a 20 cg. da aparas de cobre. O reagente molibdososo-molíbídico forma-se extemporaneamente, reduz o ferro, torna a passar ao estado molíbídico, depois de novo à forma reduzida graças ao excesso de cobre que, quando a redução do ferro (*ferricum*) a ferro (*ferrosum*) é completa, o que se conhece pelo tom azulado que aparece na mistura, fornece, se a ebulição é mantida ainda 30 segundos, a mesma coloração que se obteria com o próprio reagente molibdososo-molíbídico na ausencia do ferro. Os resultados são excelentes mesmo em presença de 50 0/0 de ferro, sobretudo se se tem o cuidado de comparar os tons obtidos com uma escala de soluções de comparação preparadas nas mesmas condições (líquido de ensaio; reagente molíbídico; cobre; 30 segundos de ebulição) e de operar bastante depressa, devido ao facto de a presença dos sais de ferro em excesso no meio, favorecer a auto-oxidação do fosfo-conjugado azul.

c) *Para os adubos*, a determinação do ião fosfórico efectuar-se-á com técnicas semelhantes, com a diferença, quando se trata de adubos fosfatados, das diluições serem maiores do que no caso das terras, atendendo às grandes percentagens de ião fosfórico.

2) MÉTODO VON WRANGELL (13). — Reproduzimos a tradução de parte do trabalho de M.^{me} von Wrangell conforme nos foi amavelmente cedida por M.^{lc} Bastide:

Modo opératório. — 90 cc. da solução de fosfato que contém cêrca de 0,01 a 0,04 mg. de P^2O^5 , são acrescentadas a 1,5 cc. duma solução molíbídica (mistura em partes iguais de SO^4H^2 concentrado, e duma solução a 10 0/0 de molibdato de amónio) e a 0,75 cc. duma solução recente de Cl^2Sn a 1 0/0 perfazendo-se depois os 100 cc. e

agitando-se. Com as soluções que contém menos de 0,01 mg. de P^2O^5 para 100 cc. emprega-se apenas metade da quantidade dos reagentes indicados.

As colorações azuis que se podem atingir até uma percentagem de 0,005 mg., são suficientes para a determinação quantitativa; com soluções de solos muito diluídos pode ir-se até 0,002, mas neste caso as determinações não são precisas. A coloração azul aparece imediatamente mas o máximo atinge-se em 5 minutos. A solução tipo contém cerca de 0,02 mg. de P^2O^5 para 10 cc., quantidade determinada gravimetricamente pelo método da mistura magnésiana ou pelo método Lorenz do fosfomolibdato.

A determinação colorimétrica faz-se com um colorímetro de imersão (casa Lautenschlager). A solução de comparação deve ter uma concentração de P^2O^5 pouco diferente da da solução a determinar, porque a proporcionalidade entre a intensidade da coloração e a concentração não existe senão num intervalo muito restrito. Se a diferença das soluções não ultrapassa 20 0/0, o que dá uma leitura de 100 a 80 na escala colorimétrica obtém-se resultados que se podem tomar com um erro de 3 a 4 0/0. Com diferenças menores entre as soluções a comparar obtém-se resultados para os quais os erros são de cerca de 2 0/0.

Se as soluções diferem mais uma da outra, as soluções concentradas dão sempre por comparação com as soluções diluídas valores demasiado pequenos e os erros que se têm por as diferenças de concentração da solução tipo e das soluções a estudar são as seguintes:

20 cc. de solução tipo contendo 0,04 mg. de P^2O^5 comparadas com:

cc. de solução	mg. de P^2O^5	Leituras		
		calculadas	achadas	erro
20	0,04	100	99-100	± 1
22	0,044	90,9	93	+ 2,3
24	0,048	85,3	86,1	+ 3,4
26	0,052	76,9	80,9	+ 2,5
28	0,056	71,4	75,3	+ 6,3
31	0,062	64,5	69,1	+ 7,1
36	0,07	57,1	63,3	+ 10,9
40	0,08	50,0	57,3	+ 14,6
50	0,1	40,0	45,3	+ 22,2
60	0,12	33,3	46,3	+ 39,0

Do que se disse resulta que o grau de acidez é na determinação tão importante como a relação do ácido fosfórico para o molibdato da solução. Como se disse o ácido molíbdico livre pode ser reduzido a azul de molibdeno pentavalente pelo Cl^3Sn , em solução alcalina ou neutra, assim como em solução fortemente ácida; mas em solução fracamente ácida (0,1 a 0,5 N) a cor azul não aparece senão em presença de P^2O^5 ; é por isso que se deve levar quasi à neutralidade a solução a estudar, afim de que a acidez seja tão semelhante quanto possível nas soluções a comparar. Nas soluções pouco ácidas a redução do complexo P.Mo faz-se mais lentamente e pode-se assim observar o aumento progressivo da intensidade de coloração.

Pela adição de 1 a 5 cc. de $\text{OH Na N}/10$, ou de CO^3Na^2 ou SO^4H^3 , em quantidades equivalentes tem-se um erro que não ultrapassa 5%. Se se eleva a adição de 10 a 50 cc. aumenta-se o erro que pode atingir 50%. Deve-se, bem entendido, evitar a presença de substâncias oxidantes pois perturbariam a redução pelo Cl^3Sn . Os sais neutros em pequenas quantidades não influem na determinação. Deve-se ter o maior cuidado neste método que é muito sensível, e pode aplicar-se a pequeníssimas quantidades de P^2O^5 (até 0,001 mg. por 100 cc.). Devem evitar-se tanto quanto possível as filtrações e em seu lugar empregar decantações após sedimentação, ou centrifugações. Os filtros ordinários não deixam passar a totalidade de P^2O^5 (ou Si O^3) para a solução; os filtros quantitativos sem lavagem originam erros, mas com lavagem podem ser melhorados: nunca se deve pois utilizar um filtro não lavado. Para ter resultados exactos em colorimetria é preciso observar estrictamente estas prescrições: limpeza extrema dos recipientes, transparência das soluções, ausência de bolhas de ar nas provetas, determinação rigorosa do zero, grande número de leituras e trabalho na câmara escura.

Uma determinação exige poucos minutos e dá resultados satisfatórios para uma classificação. Se temos à nossa disposição apenas uma pequena quantidade duma solução contendo, por exemplo, 0,02 mg. de P^2O^5 , pela gravimetria fariamos uma determinação com um erro de, pelo menos, 100%; o método colorimétrico dá-nos neste mesmo caso um erro de 2 a 5%. Se as quantidades são ainda mais pequenas, por exemplo 5 cc. duma solução que não contem mais de 0,001 mg. de P^2O^5 , ainda há possibilidade de fazer uma determinação embora já não se possa fazer uma medida colorimé-

trica ordinária. Observa-se o menisco superior no caso da solução a estudar, dum solução tipo concentrada e dum solução tipo mais fraca em pequenos tubos de ensaio; a riqueza em P^2O^5 pode determinar-se assim com uma precisão de 20 %, precisão esta suficiente em muitos casos; por exemplo, para um estudo dum solo *in loco*, quando se tem de determinar a riqueza em P^2O^5 ou quando se trata de saber se uma solução contem 2 mg., 0,2 mg. ou 0,002 mg. de P^2O^5 por litro, um êrro de 20 % é insignificante.

3) MÉTODO ZINZADZE. — Nas vespéras da nossa partida de Versailles tomamos conhecimento dêste método de que possuímos a descrição que nos foi cedida pelo próprio autor. Publicado porém em alemão (14) como não conhecemos a língua pedimos ao engenheiro agrônomo Sr. G. Barbier o resumo do método que passamos a expôr tal como será publicado na revista bibliográfica dos «Annales de la science agronomique».

«Os métodos cerulimolibdimétricos preconizados até hoje, têm o grave inconveniente de ser preciso juntar à solução fosfórica ou arsénica um excesso dum redutor. A redução nestas condições é levada tão longe, que se formam óxidos de molibdeno não corados, de forma que a coloração azul se atenua pouco a pouco, depois de ter atingido o máximo. É preciso comparar os tons azuis na ocasião em que a coloração atinge o máximo, o que representa grandes dificuldades, tanto mais que êsse máximo é atingido depois de tempos variáveis conforme a concentração em P^2O^5 . O processo preconizado pelo autor distingue-se dos precedentes, pelo facto de utilizar como reagente uma solução sulfúrica de azul de molibdeno quimicamente puro, não contendo redutor algum.

Preparação do reagente. — 50 cc. de ácido sulfúrico $d = 1.84$ puro, isento de arsénio, são aquecidos até aparecerem fumos brancos; juntam-se lhe então 3 gr. de MoO^3 puro em pó e aquece-se até dissolução. Após o arrefecimento completo, deita-se esta solução em 50 cc. de água destilada, e junta-se à mistura ainda quente 0,15 gr. de molibdeno metálico puro e em pó, aquecendo-se ainda 3 a 5 minutos. O reagente definitivo deve ter um poder redutor bem determinado. Mede-se êste poder redutor da solução obtida juntando esta, gôta a gôta a 0,2 cc. dum solução normal de MnO^4K , a qual deve ser completamente descorada por 2,5 cc. da solução molíbdica. Se o poder redutor da solução é muito pequeno, aquece-se ainda algum tempo, e assim sucessivamente; depois

deixa-se em repouso 10 a 20 minutos, e decanta-se a solução azul. Se o poder redutor é demasiado grande, dilui-se, empregando a solução sulfúrica inicial de MoO_3 .

A solução assim obtida tem a côr azul; na ausência de P^2O^5 e As^2O^5 , descora quando se dilui 5 vezes com água. Na presença destes ácidos o tom azul aparece de novo e é proporcional à quantidade de P^2O^5 entre 0,001 e 1 mg. de P^2O^5 por 100 cc.

O reagente é muito estável (3 anos pelo menos) e da mesma forma a coloração obtida em presença de P^2O^5 ou As^2O^5 (7 a 10 dias).

A determinação faz-se do modo seguinte: 1 a 10 cc. da solução a analisar, ou duma solução de comparação, que devem conter de 1 a 0,1 mg. de P^2O^5 (ou As^2O^5) são introduzidos num matraz de 100 cc.; junta-se em seguida 1,4 cc. de reagente azul de molibdeno, leva-se a 80 ou 90 cc. com água fervente e agita-se. O tom obtido atinge o seu máximo no fim de 20 a 30 minutos. Após o arrefecimento completa-se a 100 cc. e mede-se a côr. A sílica não perturba o doseamento. Quantidades equivalentes de P^2O^5 e As^2O^5 dão uma mesma intensidade de coloração.

O autor applicou êste método à análise de fosfatos, solos, substâncias orgânicas das plantas, etc.

No doseamento do fósforo mineral, nos extractos aquosos dos solos a determinação faz-se como de ordinário. Na determinação do fósforo total nos mesmos extractos, introduzem-se 10 a 30 cc. de extracto num balão de 100 cc., juntam-se 2,3 cc. de MnO^4K normal e 2 cc. de SO^4H^2 a 10 0/0, depois aquece-se durante uma hora a banho maria fervente. Destrói-se logo o excesso de MnO^4K pelo ácido oxálico normal e depois o excesso de ácido oxálico, por meio de MnO^4K N/100 até tom ligeiramente rosado. Juntam-se em seguida 2 gotas de dinitrofenol e neutralisa-se o excesso de SO^4H^2 pela soda a 10 0/0. À solução ainda quente juntam-se 1,4 cc. de reagente azul de molibdeno e continua-se como foi indicado.

Descritos assim nas suas linhas gerais os três métodos de análise baseados na formação do azul de molibdeno, dos quais tivemos ocasião de aplicar em especial o segundo, e antes de entrarmos na descrição dos trabalhos que efectuamos durante o nosso estágio, servindo-nos do método Wrangell, parece-nos útil dizer alguma coisa àcerca dos dois métodos primeiro citados.

Quando se aplica a ceruleomolibdimetria tal como o indica Wrangell dos extractos aquosos dos solos, a comparação colorimétrica deve na quási totalidade dos casos, fazer-se imediatamente após o emprêgo do redutor, pois que o tom azul obtido baixa rapidamente. «Devido ao emprêgo de um excesso de redutor, tal como diz Zinzadze? Na nossa opinião atribuímos tal facto em grande parte a possível acção da matéria orgânica, e isto porque os solutos de comparação que preparamos da maneira já indicada, mantêm o seu tom azul durante um espaço de tempo muitíssimo maior; podem conservar-se os tubos de ensaio contendo os solutos tratados pelos reagentes, durante algumas horas sem que note um abaixamento nítido da côr azul. Temos pena de não ter tido ocasião de aplicar o método de Zinzadze; o motivo de o não termos feito foi além de o termos conhecido já muito tarde, os reagentes necessários à sua aplicação não existirem no laboratório.

Quanto ao método Denigés, a sua aplicação à análise dos extractos aquosos do solo. pode naturalmente ser feita. Tem, a nosso ver, o inconveniente de necessitar para a redução do azul de molibdeno o aquecimento do líquido com o reagente no próprio tubo de ensaio, até à temperatura de ebulição; há geralmente perdas de líquido.

Quanto ao abaixamento do tom azul, também se nota, embora não tão intensamente como no método Wrangell. Todavia a diferença dos tons azuis é mais fácil determinar com êste último método.

Para a comparação dos tons azuis obtidos está indicado o uso dum colorímetro de imersão; Madame Wrangell insiste mesmo, como tivemos ocasião de ver, nêsse emprêgo. Devemos dizer que o não pudemos utilizar pelo simples motivo de o não termos à nossa disposição; de modo que a comparação foi feita utilizando tubos de ensaio de dimensões e espessura iguais com as alturas dos líquidos também as mesmas. Em todos os casos o exame foi feito sempre por mais dum observador para evitar possíveis erros.

Determinação da riqueza em P³ O⁶ dos extratos aquosos dos solos.

— Para estudar a composição da água do solo, ou antes para fazer o estudo das substâncias dissolvidas pela água do solo, Schloesing utilizou um processo realmente engenhoso servindo-se dum aparelho que imaginou e construiu, e que existe ainda hoje em estado perfeito de conservação no Conservatório de Artes e Ofícios de Paris, onde tivemos ocasião de o ver.

Schloesing deslocava a água existente numa determinada massa de terra, cêrca de 30 quilos, fazendo cair sôbre ela uma chuva artificial; a água era corada de carmim de modo que fácilmente se distinguia da água existente no solo.

Vários outros métodos de deslocamento da água do solo foram utilizados, empregando-se com líquido deslocante, o álcool, o petróleo, etc. Estes métodos de deslocamento são contudo como se compreende, muito morosos, e de difícil aplicação em geral.

Schloesing filho, estudou também o assunto e adoptou em vez do deslocamento, a agitação do solo com água. Para isso, empregava 300 gr. de terra e cêrca de 1300 cc. de água ordinária, por vezes adicionada duma pequena quantidade de calcáreo; a duração da agitação era de 10 horas e a velocidade de 2 rotações por minuto. Schloesing filho, chegou assim à conclusão de que a concentração das soluções aquosas do ácido fosfórico no solo, para uma mesma terra e na mesma época, é sensivelmente constante e independente da quantidade de água de solo. Além disso, verificou também que os resultados obtidos empregando o método de deslocamento e o método de agitação, eram pouco diferentes, o que faz naturalmente preferir êste último. O quadro que segue mostra claramente a pequena diferença entre os resultados obtidos:

Ácido fosfórico dissolvido pela água do solo (mg. por litro)

	Galande	Neauphle	Joinville	Coupvray	Foinerie	Boulogne
Deslocamento	0,10	0,83	1,02	1,04	1,16	3,08
Agitação	0,17	0,89	1,05	1,17	1,19	3,01

As terras Galande, Neauphle, Coupvray e Foinerie são terras argilo-siliciosas pouco calcáreas; a terra de Joinville é muito arenosa e calcárea; a terra de Boulogne muito calcárea e fortemente estrumada.

No estudo que fizemos em várias terras de que existiam amostras no laboratório de Versailles, o tratamento inicial foi feito da seguinte forma: 30 gr. de terra, agitadas durante 5 horas com 100 cc. de água ordinária. A velocidade do agitador era a mínima que se podia obter, cêrca de 12 rotações por minuto. Finda a agitação a terra era filtrada através dum filtro previamente lavado

com água azótica e depois com água destilada até neutralização. O ensaio foi feito em 45 cc. de filtrado ao qual se juntaram 0,75 cc. de reagente molíbdico e 0,30 cc. de cloreto estanoso a 1 0/0. A comparação era feita com as soluções de fosfato monopotássico (45 cc.) às quais se adicionavam os mesmos volumes de reagentes.

Nas primeiras determinações da concentração crítica em P^2O^5 solúvel na água, tratamos as terras pela água e por solutos Dirks feitos em água destilada. Como os resultados fossem por vezes desconcertantes, e atendendo a que sendo a agitação feita com água ordinária, a comparação deveria também ser feita com soluções de ácido fosfórico preparados com água ordinária modificamos a técnica nêsse sentido, e estudamos as terras de Sablière, Palaiseau, Vincent 2 e Villiers-Carbonnel 2, com os resultados seguintes:

a) Terra de Sablière

		Tom obtido	P^2O^5 /litro
1)	30 gr. de terra + água ordinária (1000 cc.)	sol. 1	0,142 mg.
2)	» + solução n.º 2 »	↓	↓
3)	» + » n.º 3 »		
4)	» + » n.º 5 »		
5)	» + » n.º 10 »	sol. 1,3	0,1846 mg.

Juntando pois a 30 gr. de terra, soluções contendo respectivamente 0,284, 0,426, 0,710 e 1,42 mg. de P^2O^5 e agitando, a determinação final dá-nos um aumento muito pequeno e impossível de determinar com rigor, à simples vista em 2) 3) e 4). O valor 1,3 foi determinado por aproximação.

b) Terra de Palaiseau

		Tom obtido	P^2O^5 /litro
1)	30 gr. de terra + água ordinária (1000 cc.)	sol. 4	0,568 mg.
2)	» + solução n.º 2 »	sol. 4,2	0,5964 mg.
3)	» + » n.º 3 »	sol. 4,4	0,6248 mg.
4)	» + » n.º 5 »	sol. 4,6	0,6532 mg.
5)	» + » n.º 10 »	sol. 5	0,710 mg.

Os tons 4 e 5 foram determinados com o rigor compatível com as condições da experiência; os valores 4,2, 4,4 e 4,6 foram determinados por interpolação.

c) Terra de Vincent 2

		Tom obtido	P ² O ⁵ /litro
1)	30 gr. de terra + água ordinária (1000 cc.)	sol. 2,2	0,3124 mg.
2)	» + solução n.º 3 »	sol. 2,5	0,355 mg.
3)	» + » n.º 10 »	sol. 2,8	0,3976 mg.

d) Terra Villiers-Carbonnel 2

		Tom obtido	P ² O ⁵ /litro
1)	30 gr. de terra + água ordinária (1000 cc.)	sol. 7,5	1,065 mg.
2)	» + solução n.º 15 »	sol. 8,6	1,221 mg.
3)	» + » n.º 25 »	sol. 10,5	1,491 mg.

Para esta última amostra, preparamos as soluções de comparação 15 e 25, com 2,13 e 3,53 mg. de P²O⁵ por litro, a partir, como as outras, da solução original de Dirks.

Conclui-se destes resultados que mais uma vez se confirma a asserção de Schloesing acêrca da quási constante percentagem de P²O⁵ solúvel na água dos solos, mesmo quando a êstes se juntam quantidades crescentes de anidrido fosfórico. As plantas teem sempre ao seu dispor pequeníssimas quantidades de P²O⁵ solubilizado pela água, e segundo experiências recentes, pode considerar-se como o limite da necessidade de P²O⁵ nos solos o número de comparação 8.

Com estes resultados podem determinar-se aproximadamente as concentrações críticas em P²O⁵ solúvel na água, embora para o seu valor rigoroso fôssem convenientes mais ensaios; essas concentrações são aproximadamente:

Sablère	0,142 mg. de P ² O ⁵ por litro de água		
Palaiseau	0,639 mg. »	»	»
Vincent n.º 2	0,355 mg. »	»	»
V.-Carbonnel n.º 2	1,165 mg. »	»	»

Com um maior número de determinações, e feitas as comparações cromométricas com maior rigor, pode chegar-se a determinar o coeficiente angular da curva obtida e por consequência aproximarmos muito mais da concentração exacta.

A técnica indicada por M.^{me} Wrangell para a determinação de P²O⁵ solúvel na água dos solos é muito diferente da que seguimos nos ensaios atrás citados. Os resultados obtidos diferem dos que se

têm com o tratamento de Schloesing, e nas determinações que com M.^le Bastide, da estação de Colmar, tivemos ocasião de fazer com algumas amostras de terras, obtivemos os resultados que adiante expomos.

Segundo M.^{me} Wrangell, 1 gr. de terra é agitado lentamente durante 5 horas com água destilada (1000 cc.); centrifuga-se e fazem-se 2 ensaios, cada um em 45 cc. do filtrado; designando a primeira extracção por *a* e a segunda por *b* o resultado final é expresso pela fórmula $a^2/a-b$.

Na aplicação desta técnica a 4 solos, os resultados fôram:

Terras	1. ^a ext.	2. ^a ext.	Total $a^2/a-b$	P ² O ⁵ /litro	P ² O ⁵ /kg. de terra
Domaine	sol. 13	sol. 1	5,63	0,799 mg.	36 mg.
Grugny	sol. 15	sol. 1	4,5	0,639 mg.	28,7 mg.
Sablière	sol. 38	sol. 3	18,05	2,563 mg.	115 mg.
Sableuse	sol. 3	sol. 1	4,5	0,639 mg.	28,7 mg.

Indicamos estes resultados simplesmente como exemplo da técnica Wrangell; em nossa opinião não traduzem certamente a realidade, e neste caso é que nos parece muito prejudicial o não se ter empregado o colorímetro, pois que um pequeno êrro na comparação feita à vista desarmada — e bem fácil é de se dar — conduz a êrros muito grandes com a aplicação da fórmula citada, como também a pouca estabilidade do tom azul das soluções do solo. Devemos, em especial fazer notar o resultado obtido com a terra de Sablière muito diferente da que obtivemos com a técnica Schloesing.

Comparemos estes resultados com os obtidos em experiências feitas nas terras de Boulogne e Galande, os quais transcrevemos tal como fôram fornecidos no curso de Química agrícola do Conservatório de Artes e Ofícios pelo eng.-agronomo A. Demolon.

**Utilisação pelas plantas dos fosfatos solúveis na água,
contidos nos solos (quadro n.º 73 do C. A. M.)**

Determinação de P²O⁵ solúvel na água, comparativamente nas terras tendo sido cultivadas de milho e nas mesmas terras sem cultura.

P²O⁵ dissolvido pela água em cada tratamento e referido a 1 kg. de terra sêca (tratamento em frasco, agitação)

BOULOGNE				GALANDE			
Trata- mento	Testemunha s/ cultura	Terra após cultura	Diferença	Trata- mento	Testemunha s/ cultura	Terra após cultura	Diferença
1.º	<u>34,8</u> mg.	<u>24,6</u> mg.	9,7 mg.	1.º	<u>2,77</u> mg.	<u>1,60</u> mg.	1,17 mg.
2.º	<u>24,9</u> »	<u>21,0</u> »	3,9 »	2.º	2,12 »	1,15 »	0,97 »
3.º	<u>19,4</u> »	<u>15,8</u> »	3,6 »	3.º	1,66 »	0,91 »	0,75 »
4.º	<u>16,0</u> »	<u>13,3</u> »	4,7 »	4.º	1,38 »	0,82 »	0,54 »
5.º	13,2 »	11,0 »	2,2 »	5.º } 6.º }	<u>2,32</u> »	<u>1,46</u> »	0,43 »
6.º	11,0 »	9,1 »	1,9 »	7.º	0,97 »	0,34 »	0,33 »
7.º	9,5 »	8,1 »	1,4 »	8.º	0,89 »	0,60 »	0,29 »
8.º	8,2 »	7,1 »	1,1 »	9.º } 10.º }	<u>2,22</u> »	<u>1,62</u> »	0,60 »
9.º	7,2 »	6,3 »	0,9 »	11.º	—	—	—
10.º	<u>6,5</u> »	<u>5,8</u> »	0,7 »				
11.º	— »	— »	— »				
Total	150,7	122,1	30,1		14,33	8,50	5,08

(os números sublinhados indicam os doseamentos realmente feitos; os outros foram deduzidos das curvas construídas com os primeiros)

P²O⁵ solúvel na água perdidos pelos 36 kg. de terra sôbre os quais se fez a experiência . .

	BOULOGNE		GALAND
	mg.	mg.	mg.
	28,1×36 — 1012		5,53×36 — 199
P ² O ⁵ ganho pelas plantas.	1115 mg.		451 mg.

Conclusão: as plantas fixaram (por intermédio da água do solo ou directamente pelas suas raízes, atacando compostos não dissolvidos) uma grande parte do seu fósforo, proveniente dos fosfatos do solo solúveis na água.

Transcrevemos êste quadro, para fazer notar que a quantidade de ácido fosfórico dissolvido por quilograma de terra pode variar em extremo conforme a terra tratada. Além disso a fórmula composta por Madame Wrangell e aplicada à primeira e segunda extracção das terras de Boulogne e Galande dá resultados um pouco diferentes em todos os casos; assim a aplicação da fórmula dar-

-nos-ia respectivamente para Boulogne e Galande 129,3 — 168,1 — 11,8 e 5,7^{m%}. Não é porém de estranhar tal facto visto que o tratamento da terra é diferente do proposto por Schloesing.

Terminamos com isto as ligeiras notas àcerca dos métodos colorimétricos modernos. Somos naturalmente os primeiros a reconhecer que ainda há muito a dizer sobre êles e que as dúvidas que por vezes nos surgem no que diz respeito à sua aplicação, e principalmente a dificuldade que tivemos sempre proveniente da pouca estabilidade da côr azul nos solutos de terra se devem, as primeiras a nós próprios e quanto à pouca estabilidade, se'rá possível conservando a técnica de Madame Wrangell, incontestavelmente muito elegante e cômoda, atenuá-la. Oxalá possámos pela nossa parte continuar com êste estudo applicando-o a solos portuguezes.

BIBLIOGRAFIA

- (1) DEHÉRAIN (P. P.) — Les engrais. Les ferments de la terre. Paris, 1897.
- (2) RUSSEL (E. J.) — Les conditions du sol et la croissance des plantes (trad. francesa da 4.^a ed. inglesa), pág. 93.
- (3) NEUBAUER e SCHNEIDER — «Zeitschrift für Pflanzenernahrung, Dungung, und Bodenkunde», 2 A., 1923 (citado em BARBIER — L'évaluation des besoins d'engrais des sols, in «Annales de la Science Agronomique», Maio-Junho de 1929).
- (4) e (5) DEHÉRAIN — *Op. cit.*
- (6) BURGEVIN (H.) — Essai d'un metaphosphate de potasse, in «Rapport sur le fonctionnement de l'Institut des Recherches Agronomiques», 1928.
- (7) ÁLVARO BASTO — Noções de análise quantitativa pelos métodos volumétricos — 3.^a ed. Coimbra, 1924.
- (8) REBÊLO DA SILVA (L. A.) — Curso de química agrícola. 2.^a ed. Lisboa, 1927.
- (9) TREADWELL — Manuel de chimie analytique, tomo II (Analyse quantitative) trad. de M. BOLL, 4.^a ed. francesa. Paris, 1925.
- (10) PAGNOUL (A.) — Methode pour l'analyse de la terre arable, etc. Paris, 1903.
- (11) e (12) — «Annales des falsifications et des fraudes». Março-Abril de 1928, pág. 137 e Junho de 1929, pág. 27-28.
- (13) — «Landwirtschaft. Jahrbucher» 67, 804.
- (14) — «Zeitschrift für Pflanzenernahrung, Dungung, und Bodenkunde» Teil A. XVI Band, Heft 3/4, pág. 129-184. 1930.

Notas de Tecnologia química

Comunicações do Prof. Charles Lepierre do I. S. T.

I

Corrosão de tubos e varões de ferro

I — As Companhias Reunidas do Gás e Electricidade submeteram, há tempo, ao meu exame, varões e tubos de ferro envolvidos em formigão vulgar que tinham sido colocados na Avenida da Liberdade, havia meses.

Encontravam-se profundamente corroídos, embora tivessem uma curta permanência no solo.

Preguntava-se a causa desta corrosão prejudicialíssima.

II — Procedendo à análise do formigão, verifiquei que, além dos componentes normais, o tratamento por água destilada revelava a presença de muitos cloretos, nitratos, sódio, bastante cálcio e magnésio e pequena quantidade de sulfatos. A reacção era levemente alcalina em presença da fenolftaleína.

A massa do formigão apresentava-se bastante porosa, o que deu lugar à impregnação fácil com as águas superficiais.

III — A intensa corrosão observada parece, ao meu ver, causada pela presença de muitos cloretos e nitratos alcalinos e alcalino-terrosos, existentes, como é sabido, em grande quantidade nas águas do solo e sub-solo de Llsboa.

A produção de fenómenos de electrólise, devidos a correntes parasitas, deu lugar a que os iões, cloro, Cl, e nítrico NO_3 , provocassem a rápida destruição do ferro.

O formigão não interveio directamente nestas acções; actuou apenas como suporte poroso, espécie de esponja que facilmente se deixou embeber pelas águas friáticas, muito nitratadas e cloretadas.

IV — É bom lembrar que os referidos sais, só por si, isto é, sem intervenção dos fenómenos eléctricos, não atacariam o ferro senão muito lentamente (apenas no fim de muitos meses ou anos), e não em alguns meses, como sucedeu. Por isso a acção conjugada de fenómenos eléctricos e químicos se me afigura a determinante de uma tão rápida destruição do ferro.

No último n.º da *Revue Générale des Sciences* (31 mai 1930, p. 290) encontramos um trabalho sobre corrosões electrolíticas no cimento armado, devido a Knudson, que tem relações íntimas com a minha nota. Verificou Knudson: 1.º) que o cimento húmido é 10 a 15 vezes mais condutor de electricidade do que o cimento seco; 2.º) que uma corrente-entrando por um ferro envolvido em cimento e saindo por este cimento, *oxida o ferro*. São condições semelhantes, senão idênticas as que observei e que me levaram a dar a explicação que consta da minha nota.

II

Estudo de tejos vermelhos defeituosos

O problema a resolver consistia em estabelecer a causa do aparecimento de *eflorescências* à superfície de tejos vermelhos, e a maneira de as evitar.

Recebi, para o estudo:

1 caixa, contendo areia amarela.

2 caixas, contendo barro.

1 caixa com duas garrafas de água utilizada no fabrico de tejo.

1 caixa, contendo um tejo com *eflorescências*. (N.º 1).

1 caixa, contendo tejo cozido com determinado carvão nacional. (N.º 2).

1 caixa, contendo tejo cozido com carvão inglês. (N.º 3).

Uma amostra com pó das *eflorescências*.

Fui informado que o tejo, à saída do forno, tinha uma cor vermelha bastante uniforme, aparecendo as *eflorescências* depois do tejo exposto às chuvas, em pilhas, ou nas paredes com elle construídas.

As *eflorescências* só tinham ainda aparecido no tejo cozido com carvão nacional, ignorando o fabricante se apareceram também com o carvão inglês.

I — Procedi ao exame químico das *eflorescências*, não só da amostra que me tinha sido enviada, como do produto da raspagem das *eflorescências* do tejo n.º 1.

Também estudei a solução resultante do tratamento com água destilada do fragmento do tejo n.º 2, cozido com carvão nacional.

Verifiquei assim, da maneira mais evidente, que as eflorescências eram constituídas essencialmente por sulfato de alumínio hidratado — $(\text{SO}_4)_3 \text{Al}_2 18 \text{OH}_2$ — sal com reacção ácida, sabor ácido e adstringente (o que se verifica facilmente provando um pouco das eflorescências), que cristaliza sem dificuldade em grandes lâminas monoclinicas. Este sulfato de alumínio vinha acompanhado por detritos do barro à superfície do qual aparece.

II — Examinados quimicamente a areia amarela e os barros, convenci-me que não provinham destas substâncias os fenómenos da eflorescência observados, pois tratava-se de areias ferruginosas e barros vermelhos comuns, absolutamente isentos de sais de alumínio solúveis.

III — O estudo químico da água utilizada no fabrico dos tejos levou-me às mesmas conclusões. Isto é: nenhuma influência directa tinha a água empregada no aparecimento das eflorescências.

IV — Posta de parte a idéa que se pudesse atribuir as eflorescências às matérias primas: argilas, areia, água, restava examinar a hipótese de residir o mal no combustível, isto é, no carvão usado. Na verdade, foi esta logo a idéa que surgiu no meu espírito, mas não podia deixar de examinar as outras hipóteses, embora, por várias razões, fossem elas pouco plausíveis.

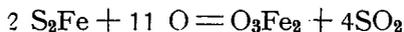
V — Sabendo que certos carvões nacionais são, infelizmente, acompanhados por pirite de ferro (S_2Fe) que causa graves transtornos em muitas indústrias (na de gás iluminante, por exemplo, como tive ocasião de verificar em Coímbra, de 1905 a 1911), sabendo também que o carvão inglês é, por via de regra, pobre de enxofre combinado, porque as análises do carvão importado em Portugal, mo têm provado, calculava já, antecipadamente, a existência duma elevada percentagem de enxofre no carvão empregado na cozedura dos tejos 1 e 2.

A lavagem do tejo n.º 3, demonstrou a ausência de sulfato de alumínio; o mesmo tejo (ou melhor, parte dêle), humedecido e exposto ao ar sêco e húmido, não apresentou eflorescências ácidas, como as que estudamos.

Pelo contrário, pulverizando um pouco dos outros tejos, certifiquei-me, como mais acima digo, da existência de sulfato de alumínio, solúvel na água.

VI — A causa do fenómeno das efflorescências residia, pois, no emprêgo de carvão com pirite. E a teoria desta acção é relativamente simples:

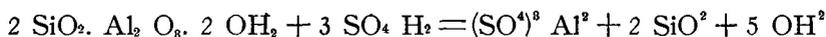
Quando o carbonó arde, no forno, arde também a pirite, exactamente como no fabrico do ácido sulfúrico:



O anidrido sulfuroso, em presença do ar, do interior do forno, e da água (água usada para fabricar o tejo, ou água de combinação das argilas), e em presença de um catalizador, como é o próprio óxido férrico, O_3Fe_2 (facto muito utilizado na indústria do ácido sulfúrico) passa ao estado do ácido sulfúrico:



Êste ácido sulfúrico, ou mesmo o anidrido SO^3 , assim formado, ataca então sem difficuldade a argila, dando sulfato de alumínio. E tanto é assim que o fabrico industrial do sulfato de alumínio ou do alúmen é baseado no ataque das argilas pelo ácido sulfúrico. De facto as argilas são silicatos de alumínio hidratados, mais ou menos puros, que não resistem à acção decomponente do ácido sulfúrico; assim, temos, por exemplo:



O sulfato de alumínio assim formado na massa dos tejos, mas principalmente à superfície dos mesmos, seria inofensivo, ou quási, se não intervisse, mais tarde a água (chuva, água para construir os muros, etc.): dissolve-se, então impregna o tejo, e depois secando a solução, apparecem as efflorescências.

VII — Conhecida agora a causa da formação das efflorescências, o remédio é fácil:

1.º Não cozer os tejos com carvão piritoso (com muito enxôfre, como vulgarmente se diz).

2.º Empregando carvões pobres de enxôfre, o accidente assinalado não se reproduzirá. Quere isto dizer que pode empregar-se qualquer carvão piritoso, logo que por lavagem, escolha ou tratamentos apropriados, tenha uma diminuta quantidade de enxôfre (apenas 2 a 3 por cento).

VIII — Receio que a presença à superfície ou no interior do barro de sulfato de alumínio venha a prejudicar, pouco a pouco, a qualidade do tejolo, podendo mesmo ameaçar a estabilidade das construções; por isso se o fabricante não quere pôr no refugio os tejolos já fabricados e que foram cozidos com o carvão piritoso, deverá metê-los em tanques com água, renovando esta uma ou duas vezes, depois de um ou dois dias de imersão. Deixar depois seca-los ao ar ou pô-los em parte quente (sobre os fornos, por exemplo). Se a operação fôr bem feita, o sulfato de alumínio dissolver-se-á nas águas, e os tejolos deixarão de apresentar efflorescências.

Observações :

I — Quando me refiro ao sulfato de alumínio, não excluo a possibilidade de se formar algum alúmen, à custa dos alcalis das águas ou das argilas: o resultado é o mesmo.

II — Em artigo recente da *Chimie et Industrie* aparecem descritos accidentes iguais aos que estudamos, sendo idêntica a causa.

Recherches sur les procédés Müntz

PAR

Dr. António Pereira Forjaz

Principe du procédé Müntz

Comme les procédés de Birkeland, Schönherr, Haber, Fauser, Claude, Casale, Kuhlmann, Ostwald, Franck, Caro, Bucher, Serpek, les procédés Müntz ont pour objet la production d'acides azotés et d'azotates; ils partent d'azotites, préparés eux-mêmes par l'intermédiaire de bactéries nitrifiantes.

Grâce aux recherches de Winogradsky sur le clostridium, et surtout grâce aux travaux de Beijerinck (1903) sur les bactéries nitrifiantes, on sait qu'il existe des espèces ayant la propriété de fixer directement l'azote atmosphérique, ce qui constitue un problème fondamental de l'industrie. Ce sont les *Bacillus radicicola*, qu'on trouve dans les nodosités des légumineuses.

Objet des présentes recherches

La contribution que nous apportons au procédé Müntz peut s'exprimer comme suit: en biochimie, dans la combinaison directe de l'azote atmosphérique, interviennent peut-être des catalyseurs minéraux qui facilitent la réaction. De quelle nature sont-ils? Il est certain que la réponse à cette question serait d'une grande importance pour l'industrie. Pour arriver à la solution de ce problème, nous avons eu recours à la spectrochimie.

Mode opératoire

Nous nous sommes servi d'un grand spectrographe de Cornu; le collimateur avec l'objectif mesurait 45 mm. de diamètre et avait une distance focale de 324 mm., la chambre photographique avec objectif de 45 mm. de diamètre, et une distance focale de 620 mm.; l'appareil comportait encore un fulgurateur de Gramont, en quartz.

Le procédé suivi a été décrit à plus d'une reprise (voir par ex. *C. R. Acad. Sc.*, t. 186, 1928, etc.). Comme spectre normal, nous nous sommes toujours servi de celui de l'alliage d'Eder (Zn + Cd + Pb), et nous avons employé la formule d'interpolation de Hartmann. Notre ami, le docteur José Pequito Rebelo, nous a fourni plusieurs échantillons de *Cytisus proliferus* var. *palmensis*, dont les racines avaient de grosses nodosités.

Nous avons broyé ces racines et nous les avons incinérées, les nodosités et les racines restant séparées. Puis nous avons traité les cendres dans des creusets de platine, par de l'acide chlorhydrique, et nous avons évaporé les solutions dans des récipients séparés. Pour éliminer le sodium, nous avons repris le résidu par de l'alcool bouillant pur, et après decantation nous l'avons fait évaporer. Nous avons repris ensuite les nouveaux résidus par de l'acide chlorhydrique additionné d'eau que nous avons immédiatement employé pour la production d'un spectre de flammes dans le fulgurateur. Le spectre d'étincelles a été produit au moyen de bouteilles de Leyde; les raies d'air étaient écartées.

Dans ces conditions, au moyen de plaques panchromatiques, exemptes de halos, qu'a préparées notre assistant Bernardino Saraiva, nous avons obtenu des spectrogrammes qui nous ont pleine-

ment satisfait. Les calculs ont été exécutés d'après la formule de Hartmann, dans laquelle on avait fait entrer les mesures prises avec le comparateur.

Nous avons comparé les spectres correspondant aux nodosités, aux racines et à l'alliage d'Eder; nous avons recherché les raies qui ne se montrent que dans les nodosités, et nous en avons déterminé les longueurs d'ondes au moyen de l'alliage d'Eder (nous avons été aidé dans ce travail par notre assistante D. Branca E. Marques Sousa Torres).

Nous nous sommes servi, pour ces expériences, de l'excellent travail du professeur Kayser, de Bonn, *Handbuch der Spektroskopie et surtout de la Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente nach Wellenlänge geordnet* (Berlin 1926), de même que de l'*Index of the principal lines of the sparkspectra of the elements*, de Pollock (Proc. Roy. Dublin Soc., (N. S.), N.º 16, Juillet 1907), de l'*Index of Spectra*, de W. Marshall Watts, en particulier de l'Appendice U, du *Memento du Chimiste* et de l'ouvrage de Stanley.

Nous avons réuni les résultats dans trois tableaux:

TABLEAU I.

Nous avons mesuré, dans le spectre de l'alliage d'Eder, les raies suivantes, qui sont comparées avec les valeurs réelles:

4058,0 — Pb	4057,8 + 0,2	2802,1 — Pb	2802,0 + 0,1
4019,0 — Pb	4019,6 — 0,6	2748,8 — Cd	2748,7 + 0,1
3740,0 — Pb	3740,0 — 0,0	2573,1 — Col	2573,0 + 0,1
3261,2 — Cd	3261,0 + 0,2	2576,5 — Pb	2476,3 + 0,1
3076,0 — Zn	3075,9 + 0,1	2329,0 — Cd	2329,3 — 0,3
2980,8 — Cd	2980,6 + 0,2	3313,0 — Cd	2312,9 + 0,1
2873,0 — Pb	2873,3 — 0,3		

TABLEAU II

Longueurs d'ondes des raies appartenant aux spectres correspondant aux nodosités des racines incinérés de *Cytisus proliferus var. palmensts*, raies qui ne coïncident pas avec celles qui correspondent aux racines incinérées du même *Cytisus*:

6708,0	4027,4	3903,1	3856,2	3383,6	3369,9
3290,0	3067,6	2961,6	2912,0	2903,0	2751,8
2567,7	2548,0	2403,9	2388,7	2375,0	2366,7
2327,7	2318,7	2288,1	2286,0		

TABLEAU III.

Identification des raies inconnues :

6708,0 — Li	6707,9	2567,7 — Mo	2568,0
4027,4 — ?		2548,0 — ?	
3903,1 — Mo	3903,0	2403,0 — Mo	2403,6
3856,2 — Fe	3858,4	2389,7 — Co	2388,9
3384,6 — Mo	3384,6	2375,0 — Ni	2375,4
3369,9 — Ni	3369,6	2366,7 — Al	2367,1
3290,0 — Pt	3290,2	2327,7 — Fe	2327,4
3057,6 — Ni	3057,7	2318,7 — Al	2319,0
2961,6 — Cu	2961,2		Ni 2313,2
2912,0 — Mo	2911,9	2288,1 — As	2288,1
2903,0 — Mo	2903,1	2288,0 — Ni	2287,1
2751,8 — Cr	2751,9		Co 2286,2

RÉSUMÉ. — Éléments caractéristiques, qui peuvent jouer le rôle de catalyseur: molybdène, nickel, cobalt (?).

Um novo processo de esterilização das águas

PELO

Dr. A. Laroze

Prof. Auxiliar da Faculdade de Farmácia

Há cerca de dois anos, o Dr. Georg Krause, de Munich, publicou um folheto com o título «Neue Wege zur Wassersterilisierung», em que descreve um novo e curiosíssimo processo, por êle estudado, destinado à esterilização das águas e que consiste, em última análise, em pôr a água em contacto com a prata dividida. Os resultados obtidos mostraram-se de tal modo satisfatórios que nos pareceu de interêsse expô-los resumidamente, nesta revista, acrescentando também o que até hoje tem aparecido quanto a investigações ou apreciações dêste novo método. Embora esta aplicação da prata constitua uma descoberta notável, não se trata, contudo, sob o ponto de vista teórico, duma novidade. Já num trabalho póstumo de Naegeli, publicado em 1893, se falava em certas propriedades que a água adquiria quando posta em contacto com determinados metais, como o mercúrio e o cobre. A acção que a

água assim tratada exercia sobre as plantas, diferia qualitativamente da que exercem os solutos dos sais desses metais. Essa acção, que hoje se sabe derivar duma certa solubilidade desses metais na água, solubilidade também reconhecida para a prata, designa-se por *oligodinâmica*. Sabe-se também quão activos são os compostos de prata como bactericidas.

Foram estas as considerações que levaram Krause a experimentar a prata metálica para a esterilização da água. Reduzida ao estado de divisão julgado mais apropriado, em lamelas muito finas, esse seu preparado especial de prata que designou por «*Katadyn*», tem, além da sua acção oligodinâmica de destruição das bactérias, muito superior à da prata em grânulos, pó, fios, lâminas ou no estado coloidal, uma grande acção catalítica. Procurando determinar a sua solubilidade, a média de vários doseamentos feitos em águas que estiveram em contacto com o «*Katadyn*» durante muitas semanas, foi de 0,015 mg. de prata por litro. Mas não é necessário chegar a esta concentração, que é já bem diminuta, para que uma água possua uma acção bactericida. Essa solução diluída de 100 vezes ainda se mostrou altamente activa e na prática não é necessário um contacto tão demorado para se obter uma esterilização completa, bastando um espaço de tempo de horas ou mesmo de minutos apenas para que a vitalidade das bactérias seja aniquilada. Um modo de aplicação que muito deve convir para a esterilização das águas de consumo é adicionar este preparado à areia de filtração dessas águas, numa percentagem de 10 0/0. Os micróbios retidos são mortos pelo contacto com a prata, para o que deve influir as suas propriedades catalíticas; e se algum escapa à destruição, por passar através desse filtro, será destruído nos reservatórios, pois que a acção oligodinâmica da prata passa à água, onde se pode conservar por largo tempo. Krause experimentou uma água a que se conferisse esta propriedade (que se designa por «*activação*»); decorridos 13 meses não havia ainda mostras de decréscimo algum da sua actividade.

Entre as numerosas experiências realizadas apontemos como mais curiosa a seguinte: Através dum filtro assim preparado e com 10 cm. de espessura fez passar lentamente 50 c. c. duma água contendo 1 milhão de bacilos coli por c. c.. O litro filtrado revelou ao exame por cultura a existência de bacilos coli apenas durante as 2

primeiras horas. Foi calculado, por exemplo, que uma água contendo 21 milhões de micróbios por c. c. fica, após o contacto com o «Katadyn», estéril ao fim de 48 horas. Com outros micróbios experimentados, como os disentéricos, tíficos, paratíficos, estafilo e estreptococos, etc., obteve idênticos resultados. Também o bacilo da tuberculose, cuja vitalidade controlou pela inoculação na cobaia, se mostrou sem virulência após a acção do Katadyn.

Estes resultados, que foram confirmados por Olszewski, por Hoch e especialmente por Degkowitz, que fez uma revisão das experiências de Krause, vem abrir, portanto, um novo campo à investigação científica e vem dar-nos a esperança de se encontrar finalmente um processo ideal para o tratamento das águas de consumo, sabido como é que a «cloragem» que é hoje quasi o único meio químico de esterilização em uso, tem, entre outros inconvenientes, o de originar, por vezes, um sabor muito desagradável de ácido fénico. As causas, assim como os meios de evitar ou de suprimir esse mau sabor, tem sido ultimamente estudados com cuidado, e é já um problema resolvido. Contudo constitue ainda um grande defeito do processo como o prova o que está acontecendo em Lisboa.

Há cerca de 4 anos, o eminente sábio Dr. Ricardo Jorge, tendo sido obrigado a explicar num diário, as razões do mau sabor da água da capital, escreveu o seguinte: «os remédios propostos lá fóra (para evitar esse sabor) são complicados e empíricos; temo-nos ocupado do seu ensaio, mas a sua aplicação acarreta dificuldades ligadas ao regime de abastecimento de Lisboa...». E até hoje, como se sabe, ainda esse mal não tem sido possível remediar.

É ainda cedo para se poder calcular até que ponto este novo processo será aplicável. Não se fez ainda nenhuma aplicação em grande para a esterilização pelo «Katadyn» de águas para abastecimento citadino. Mas Krause refere-se também ao possível emprego do seu método na esterilização de menores porções de água, para o que descreve pormenorizadamente alguns pequenos dispositivos adequáveis, especialmente filtros vários, revestidos ou misturados com a prata.

No congresso realizado em 2 de Abril do ano passado, em Ems, com a colaboração da «Arbeitsvereinigung der Zentralstelle

fuer Balneologie» (Junta Central para Balneologia), da «Arbeitsgemeinschaft fuer wissenschaftliche Heilquellenforschung» (Sociedade para o estudo científico das águas termais) assim como da Comissão da Farmacopeia, foi discutido êste novo meio de esterilização e seu possível emprêgo na conservação das águas termais e as vantagens que daí podiam resultar, ficando delineado um largo programa de ensaios em que colaboraria o autor do processo. Também para a esterilização da água destinada a balneários se prevê uma aplicação muito vantajosa do «Katadyn».

Se todas as observações feitas até agora são concordes em atribuir ao «Katadyn» efeitos seguros e certas vantagens sobre o processo da cloragem, algumas objecções tem surgido em desfavor do método. Assim Olzewsky mostrou que certas águas muito turvas são imperfeitamente esterilizadas, e, segundo Hoch, o processo não dá resultado, aplicado à conservação do leite. Há, pois, substâncias que impedem a sua acção. Contudo, as observações de Krause demonstraram que um aumento grande na concentração dos componentes habituais da água, assim como a adição de soro, glucose ou caldo de cultura, não modifica em nada a acção do «Katadyn».

Quanto ao perigo que poderia haver para a saúde pública da administração quotidiana duma certa quantidade de prata, lembra Konrich que um indivíduo, bebendo todos os dias 1 litro de água assim tratada, ingere em 70 anos 3^g,75 dêsse metal. Uma objecção mais grave ao método, e essa emitida pelo próprio autor, diz respeito ao preço elevado porque pode ficar a sua aplicação, quando se trata da esterilização de grandes porções de água. Um metro cúbico de areia, com 10 0/0 de Katadyn, pode custar de 2000 a 3000 marcos, ou seja cêrca de 10 a 15 mil escudos da nossa moeda. Contudo Krause observou que uma água «activada», confere a sua acção bactericida a uma nova porção de água que a esta se junte, o que facilita muito a aplicação prática do método. Esterilizando somente uma fracção pequena de água e misturando com a água não esterilizada, num reservatório, obtém-se, após um certo tempo de acção, uma água isenta de bactérias.

Ensaio da água oxigenada officinal

POR

Raimunda Alves Dinis

Assistente da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto

1.º — Caracteres de identidade

A água oxigenada é um líquido incolor, inodoro e de sabôr metálico, que se decompõe facilmente pelo calor em oxigénio e água.

Caracteriza-se pelas seguintes reacções:

a) Adicionando algumas partículas de bióxido de manganésio a 5 c.c. de água oxigenada, contidos num tubo de ensaio, obtém-se grande desprendimento de oxigénio, suficiente para reacender um fragmento de madeira com um ponto em ignição.

b) Introduzindo num tubo de ensaio 1 c.c. de água oxigenada, sobre o qual se faz depois actuar 1 c.c. de ácido sulfúrico diluído, 2 c.c. de éter, 1 gota de soluto de bicromato de potássio e agitando fortemente, o éter toma coloração azul pela formação de ácido percrómico.

c) Duas reacções muito sensíveis foram recentemente indicadas por Denigès e por Spiro:

A de Denigès consiste na formação duma coloração violeta muito intensa, quando a 2 cc. de soluto tartárico a 5 0/0 contendo 1 a 2 gotas dum soluto de sulfato ferroso amoniacal a 4 0/0, se adiciona uma quantidade, mesmo muito fraca, de água oxigenada e em seguida umas gotas de lixívia de soda a-fim-de tornar o meio alcalino.

A de Spiro consiste na produção duma coloração verde, quando se junta gota a gota um soluto recente de sulfato ferroso a 5 0/0, a um soluto de fenol a 1/100, contendo pequenas quantidades de água oxigenada.

2.º — Caracteres de pureza

Para dar estabilidade à água oxigenada, os fabricantes dêste produto costumam adicionar-lhe ácido sulfúrico, clorídrico, fosfórico, ou 2 a 3 0/0 de álcool. Na Inglaterra emprega-se mais frequentemente, para êste fim, a glicerina e o ácido salicílico.

O ácido sulfúrico investiga-se pelo cloreto de bário (precipitado branco insolúvel em ácido clorídrico); o ácido clorídrico pelo nitrato de prata (precipitado branco caseoso insolúvel em ácido azótico); o ácido fosfórico pelo nitromolibdato de amónio (precipitado amarelo); o ácido salicílico pelo percloreto de ferro (coloração violeta); a glicerina por aquecimento a fogo directo (desprendimento de vapores irritantes e cheiro desagradável de acroleína).

Independentemente destas impurezas, pode ainda a água oxigenada conter sílica, albumina, ferro, arsénio, etc., provenientes da água utilizada na sua preparação.

A sílica reconhece-se, após a evaporação à secura, pelo esqueleto de sílica que dá à pérola do sal de fósforo; a alumina, pelo amoníaco (precipitado gelatinoso); o ferro, pelo sulfocianato de potássio (coloração vermelha). Para pesquisar o arsénio deitam-se 100 c.c. do soluto clorídrico de ácido hipofosforoso sobre 5 c.c. de água oxigenada, contidos num tubo de ensaio e aquece-se a b. m. durante $\frac{1}{2}$ hora: não deve obter-se precipitado negro, nem turvação escura.

Limite de impurezas solúveis. — Num cristalizador de vidro evaporam-se a b. m. 50 c.c. de água oxigenada. O resíduo, seco na estufa a 100°, não deve exceder 2,5 gr. por litro.

Limite de acidez. — 50 c.c. de água oxigenada, em presença da fenolftaleína como reagente indicador, não devem gastar mais de 5 c.c. de Na OH N/10.

3.º — Doseamento

Várias substâncias decompõem a frio a água oxigenada, pondo em liberdade o oxigénio livre, sem contudo formarem combinações; outras, porém, absorvem o seu oxigénio. O bióxido de manganésio e o carvão em pó decompõem a água oxigenada, sem sofrerem modificação; alguns metais e metaloides desdobram-na, transformando-se, por oxidação, nos ácidos e óxidos correspondentes.

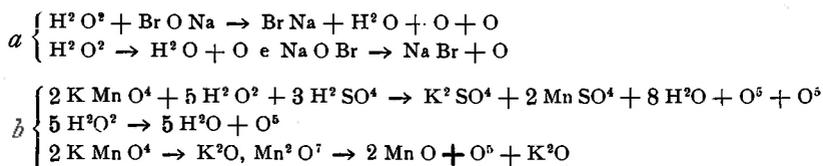
Os óxidos de prata, chumbo e mercúrio decompõem a água oxigenada, passando, por redução, ao estado metálico.

Sendo a água oxigenada um antisseptico de larga aplicação terapêutica e devendo empregar-se para os diferentes usos médicos em várias diluições, torna-se indispensável determinar o seu título, isto é, o volume de oxigénio que ela pode desprender por litro. Vários são os processos indicados para êste fim, sendo o

mais empregado o do permanganato de potássio, se bem que não seja o mais exacto, sobretudo, quando a água contiver matérias orgânicas ou outras substâncias que possam actuar sobre elle.

Os processos de doseamento da água oxigenada pelos corpos sólidos em meio ácido ou alcalino têm o inconveniente de produzir muita espuma. O bióxido de manganésio e o óxido de pulga em presença do ácido sulfúrico, põem em liberdade todo o oxigénio livre contido na água oxigenada; em meio alcalino, apenas metade dêsse oxigénio é posto em liberdade.

O soluto de permanganato de potássio acidulado por ácido sulfúrico e o do hipobromito de sódio alcalinizado pela soda, desprende 2 vezes mais oxigénio do que o que contém a água oxigenada, isto é, uma parte corresponde à água oxigenada e a outra ao reagente que sobre ella actua.



A) — PROCESSOS GASOMÉTRICOS

a) *Dosagem pelo bióxido de manganésio.* — Para determinar o título da água oxigenada por êste processo, enche-se de mercúrio o tubo inferior de um ureómetro de Ivon, que deve estar mergulhado numa tina de mercúrio, e nêle se introduz, abrindo cautelosamente a torneira, 1 c.c. de água oxigenada e 10 centigramas de bióxido de manganésio. A água oxigenada decompõe-se, desprendendo oxigénio, e, quando já não há mais desenvolvimento gasoso, determina-se o volume, nivelando o mercúrio da tina e do tubo.

Para uma solução officinal deve obter-se o volume de 10 c.c. Para uma determinação exacta é indispensável fazer a correcção de volumes, applicando a fórmula $V_0 = \frac{V_t}{1 + at} \times \frac{H - f}{760}$ na qual t indica a temperatura do mercúrio e H a pressão atmosférica a que se opera. Convém notar que são sempre inconstantes os resultados obtidos pela acção do bióxido de manganésio.

b) *Dosagem pelo hipobromito de sódio.* — Introduzem-se no ureómetro de Ivon, 1 c.c. de água oxigenada e 10 c.c. do soluto de

hipobromito de sódio. É preferível empregar o hipobromito preparado na ocasião do emprêgo, utilizando para êste fim as fórmulas seguintes, das quais se empregam, para cada doseamento, 4 c.c. do soluto *a* e 6 c.c. do soluto *b*.

$$\begin{array}{l}
 a \left\{ \begin{array}{ll} \text{Bromo} & \dots \dots \dots 5 \text{ c.c.} \\ \text{Brometo de sódio.} & \dots \dots \dots 10 \text{ gr.} \\ \text{Água distilada q. b. p.} & \dots \dots \dots 100 \text{ c.c.} \end{array} \right. \\
 \\
 b \left\{ \begin{array}{ll} \text{Soda cáustica} & \dots \dots \dots 20 \text{ gr.} \\ \text{Água destilada q. b. p.} & \dots \dots \dots 100 \text{ c.c.} \end{array} \right.
 \end{array}$$

O volume obtido depois de feita a correcção, dividido por 2, dá o título da água oxigenada. Assim, tendo-se obtido no doseamento um volume de 20 c.c., o título da água oxigenada analisada é de $\frac{20}{2} = 10$ volumes.

c) *Processo do permanganato de potássio.* — Como já vimos pela equação *b*, o permanganato de potássio decompõe a água oxigenada, pondo em liberdade um determinado volume de oxigénio, do qual apenas metade é produzido por ela. Neste doseamento deve empregar-se o calcímetro, dividindo por 2 o volume obtido, depois de feitas as respectivas correcções.

* * *

Pela reacção acima indicada (*b*), vê-se que 316 gramas de permanganato de potássio (2 moléculas) decompõem 5 moléculas de água oxigenada, desprendendo 160 gramas de oxigénio (10 átomos) do qual apenas 80 gramas, 10 equivalentes, correspondem ao oxigénio libertado pela água oxigenada.

Como o soluto normal de permanganato de potássio é o que contém por litro $\frac{2 \text{ KMnO}^4}{10} = 31,6$ e desprende o equivalente grama do oxigénio, 1000 c.c. dêste soluto correspondem a

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\text{H}^2\text{O}^2}{2} = \frac{34}{2} = 17 \text{ gramas} \\ \frac{\text{O}}{2} = \frac{11,2}{2} = 5600 \text{ c.c.} \end{array} \right.$$

$$\text{e 1 c.c.} = \frac{2 \text{ K Mn O}^4}{1000} = \frac{31,6}{1000} = 0,0316 \text{ corresponde a}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1/2 \text{ H}^2 \text{ O}^2}{1000} = \frac{17}{1000} = 0,017 \text{ gr.} \\ \frac{1/2 \text{ O}}{1000} = \frac{5600 \text{ c.c.}}{1000} = 5,6 \text{ c.c.} \end{array} \right.$$

visto que o átomo-grama do oxigénio pesa 16 gramas e ocupa 11,2 litros à temperatura de 0° e pressão de 760 mm.

O título do soluto N/10, será:

$$T = \frac{2 \text{ K Mn O}^4}{10000} = \frac{31,6}{10000} = \left\{ \begin{array}{l} 0,0017 \text{ de H}^2 \text{ O}^2 \\ 0,56 \text{ de O} \end{array} \right.$$

Prática do ensaio. — Medem-se 10 c.c. de água oxigenada a 10 volumes, que se diluem com água destilada até perfazer 100 c.c. Desta diluição medem-se 10 c.c. que se deitam num gobelet e se diluem a 200 c.c. com água destilada, adicionando-se-lhe depois 30 c.c. de ácido sulfúrico diluído a 1/4. Procedem-se ao doseamento, deitando em seguida, pouco a pouco, o soluto permangânico até aparecimento de coloração rósea persistente. Sucede muitas vezes que, após a adição das primeiras gotas do soluto de permanganato, aparece a coloração rósea persistente, que é indício da falta de ácido sulfúrico ou de água oxigenada. Isto verifica-se pela adição de mais ácido sulfúrico que deve descorar o líquido, se a reacção não estiver ainda terminada.

Exemplifiquemos, supondo que 10 c.c. de água oxigenada diluída a 1/10, correspondentes a 1 c.c. da água a analisar, gastariam 20 c.c. do soluto N/10 de K Mn O⁴. Temos:

$$10 - 100$$

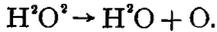
$$10 - 20 \text{ c.c. de K Mn O}^4 \text{ N/10}$$

$$\text{O } \text{‰} = 0,56 \text{ c.c.} \times 20 \times \frac{100}{10} \times \frac{100}{10} = 1120 \text{ c.c.}$$

$$\text{H}^2\text{O}^2 \text{ } \% = 0,0017 \times 20 \times \frac{100}{10} \times \frac{100}{10} = 3,4 \text{ gr. que correspon-}$$

dem a 34 : 11200 :: 3,4 : x

$$x = \frac{11200 \times 3,4}{34} = 1120 \text{ c.c.}$$



$$34 = 18 \pm 16 = 11,20 \text{ litros.}$$

O título desta água é, pois, de 11,2 volumes, visto que 100 c.c. desprendem 11,2 vezes o seu volume de oxigénio. Pode fazer-se esta determinação, evitando os cálculos, isto é, empregando um soluto do qual cada centímetro cúbico corresponde a 1 c.c. de oxigénio, visto que, operando sobre 1 c.c. da água a analisar, ou 10 c.c. duma diluição a 10 %, o número de centímetros cúbicos gastos no ensaio, indica o título da água.

Prepara-se este soluto, dissolvendo 5,659 gr. de permanganato de potássio em água destilada até perfazer um litro.



$$\frac{10}{6} = \frac{31,66}{5600 \text{ c.c.}} = \frac{x}{1000}$$

$$x = \frac{31,66 \times 1000}{5600 \text{ c.c.}} = 5,659 \text{ gr.}$$

Como o soluto de permanganato se altera com o tempo, convém fazer previamente a determinação do seu título pelo ferro.

Verificação e fixação do título do soluto de permanganato de potássio. — Dissolvem-se 0,702 gr. de ferro tão puro quanto possível (corda de viola bem decapada) em 50 c.c. de ácido sulfúrico concentrado que se dilue com água destilada fervida, utilizando para este fim um balão de capacidade de 100 c.c., ao qual se adapta uma rolha de borracha, munida de válvula de Bunzen. Introduce-se, no balão, o ferro dividido em pequenos fragmentos, a água destilada, o ácido sulfúrico e uma pitada de bicarbonato de sódio puro, para expelir, pelo desprendimento do CO², todo o ar contido no balão e rolha-se bem para impedir a entrada do ar exterior.

Aquece-se a calor brando, até completa dissolução do ferro e dilue-se depois este soluto ferroso, num balão graduado, com água destilada fervida, até perfazer 1000 c.c. Este soluto contém por litro uma quantidade de ferro no estado de protóxido que necessita de

0,1 gr. de oxigénio, correspondente a 70 c.c., para passar ao estado de sexquióxido. Antes de se proceder à dosagem do permanganato de potássio, convém tratar êste soluto ferroso por um fragmento de zinco puro, para, pela acção do hidrogénio nascente, reduzir ao estado ferroso qualquer partícula de ferro que tenha sido peroxidada, prolongando a sua acção até que uma pequena parte do soluto não dê coloração avermelhada pelo sulfocianato de potássio.

Filtra-se rapidamente êste soluto, no qual se doseia o ferro, no estado ferroso, pelo soluto de permanganato de potássio N/10, operando sobre 100 c.c.

O número de centímetros cúbicos gastos neste ensaio equivale a 10 miligramas ou 7 c.c. de oxigénio.



$$2 \times 56 \quad 2 \times 8 = 2 \times 5600 \text{ c.c.}$$

$$\frac{56}{8} = \frac{0,7}{x} \quad x = \frac{8 \times 0,7}{56} = 0,10 \text{ gr.} \quad \text{ou} \quad \frac{56}{5600 \text{ c.c.}} = \frac{0,7}{x^1}$$

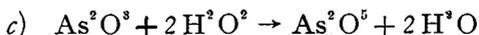
$$x^1 = \frac{5600 \text{ c.c.} \times 0,7}{56} = 70 \text{ c.c.}$$

Sendo 14 o número de centímetros cúbicos gastos, será $\frac{7}{14} = 0,50$ o título do permanganato ensaiado, com o qual se deve entrar nos doseamentos subseqüentes.

Em presença da glicerina, do ácido salicílico e de outras substâncias que muitas vezes se empregam como agentes conservadores da água oxigenada, o processo do doseamento pelo permanganato de potássio dá resultados muito elevados e por isso convém empregar o método de Kingzett, que fornece indicações muito exactas.

B) — PROCESSO ARSENI MÉTRICO

Êste processo baseia-se na oxidação do anidrido arsenioso pela água oxigenada.



Por esta reacção vê-se que 198 gramas de As^2O^3 , correspondentes a uma molécula-grama, são transformados em anidrido arsénico (As^2O^5) por duas moléculas-gramas de água oxigenada H^2O^2 , que libertam 32 gramas de oxigénio ou sejam 22,4 litros.

Nêste doseamento utiliza-se o método por diferença, empregando um excesso de anidrido arsenioso e determinando depois êsse excesso por um soluto titulado de iodo:



Pela equação *d* vê-se que duas moléculas de iodo oxidam indirectamente uma molécula-grama de As^2O^3 , correspondendo portanto o equivalente grama de iodo à quarta parte da molécula-grama de $\text{As}^2\text{O}^3 = \frac{198}{4} = 49,5$.

Empregando nêste doseamento os solutos titulados N/10 de anidrido arsenioso e de iodo que se correspondem volume a volume, vemos que:

$$1000 \text{ c.c. de } \text{As}^2\text{O}^3 \text{ N/10 e } \text{IN/10} = \frac{\text{H}^2\text{O}^2}{20} = \frac{34}{20} = 1,7 \text{ de } \text{H}^2\text{O}^2$$

$$1 \text{ c.c. de } \text{As}^2\text{O}^3 \text{ N/10 e } \text{IN/10} = \frac{1/2 \text{H}^2\text{O}^2}{10000} = \frac{1/2}{10000} \cdot 34 = 0,0017 \text{ de } \text{H}^2\text{O}^2$$

$$\text{correspondentes a } \frac{1/2 \text{O}}{10000} = \frac{5600 \text{ c.c.}}{10000} = 0,56 \text{ c.c. de oxigénio.}$$

Prática do ensaio. — Opera-se sobre 10 c.c. de H^2O^2 diluída a $1/5$, empregando um excesso de $\text{As}^2\text{O}^3 \text{N/10}$ e determinando êsse excesso pelo soluto N/10 de iodo, em presença do cosimento de amido.

Supondo que se gastavam nêste ensaio 30 c.c. de $\text{As}^2\text{O}^3 \text{N/10}$ e 5 c.c. de IN/10 , temos

$$10 - 50$$

$$10 - 30 \text{ c.c. de } \text{As}^2\text{O}^3 \text{N/10} - 5 \text{ c.c. } \text{IN/10}$$

$$\text{H}^2\text{O}^2 \text{ } 0/0 = 0,0017 \times (30 - 5) \times \frac{50}{10} \times \frac{100}{10} = 2,125 \text{ gr. correspondentes a } 700 \text{ c.c. de oxigénio}$$

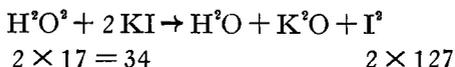
$$34 : 11200 :: 2,125 : x \quad x = \frac{2,125 \times 11200}{34} = 700 \text{ c.c.}$$

$$e \quad \text{O } 0/0 = 0,56 \times 25 \times \frac{50}{10} \times \frac{100}{10} = 700 \text{ c.c.}$$

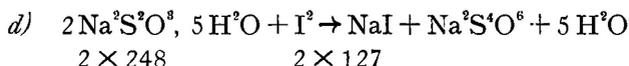
C) — PROCESSO IODOMÉTRICO

Êste processo tambem conhecido pelo método de Kingzett consiste na determinação da quantidade de iodo, pôsto em liberdade num soluto de iodeto de potássio, pela acção da água oxigenada e subsequente doseamento pelo soluto N/10 de $S^2O^3Na^2$. Nêste doseamento deve-se empregar água oxigenada a 0,60 0/0 ou seja a 2 volumes, empregando em cada ensaio 10 cc. desta diluição.

A água oxigenada actua sôbre o iodeto de potássio, pondo em liberdade o iodo, segundo a equação seguinte:



e o $S_2O_3Na_2$ combina-se com o iodo livre, dando logar à formação do iodeto de sódio e tetrionato de sódio:



Por estas equações vê-se que

$$1000 \text{ cc. de } Na^2S^2O^3 N/10 = \frac{I}{10} = \frac{H^2O^2}{20} = \frac{34}{20} = 1,7 \text{ gr. de } H^2O^2$$

$$1 \text{ cc. de } Na^2S^2O^3 N/10 = \frac{I}{10000} = \frac{1/2 H^2O^2}{10000} = \frac{17}{10000} = 0,0017 \text{ gr. de } H^2O^2$$

$$\text{correspondentes a } \frac{1/2 \text{ cc.}}{10000} = \frac{5600 \text{ cc.}}{10000} = 0,56 \text{ cc. de oxigénio.}$$

Prática do ensaio. — Opera-se sôbre 20 cc. dum soluto de iodeto de potássio a 1 0/0 contido num balão de Erlenmeyer, ao qual se adicionam 30 cc. de ácido sulfúrico diluído a 1/3 e 10 cc. de água oxigenada, agitando sempre com vareta de vidro, até adição completa. Volvidos cinco minutos, doseia-se o iodo livre pelo soluto N/10 de $S^2O^3Na^2$, contido numa bureta graduada, em presença de 2 ou 3 cc. do cosimento de amido. Êste reagente indicador, adiciona-se quando o líquido tem tomado coloração amarela pela adição de $Na^2S^2O^3$.

Exemplifiquemos, supondo que no ensaio de 10 cc. de água oxigenada diluída a 1/5 se gastaram 25 cc. do soluto N/10 de Na²S²O³

$$10 \text{ cc.} - 50 \\ 10 - 25 \text{ cc. de Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 \text{ N}/_{10}$$

$\text{H}^2\text{O}^2\% = 0,0017 \times 25 \times \frac{50}{10} \times \frac{100}{10} = 2,125 \text{ gr. correspondentes}$
a 700 cc. de oxigénio

$$34 : 11200 :: 2,125 : x$$

donde $x = \frac{11200 \times 2,125}{24} = 700 \text{ cc.}$

ou: $\text{O}\% = 0,56 \text{ cc.} \times 25 \times \frac{50}{10} \times \frac{100}{10} = 700 \text{ cc.}$

Como 100 cc. desta água analisada desprendem 7 vezes o seu volume de oxigénio, o seu título será a 7 volumes.

Nêste processo, em vez de se dosear a quantidade de iodo libertado pela água oxigenada, pode determinar-se a quantidade de H₂SO₄ combinado com o potássio do iodeto de potássio, visto que a reacção se dá sempre em meio ácido:



Pela equação e vê-se que uma molécula grama de H²S O⁴, correspondente a uma molécula grama de H²O², liberta um equivalente de oxigénio, o que equivale a um centímetro cúbico do soluto N/10 de H²S O⁴ a 0,56 cc. de oxigénio.

Prática do ensaio.— Num balão de Erlenmeyer, deitam-se 10 cc. de H²O² diluída a 1/5 e um excesso de H²S O⁴. Aquece-se a banho de água, até completa volatilização do iodo, deixa-se arrefecer e doseia-se depois o excesso de H²S O⁴ N/10 com o soluto N/10 de Na(OH), em presença da fenolftaleína. Supondo que se gastaram 30 cc. de H²S O⁴ N/10 e 5 cc. de Na OH N/10, temos

$$10 - 50$$

$$10 - 30 \text{ cc. de H}^2\text{SO}^4 \text{ N}/_{10} - 5 \text{ cc. de NaOH N}/_{10}$$

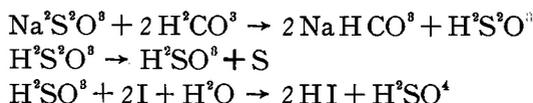
$$\text{H}^2\text{O}^2\% = 0,0017 \times (30 - 5) \times \frac{50}{10} \times \frac{100}{10} = 2,125 \text{ gr. correspondentes a 700 cc. de oxigénio}$$

$$34 : 11200 :: 2,125 : x$$

donde
$$x = \frac{11200 \times 2,125}{34} = 700 \text{ cc.}$$

ou
$$\text{O}^2\% = 0,56 \times (30 -) \times \frac{50}{10} \times \frac{100}{10} = 700 \text{ cc.}$$

Devido ao anidrido carbónico contido na água destilada empregada na preparação do soluto de hiposulfito de sódio N/10, este soluto altera-se rapidamente, precipitando enxôfre e desenvolvendo ácido sulfuroso que fixa maior quantidade de iodo do que o ácido hiposulfuroso que lhe deu origem:



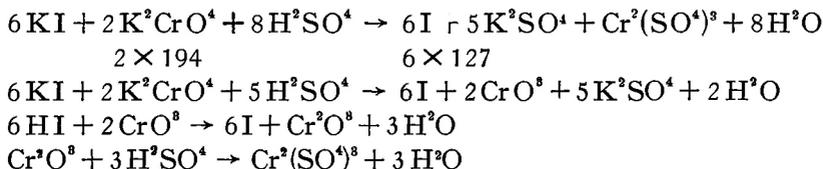
Convém preparar grande quantidade do soluto de hiposulfito de sódio do qual só se deve determinar o título passados 15 dias, visto que depois de esgotada a acção do ácido carbónico existente na água distilada, o soluto de hiposulfito conserva-se durante muitos meses sem alteração.

Pela equação (d) vê-se que um átomo grama de iodo corresponde a uma molécula grama de $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^8$ e que, portanto, para preparar um litro de soluto N/10 dêste reagente se deve dissolver a décima parte da molécula grama do hiposulfito de sódio cristalizado ($\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^8, 5\text{H}^2\text{O} = 248$) em q. b. de água destilada até prefazer um litro. Pelos motivos acima expostos é preferível pesar 25 grammas de hiposulfito de sódio cristalizado para preparar um litro dêste soluto e 100 grammas para preparar 4 litros, do qual se determinará o título passados 15 dias pelos métodos seguintes:

Determinação e fixação do título do soluto de hiposulfito de sódio.— Para verificar o título do soluto de hiposulfito de sódio prepara-se um soluto de cromato de potássio puro, dissolvendo 19,44 gr. dêste sal em água destilada suficiente para obter 1000 cc. do soluto.

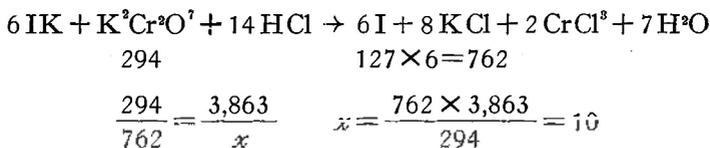
Cada centímetro cúbico d'êste soluto contém 0,01944 do cromato de potássio correspondente a $3 \times 0,0127 \text{ gr.} = 0,0381 \text{ gr.}$ de iodo.

Medem-se 10 cc. do soluto de cromato de potássio, 1 cc. do soluto de iodeto de potássio a 1/4 e 1 cc. de ácido sulfúrico diluído a 25 % que se deitam num gobelê. O ácido sulfúrico, decompondo o cromato e o iodo, dá logar à formação de ácido crómico e iodídrico, que, actuando entre si, põem em liberdade uma quantidade de iodo proporcional à quantidade de ácido crómico que existe no soluto.



Adiciona-se então o soluto de hiposulfito contido numa bureta graduada, até descoloração completa, sendo efectuada esta reacção em presença de cosimento de amido, como reagente indicador.

Para determinar o título exacto do soluto de hiposulfito de sódio emprega-se quasi sempre o bicromato de potássio. Pesam-se 3,863 gr. de bicromato de potássio, repetidas vezes cristalizado e fundido e dissolvem-se em água destilada de modo a perfazer 1000 cc. Cada cc. d'êste soluto liberta 10 miligramas de iodo do iodeto de potássio:



Prática do ensaio.— Medem-se 15 cc. do soluto de iodeto de potássio, acidulam-se com 5 cc. de ácido clorídrico concentrado, dilue-se tudo com 500 cc. de água destilada e depois deitam-se 20 cc. do soluto de bicromato de potássio, deixando a mistura em contacto durante 2 horas.

Convém diluir muito o soluto a-fim-de se tornar nítido o termo final da reacção, isto é, a passagem da côr azul ao verde claro, o que não succede em solutos concentrados.

Nesta reacção libertam-se 0,2 gr. de iodo. Junta-se depois gota a gota o soluto de hiposulfito de sódio por meio duma bureta e agita-se constantemente; a côr, a princípio acastanhada, torna-se pouco a pouco amarelo claro. Nesta altura adicionam-se ao líquido 2 a 3 cc. do cosimento de amido e, agitando sempre, continua-se a vasar o hiposulfito até desaparecimento da côr azul do iodeto de amido, ficando apenas a côr verde do cloreto de cromo.

Seja v cc. o volume de hiposulfito de sódio empregado. Êste volume v cc. de hiposulfito absorve os 0,2 gr. iodo libertado. Portanto, o coeficiente do hiposulfito, isto é, a quantidade de iodo correspondente a 1 cc. dêste reagente, é: $\frac{0.2}{v}$ gr.

Exemplifiquemos, supondo que v cc. = 16 cc. O título do soluto de hiposulfito, será: $\frac{0.2}{16} = 0,125$ expresso em iodo, correspondente a 0,5512 cc. de oxigénio.

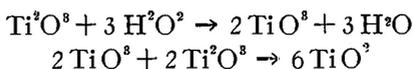
Em vez de se pesarem 3,863 gr. de biocromato de potássio pode-se preparar um soluto decinormal contendo 4,9033 gr. de biocromato de potássio puro e sêco, por litro, do qual cada centímetro cúbico corresponde a 0,0127 de iodo.

D) — PROCESSO TITANIMÉTRICO (K. Knecht e F. Hibbert)

Consiste êste processo no doseamento da água oxigenada, em meio ácido, pelo soluto de cloreto titanoso, prèviamente titulado pelo soluto de cloreto férrico.



Na primeira fase desta reacção, o líquido toma coloração amarela que passa a alaranjado carregado, pela formação do ácido peritânico que depois passa a ácido titânico, ficando o líquido incolor quando a redução é completa.

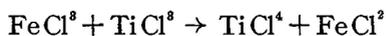


Antes de cada ensaio é indispensável determinar rigorosamente o título do soluto de cloreto titanoso com um soluto de cloreto férrico.

Soluto de cloreto titanoso.—Prepara-se êste soluto, tratando a solução concentrada de cloreto titanoso que se encontra no comércio, por igual volume de ácido clorídrico concentrado; leva-se à ebulição para expelir o hidrogénio sulfurado que possa conter e dilue-se com 10 vezes o seu volume de água fervida. Êste soluto deve conservar-se numa atmosfera de hidrogénio ou de anidrido carbónico, a-fim-de obviar à sua alteração.

Soluto de cloreto férrico.—Num balão de colo comprido, que se mantém inclinado, dissolve-se 10,03 gr. de corda de viola bem decapada, em ácido clorídrico concentrado com um pouco de cloreto de potássio, expulsando depois o excesso de cloro, por ebulição prolongada e diluindo com água destilada, até prefazer um litro. Cada 50 cc. dêste soluto contém 0,5 gr. de ferro puro.

Determinação do título do soluto de cloreto titanoso.—Tratando a frio o soluto de cloreto férrico pelo soluto de cloreto titanoso, o sal férrico passa a sal ferroso:



1000 c.c. do soluto N/10 de TiCl^3 correspondem a

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1/2 \text{ O}}{10} = \frac{8}{10} = 0,8 \text{ gr.} \\ \frac{\text{Fe}}{10} = \frac{56}{10} = 5,6 \text{ gr.} \end{array} \right.$$

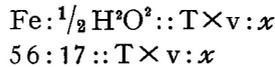
1 c.c. do soluto N/10 de TiCl^3 corresponde a

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1/2 \text{ O}}{10000} = \frac{8}{10000} = 0,0008 \text{ gr.} \\ \frac{\text{Fe}}{10000} = \frac{56}{10000} = 0,0056 \end{array} \right.$$

Para determinar o título do soluto de cloreto titanoso, opera-se sôbre 50 cc. de cloreto férrico contido num gobelet, em que se faz passar uma corrente de ácido carbónico, deixando cair gota a gota o soluto de cloreto titanoso contido numa bureta graduada. Quando o soluto de cloreto férrico está quási descorado, junta-se-lhe uma gota dum soluto de sulfocianato de potássio, continuando depois a adição do soluto de cloreto titanoso até desaparecimento da coloração vermelha.

Sendo n o número de cc. de soluto de cloreto titanoso gastos neste ensaio, será $T = \frac{0,5}{n}$ o título expresso em ferro.

Supondo agora que na determinação do título da água oxigenada se gastaram v cc. do soluto de cloreto titanoso, operando sobre 1 cc. de água oxigenada, temos:



donde
$$x = \frac{17}{56} \times T \times v \text{ gr. de H}^2\text{O}^2$$

e
$$\text{H}^2\text{O}^2\%_0 = \frac{17}{65} \times T \times v \times 100 = 30,35 \times T v \text{ gr.}$$

ou
$$\text{Fe: } \frac{1}{2} \text{O} :: T v : x'$$

$$56 : 5600 :: T v : x'$$

$$x' = \frac{5600 \text{ c.c.}}{56} \times T v \text{ c.c. de oxigénio}$$

e
$$\text{O}\%_0 = \frac{5600}{56} \times T v \times 100 = 10000 \times T v \text{ c.c.}$$

Exemplifiquemos: sendo $n = 50$ c.c. e $v = 20$ c.c.

$$\text{H}^2\text{O}^2\%_0 = \frac{17}{56} \times 0,01 \times 20 \times 100 = 30,35 \times 0,20 = 6,07$$

$$\text{O}\%_0 = \frac{5600}{56} \times 100 \times 0,01 \times 20 = 10000 \times 0,2 = 2000 \text{ c.c.}$$

ou seja água oxigenada a 20 volumes. Nos métodos arsenimétricos e iodométricos, pode haver uma causa de êrro no doseamento, no caso de haver muito ácido clorídrico livre, que pode transformar-se nos compostos oxigenados do cloro pela acção do oxigénio, libertado da água oxigenada, o que falseia os resultados obtidos.

*
* *

A água oxigenada pode obter-se facilmente no estado cristalino, sendo fácil transportar êste peróxido de hidrogénio anidro, sem alteração. Seria de grande utilidade vêr entrar êste produto na prática, visto que assim facilmente se obteriam para os diferentes usos médicos, solutos de água oxigenada *muito pura* e de título

conhecido. A casa Merk fornece um produto designado Perhidrol que é um soluto de água oxigenada a 100 volumes, que muito convém empregar em diluições, para obviar aos inconvenientes que apresenta a água comercial que quási sempre contém impurezas.

Pode-se obter água oxigenada pura, preparando-a com ácido fluorídrico e bióxido de bário puro.

Alguns fabricantes, querendo designar que a água oxigenada titula 10 volumes, escrevem no rótulo água oxigenada a 10 0/0, o que é um erro.

Água oxigenada a 3 0/0 = 10 volumes 0/0.

Água oxigenada a 6 0/0 = 20 volumes 0/0.

Água oxigenada a 9 0/0 = 30 volumes 0/0.

Sociedade Portuguesa de Química e Física

(NÚCLEO DE LISBOA)

(Comunicação do sócio A. HERCULANO DE CARVALHO,
Prof. do Instituto Superior Técnico).

SÔBRE O AÇÚCAR DE ALFARROBA

A alfarroba, fruto que constitui uma das riquezas da nossa província do Algarve, contém uma elevada percentagem de sacarose, sensivelmente superior à da beterraba e à da cana do açúcar.

Tendo lido, sôbre o assunto, um artigo de Giuseppe Oddo («Chimie et Industrie» — Agosto de 1928), em que êste autor aconselhava, como processo industrial de extracção dessa sacarose, o tratamento pelo alcool etílico em aparelhos semelhantes ao de Sohlet, desejeu certificar-se da eficácia do método.

Com uma aparelhagem rudimentar, improvisada «in loco», obtive belos cristais de sacarose pelo simples repouso da solução alcoólica, após extracção efectuada sôbre uma certa quantidade de alfarroba reduzida a pequenos fragmentos. Estes cristais, de que mostrou alguns exemplares, apresentam-se ligeiramente côrados de amarelo-acastanhado e têm um aroma agradável proveniente do fruto. Tanto o aroma como a coloração desaparecem com uma recristalização pela água e tratamento com negro animal.

Esta experiência grosseira demonstra a simplicidade e a eficácia do processo indicado por Oddo.

O alcool, que serve para a extracção, é recuperado por arrastamento com vapor de água e os sub-produtos (melaço, resíduo da extracção e sementes) são todos êles utilizáveis.

Vão ser feitos ensaios no laboratório de modo a obterem-se indicações quantitativas referentes às alfarrobas gortuguesas.

Sociedade Portuguesa de Química e Física

(NÚCLEO DO PÔRTO)

Sessão administrativa de 1 de Março de 1930

Sob a presidência do Sr. Prof. Dr. Alberto de Aguiar, secretariado pelos Srs. Prof. Dr. José Pereira Salgado e Eng. Henrique Serrano, reuniu-se o núcleo do Pôrto desta sociedade no anfiteatro de química da Faculdade de Ciências. Aberta a sessão às dezassete horas e meia, verificou-se de harmonia, com o disposto no artigo 13.º dos Estatutos, não haver o número legal de sócios para funcionar a Assembleia destinada a tratar do assunto especial para que foi convocada.

Por êsse motivo o Sr. Presidente adiou a sessão definitivamente em segunda convocação para o dia 6 de Março no mesmo local e à mesma hora (dezassete horas).

Sala de Química da Faculdade de Ciências, 1 de Março de 1930.

Sessão administrativa de 6 de Março de 1930

Aos 6 de Março de 1930, pelas 17 horas e meia, reuniu-se no anfiteatro de química da Faculdade de Ciências o núcleo do Pôrto desta Sociedade, com a seguinte Ordem do Dia :

- 1.º — Admissão de sócios;
- 2.º — Apresentação do relatório e contas do ano de 1929;
- 3.º — Eleição dos novos corpos gerentes para o ano de 1930.

Presidiu o Prof. Sr. Dr. Alberto de Aguiar, secretariado pelos Srs. Prof. Dr. Abílio Barreiro e Eng. Henrique Serrano.

Foram apresentados à eleição para Sócios efectivos desta Sociedade, tendo sido aprovada a sua admissão, os seguintes Srs. :

Alberto Carlos de Brito, Licenciado em Ciências Físico-Químicas e Assistente de Química da Faculdade de Ciências, por proposta da Sr.^a D. Felicidade Correia de Oliveira e Henrique Serrano; Dr. João Taveira Gonçalves, Eng. e Prof. da Faculdade de Engenharia, por proposta dos Srs. Prof. Dr. José Pereira Salgado e Henrique Serrano.

Em seguida foi lido o relatório e contas da gerência do ano de 1929, e submetido à discussão e aprovação da Assembléa, tendo sido aprovado.

Procedeu-se depois à eleição dos novos corpos gerentes para o ano de 1930, tendo obtido a maioria os seguintes nomes :

Presidente, Prof. Dr. Alberto Pereira Pinto de Aguiar; Vice-Presidentes, Profs. Drs. Alexandre Alberto de Sousa Pinto e José Pereira Salgado; Primeiro Secretário, Prof. Dr. Alvaro Rodrigues Machado; Segundo Secretário, Eng. Henrique José Serrano; Tesoureiro, Prof. Dr. Abílio A. da Silva Barreiro; Vogais Efectivos, Dr. António Mendonça Monteiro, Eng. José Joaquim Ferreira da Silva, Dr. Ilídio José Felix Alves; Vogais Substitutos, Dr. Manuel Freitas Velôso Junior, Dr. António da Silva Guimarães Junior, Dr. Manuel Rodrigues Ferro.

Terminada a eleição ficou resolvido que o acto de posse dos novos corpos gerentes se realice neste mesmo local (anfiteatro de química da Faculdade de Ciências) no próximo dia 13 do corrente mês às 17 horas.

Não havendo mais nada a tratar o Sr. Presidente encerrou a sessão às 18 horas e vinte minutos.

Sessão científica de 27 de Março de 1930

Aos vinte e sete de Março de 1930, às dezassete e meia horas, reuniu-se no anfiteatro de química da Faculdade de Ciências o núcleo do Pôrto desta Sociedade com a seguinte Ordem do Dia:

1.º — Admissão de sócios;

2.º — Comunicação do Ex.º Sr. Prof. Dr. José Pereira Salgado sobre «O IX Congresso Internacional de Química Industrial realizado em Barcelona».

Presidiu o Prof. Sr. Dr. Alberto de Aguiar, secretariado pelo Prof. Sr. Abílio Barreiro e pelo Eng.º Henrique Serrano, estando presentes os consócios: Sr.ªs D. Felicidade Correia de Oliveira, D. Raimunda Alves Diniz e os Srs. Prof. Dr. José Pereira Salgado, Prof. Dr. Álvaro Machado, Dr. Ilídio Félix Alves, Dr. Bettencourt Ferreira, Eng.º José Joaquim Ferreira da Silva, Dr. António Mendonça Monteiro, Eng.º José Sarmento Vasconcelos e Castro, Dr. Alberto Brito e Augusto Gomes.

Aberta a sessão o Sr. Presidente antes de entrar na Ordem do Dia, exteriorizou a sua satisfação pelo elevado número de sócios presentes a esta sessão científica, congratulando-se especialmente pela presença de duas Senhoras que como Assistentes da nossa Universidade estão dedicando a sua atenção e o seu saber ao estudo da química. Aproveita a oportunidade para lhes apresentar as suas saudações e os melhores desejos da sua colaboração no progresso da ciência química portuguesa.

Entrando na primeira parte da Ordem do Dia o Sr. Presidente apresentou à eleição para sócios efectivos desta Sociedade, tendo sido aprovada a sua admissão, os seguintes Srs.: Dr. Ing. Eduardo Silva, Assistente da Technische Hochschule de Karlsruhe (Alemanha), por proposta dos Srs. Prof. Abílio Barreiro e Henrique Serrano; Humberto Augusto de Almeida, Oficial do exército e licenciado em Ciências Físico-Químicas, por proposta dos Srs. Prof. Dr. José Pereira Salgado e Henrique Serrano.

Entrando na segunda parte da Ordem do Dia, a comunicação anunciada sobre «O IX Congresso Internacional de Química Industrial realizado em Barcelona», o Sr. Presidente disse que a apresentação do Autor dessa comunicação se tornava desnecessária, visto que o Sr. Prof. Salgado quer pelos seus trabalhos pessoais no campo da química, quer como colaborador em muitos trabalhos do ilustre e saudoso Prof. Ferreira da Silva, quer como distinto Prof. da nossa Universidade, quer ainda pela sua acção dentro da Sociedade Portuguesa de Química e Física, é bem conhecido de todos os presentes.

Foi em seguida dada a palavra ao Sr. Prof. Salgado, que começou por esclarecer a Assembleia dizendo que a comunicação que ia ler era o relato das impressões que colheira durante a realização daquele Congresso que teve lugar em Barcelona, a cidade mais industrial de Espanha, e no qual como Delegado representou esta Sociedade nas sessões e cerimónias a que foi possível assistir.

Ao terminar a sua valiosa e interessante comunicação que foi ouvida com o maior

agradado pela Assembleia, o Sr. Presidente agradeceu em nome da Sociedade ao Sr. Prof. Salgado, o ter proporcionado aos sócios desta coletividade científica a oportunidade de poderem avaliar como decorreram os trabalhos deste importante Congresso.

Foi deliberado por proposta do Sr. Presidente que na acta fique exarado um voto de louvor e agradecimento ao Sr. Prof. Salgado, interpretando o sentir da Assembleia, o que foi por unanimidade aprovado. O Sr. Prof. Salgado pediu a palavra para agradecer as referências que o Sr. Presidente acabara de lhe dirigir e para comunicar à Assembleia a realização de duas sessões no Núcleo de Lisboa.

A primeira (Sessão Administrativa) teve lugar no dia 15 de Março, para a apresentação do relatório e Contas da Gerência de 1929 e eleição dos novos corpos gerentes para o ano de 1930.

A segunda sessão solene de homenagem ao químico Paul Schützenberger, teve lugar em 16 de Março, tendo sido conferente o Prof. Sr. Charles Lepierre, que foi apresentado pelo General Sr. Aquiles Machado, Presidente do Núcleo de Lisboa.

Para conhecimento dos Srs. Associados foi resolvido que a comunicação do Sr. Prof. Dr. José Pereira Salgado e a conferência do Sr. Prof. Charles Lepierre sejam publicadas nos próximos números do órgão da Sociedade «A Revista de Química Pura e Aplicada».

Foi mais resolvido nesta sessão que o «Relatório e Contas de 1929» discutido e aprovado em sessão de 6 de Março deste ano, seja publicado no número correspondente ao 4.º trimestre de 1929, visto este número ainda se encontrar em preparação.

Não havendo mais nada a tratar o Sr. Presidente encerrou a sessão às 18 horas e 50 minutos.

Sessão científica de 12 de Junho de 1930

Aos 12 de Junho de 1930, às 21 horas e 45 minutos, reuniu-se no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências o Núcleo do Pôrto desta Sociedade com a seguinte Ordem da Noite:

- 1.º — Admissão de sócios;
- 2.º — Comunicações dos Ex.mos Srs. Profs. Dr. Alberto de Aguiar, sobre «Notas Analíticas a propósito do Alumínio»; Dr. Álvaro Machado, sobre «Laboratórios de Física e Química na França, Alemanha, Suécia e Suíça»;
- 3.º — Relações do «Instituto de Hidrologia e Climatologia» com a «Revista de Química Pura e Aplicada».

Presidiu o Sr. Dr. Alberto de Aguiar, secretariado pelos Srs.: Prof. Dr. Alvaro Machado e Eng. Henrique Serrano, estando presentes os consócios: Sr.ª D. Felicidade Correia de Oliveira e os Srs.: Profs. Dr. Pereira Salgado, Dr. Tomaz Joaquim Dias, Dr. Alexandre Alberto de Sousa Pinto, Dr. Abilio Barreiro, Dr. João Taveira Gonçalves e os Srs. Dr. Ilídio Félix Alves, Eng. José Joaquim Ferreira da Silva, Dr. Alberto Carlos de Brito, Dr. António Mendonça Monteiro, Dr. Larose Rocha, Dr. António Augusto Gomes e Dr. Ilisio Milheiro.

Antes da Ordem da Noite o Sr. Presidente agradece e felicita em nome da Sociedade o Vice-presidente Sr. Dr. Pereira Salgado pela forma brilhante como representou esta coletividade científica na primeira reunião anual do Congresso da «Real Sociedad Española de Física y Química» que teve lugar em Sevilha. O Sr. Prof. Pereira Salgado

agradeceu as elogiosas referências que o Sr. Presidente lhe dirigiu, dizendo que em outra sessão apresentará a esta Sociedade um relato dos trabalhos realizados naquela reunião científica espanhola. Entrando na Ordem da Noite o Sr. Presidente apresentou à eleição para sócios efectivos desta Sociedade, tendo sido aprovada a sua admissão, os seguintes Srs.: Eng. Artur Mendes da Costa, Prof. do Instituto Industrial e Comercial do Pôrto, Dr. Alfredo Mendonça da Costa Ataíde, Assistente da Faculdade de Ciências, por propostas dos Srs. Prof. Dr. Alvaro Machado e Eng. Henrique Serrano; Dr. Alberto Pereira Maçãs Fernandes, médico e assistente da Faculdade de Medicina por proposta dos Srs. Prof. Dr. Alberto de Aguiar e Eng. Henrique Serrano; Dr. Rui Couceiro da Costa, Prof. Auxiliar da Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra, por proposta do Sr. Prof. Dr. José Pereira Salgado e Dr. António Mendonça Monteiro; Eng. Norberto Pinto de Mesquita, Professor da Escola Industrial Infante D. Henrique, por proposta dos Srs. Dr. Alberto Carlos de Brito e Eng. Henrique Serrano.

O Sr. Presidente é do parecer que se deve passar a tratar em primeiro lugar da terceira parte da Ordem da Noite, visto entender que o assunto nela indicado é uma questão de expediente, concordando a assembleia com este modo de ver.

O Sr. Presidente depois de saudar o Sr. Prof. Dr. Sousa Pinto pela criação do Instituto de Hidrologia e Climatologia, junto da nossa Universidade, dá a palavra a este esclarecido Professor para expôr o seu modo de ver sôbre as relações da «Revista de Química Pura e Aplicada», com o referido Instituto.

O Sr. Prof. Sousa Pinto depois de agradecer as palavras do Sr. Presidente, diz que veio junto da Sociedade Portuguesa de Química e Física para que esta se manifeste quanto à possibilidade da publicação no seu órgão a «Revista de Química Pura e Aplicada» dos trabalhos a realizar pelo Instituto e se a revista poderá ficar sendo o seu órgão.

O Sr. Prof. Pereira Salgado pediu a palavra para dizer que não via inconveniente em a «Revista de Química Pura e Aplicada» ser o órgão do Instituto de Hidrologia e Climatologia, recentemente creado no Pôrto, sômente havendo a atender às condições financeiras da Revista. Usaram da palavra sôbre o assunto os Profs. Drs. Alvaro Machado, Abílio Barreiro e Ilídio Alves, tendo após discussão sido resolvido que a «Revista de Química Pura e Aplicada» fôsse o órgão do novo Instituto de Hidrologia e Climatologia creando-se nela uma secção especial para a publicação dos seus trabalhos e que o Instituto procuraria dentro das suas dotações e rendimentos cobrir o excesso de despeza a que essa publicação der lugar.

O Sr. Prof. Dr. Alberto de Aguiar iniciou a sua anunciada comunicação sôbre «Notas analíticas a propósito do alumínio» expondo o estado actual da produção e múltiplas aplicações dêste metal que hoje se consegue obter com o grau de pureza 99,9%. Refere-se aos elementos a dosear, em especial ao ferro e carbono, cujo doseamento realiso em conjunto no resíduo da centrifugação do ataque do metal pela potassa concentrada; expõe as vantagens do método de centrifugação largamente utilizado hoje em química analítica e em bio-química e terminou por indicar o método de que se serviu para separar o ferro e carbono do resíduo da centrifugação.

Este trabalho foi apreciado pelo Prof. Dr. Pereira Salgado, que se referiu a propósito aos métodos de doseamento do ferro baseados no emprêgo dos reagentes Cupferron e do Nitroso- β -naftol, sendo este último especialmente indicado para o caso do doseamento de pequenas quantidades de ferro. Terminada esta interessante comunicação foi dada a pa-

lavra ao Sr. Prof. Dr. Alvaro Machado para expor a sua comunicação sôbre «Laboratórios de Física e Química na França, Alemanha, Suécia e Suíça mas atendendo ao adeantado da hora ficou resolvido que a exposição desta comunicação e sua discussão seja feita na próxima sessão da Sociedade.

O Sr. Presidente encerrou a sessão às 23 $\frac{1}{2}$ horas.

Instituto de Climatologia e Hidrologia

Sessão do Conselho do Instituto de Climatologia e Hidrologia de 31 de Maio de 1930

Aos 31 de Maio de 1930, na Sala da Reitoria da Universidade do Pôrto, sob a presidência do Ex.^{mo} Sr. Reitor, Dr. Alexandre Alberto de Sousa Pinto, reuniram os professores Srs. João Lopes Martins Júnior, Alvaro Rodrigues Machado, José Pereira Salgado, Alberto Pereira de Aguiar, José Castro Portugal e Tomaz Joaquim Dias, respectivamente directores do Instituto de Higiene da Faculdade de Medicina, Observatório Meteorológico da Serra do Pilar, Laboratório de Química Analítica da Faculdade de Ciências, Laboratório de Química Biológica da Faculdade de Medicina, Laboratório de Geologia da Faculdade de Ciências e Laboratório de Hidrologia da Faculdade de Engenharia, a convite do Sr. Reitor-Director do Laboratório de Física da Faculdade de Ciências, para dar cumprimento ao artigo 10 do decreto n.º 18578 que criou o Instituto de Climatologia e Hidrologia junto da Universidade do Pôrto. Faltaram os Srs. professores Carlos Ramalhão, Manuel Pinto e Bento Carqueja, respectivamente directores do Laboratório de Bacteriologia da Faculdade de Medicina, do Laboratório de Bio-química da Faculdade de Farmácia e do Instituto de Ciências Sociais da Faculdade de Engenharia. Resolveu-se que fôsse presidente nato do Conselho do Instituto de Climatologia e Hidrologia a que se refere o art. 10.º, do decreto n.º 18578, o Reitor da Universidade ou quem o substitue. Elegeu-se para secretário técnico, como director dum dos estabelecimentos interessados (art. 5.º), mais moderno, Sr. Dr. Alvaro Rodrigues Machado. Elegeu-se o professor da Faculdade de Medicina, Sr. Dr. Lopes Martins, para com os Srs. Presidente e Secretário, constituirem uma Comissão Executiva, desde já incumbida de elaborar um projecto do Regulamento do Instituto, para ser discutido pelo Conselho no fim de Julho, de administrar os fundos com que o Instituto venha a ser dotado e a tomar em nome do Conselho as deliberações urgentes e de pequena importância para não motivarem a convocação daquele.

Trocaram-se impressões sôbre o corpo docente do Curso de Climatologia e Hidrologia (art. 4.º do decreto n.º 18578), que segundo o art. 10.º deve começar a funcionar junto da Faculdade de Medicina em Outubro de 1930. Acordou-se no seguinte: Os professores de terapêutica hidrológica, de fisioterapia e higiene climática devam ser da Faculdade de Medicina. Os professores da química analítica e de fisico-química devam ser da Faculdade de Ciências. O professor de hidrologia, geologia e captagem deve ser um engenheiro

de minas da Faculdade de Engenharia. Os membros do Instituto presentes ficaram de consultar os respectivos Conselhos das Faculdades e tratarem as respectivas indicações de normas para a próxima reunião do Conselho do Instituto, a-fim-de serem feitas as propostas às instancias superiores, assentando-se em que os professores deviam ser quanto possível escolhidos entre os directores dos estabelecimentos interessados no Instituto, para facilidade da sua tarefa docente e para não aumentar o número de vogais. Tratando-se dum órgão na imprensa onde se possam arquivar as actas das sessões do Conselho e trabalhos do Instituto de Climatologia e Hidrologia, resolveu-se solicitar hospitalidade na «Revista de Química Pura e Aplicada», órgão da Sociedade Portuguesa de Química e Física. Pelos membros presentes foram comunicadas felicitações recebidas pela criação do Instituto da parte do Director de estancias hidrominerais de Entre-os-Rios, Caldelas, posto metereológico do Liceu de Vila Real, etc. O Sr. Prof. Pereira Salgado, aludindo à ideia da criação do Instituto do Sr. Prof. Álvaro R. Machado, como resultado de visitas a institutos idênticos, de Paris, Estocolmo, etc. propoz um voto de louvor ao Sr. Reitor por lhe ter dado realidade a este grande melhoramento para a Universidade do Pôrto e para o Norte do País. Foi resolvido enviar um officio ao Sr. Ministro da Instrução agradecendo-lhe pelo mesmo motivo. Não havendo mais nada a tratar, o Sr. Presidente encerrou a sessão, lavrando-se a presente acta, que vai ser assinada pelo Sr. Presidente e por mim secretário, que a escrevi. Pôrto, Universidade, 31 de Maio de 1930. — *Alexandre Alberto de Sousa Pinto, Álvaro Rodrigues Machado.*

*Sessão do Conselho do Instituto de Climatologia
e Hidrologia de 9 de Dezembro de 1930*

Aos 9 de Dezembro de 1930, na Sala da Reitoria da Universidade do Pôrto, sob a presidência do Ex.^{mo} Sr. Reitor, Dr. Alexandre Alberto de Sousa Pinto, reuniu o Conselho do Instituto de Climatologia e Hidrologia, estando presentes os Srs. Prof. Alberto de Aguiar, Tomaz Dias, José Salgado e Álvaro Machado. Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior. Resolveu-se que o curso de Hidrologia funcionasse, este ano, no 2.^a semestre, fazendo-se a seguinte distribuição de cadeiras: Terapêutica hidrológica e climatológica, Prof. Alfredo de Magalhães; Fisioterapia, Prof. Roberto de Carvalho; Geologia e captagem, Prof. Tomaz Dias; Hidrologia geral, Prof. Aureliano Pecegueiro; Higiene hidrológica e climatológica, Prof. Lopes Martins; Elementos de Química Analítica e Físico-Química, Profs. Pereira Salgado e Sousa Pinto. Ficou adiada a discussão do Regulamento do Instituto para nova reunião a realizar no dia 16, às 16 horas, devendo para ela serem convidados os Profs. Srs. Drs. Alfredo de Magalhães, Roberto de Carvalho e Aureliano Pecegueiro. As 18 horas foi encerrada a sessão, lavrando-se a presente acta, que vai ser assinada pelo Sr. Presidente e por mim Secretário, que a escrevi. Pôrto, Universidade, 8 de Dezembro de 1930. — *Alexandre Alberto de Sousa Pinto, Álvaro Rodrigues Machado.*

*Sessão do Conselho do Instituto de Climatologia
e Hidrologia de 20 de Dezembro de 1930*

Aos 20 de Dezembro de 1930, na Sala da Reitoria da Universidade do Pôrto, sob a presidência do Ex.^{mo} Sr. Reitor, Dr. Alexandre Alberto Sousa Pinto, reuniu o Conselho do Instituto de Climatologia e Hidrologia da Universidade do Pôrto, estando presentes

os Srs. Profs. Lopes Martins, Alberto de Aguiar, Alfredo Magalhães, Tomaz Dias, José Salgado e Álvaro Machado. Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior. Iniciou-se a discussão do projecto do Regulamento do Instituto, que tinha sido dado para Ordem do Dia. Pelo Sr. Prof. Lopes Martins foi apresentada dúvida sôbre o carácter da cadeira de Hidrologia geral, contida na lei orgânica e no Regulamento do Instituto de Hidrologia de Lisboa. Ficou encarregado o Sr. Prof. Alberto de Aguiar de resolver, de acordo com a Faculdade de Medicina de que é Director. Como nem todos os membros do Conselho tivessem lido o projecto do Regulamento em discussão e mostrassem desejo de dêle fazer um estudo sério, foi resolvido suspender a sessão para o dia 9 de Janeiro com a mesma Ordem do Dia. Nesta sessão se lavrou a presente acta que vai ser assinada pelo Sr. Presidente e por mim Secretário que a escrevi. Pôrto, Reitoria da Universidade, 20 de Dezembro de 1930. — *Alexandre Alberto de Sousa Pinto, Álvaro Rodrigues Machado.*

Boletim Meteorológico do Observatório da Serra do Pilar

(ANEXO À FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PÓRTO)

RESUMO DAS OBSERVAÇÕES METEOROLÓGICAS

DOS MESES DE

JULHO — AGOSTO — SETEMBRO

1930

Situação geográfica do Observatório:

Longitude W Greenwich	80 36' 8"
Latitude Norte	41° 8' 13"
Altitude (tina barométrica)	100m

Horas das observações directas:

Para os serviços do Boletim Internacional: às 13^{h.} e 18^{h.}
Para os serviços do Observatório: às 9^{h.}, 12^{h.}, 15^{h.} e 21^{h.}
(Tempo médio de Greenwich)

Notas diversas:

As pressões estão expressas em milibares (1 mb = 0,75 m/m) e unicamente reduzidas a 00.

As temperaturas média, máxima e mínima são determinadas por termómetros colocados num abrigo inglês à altura de 1,5m acima do solo. Os termómetros de relva estão expostos à acção dos raios solares.

As velocidades média e máxima do vento são determinadas por um anemómetro do tipo Robinson, utilizando-se um anemómetro Steffens de pressão para determinar a rajada máxima e o respectivo rumo.

As leituras da chuva e evaporação indicadas são feitas todos os dias às 9 horas da manhã e referem-se às 24 horas antecedentes.

Tomam-se como *valores normais dos elementos* as médias das observações de 30 anos (1890-1920); para o número de horas de sol descoberto este período é de 20 anos e para a evaporação de 15 anos.

Os sinais + e — que affectam os *desvios das normais* indicam quanto a observação do respectivo mês é *maior* ou *menor* que o valor da *média normal*.

GAIA — (PÓRTO) — PORTUGAL.

Alvaro R. Machado
Director

Resumo dos elementos meteorológicos de JULHO de 1930

PRESSÃO ATMOSFÉRICA, em mb:

— média: 1004,9 — máx: 1011,9 no dia 7 — mín: 996,1 no dia 17
desv. das norm.: — 2,4 — 1,5 — 1,7

TEMPERATURA, em gr. C:

— média: 19,0 — máx: 32,9 no dia 11 — mín: 10,4 no dia 24
desv. das norm.: — 0,9 + 0,6 — 1,6
 — term.^s de relva — máx: 50,4 no dia 13 — mín: 6,0 no dia 24
 — irrad. solar — máx: 59,5 no dia 10
desv. das norm.: — 1,9

HUMIDADE DA ATMOSFERA, em %:

— méd. às 15 h: 62,1 — mín. às 15 h: 36 — méd. 76,6 — mín: 36 no dia 9

TENSÃO DO VAPOR, em m/m:

— méd. às 15 h: 12,3 — mín. às 15 h: 9,5 — méd: 12,2 — mín: 8,1 no dia 24.

VENTO, intensidade e direcção:

— direcções predominantes: NNW. 21,2 % de freq. — ESE. 16,9 % de freq.
 — rajada máx: 68,8 Km/h no dia 20 — pressão corresp.: 26,6 Kg/m² — rumo S
 — velocid. máx: 48 Km/h nos dias 17 e 20 — velocid. méd: 15,1 Km/h
desv. das norm.: — 10,5 + 0,5
pred. normal: WNW. 13,8 %

NEBULOSIDADE, de 1 a 10:

— méd. às 15 h: 4,3 — méd. diurna: 4,5
desv. das norm.: + 0,9

SOL DESCOBERTO, em horas:

— n.º de h: 316,7 — % do máx. possível: 68,8 — insol. máx: 15,0 h. no dia 9
desv. das norm.: + 3,6 + 0,2

EVAPORAÇÃO, em m/m:

— total: 196,2 — máx. em 24 horas: 11,8 de 11 a 12
desv. das norm.: — 60,2

CHUVA, em m/m:

— total: 43,3 — máx. em 24 horas: 11,0 de 30 de Junho a 1 de Julho
desv. das norm.: — 24,1

ESTADO GERAL DO TEMPO — número de dias de:

— céu limpo: 10 — céu nublado: 13 — céu coberto: 18 — nevoeiro: 4 — chuva: 8
 — vento forte: 5 — vento tempest.: 0 — geada: 0 — saraiva: 0 — trovoada: 1

Resumo dos elementos meteorológicos do mês de AGOSTO de 1930

PRESSÃO ATMOSFÉRICA, em mb:

— média: 1006,3 — máx: 1012,1 no dia 23 — mín: 1001,1 no dia 1
desv. das norm. — 1,2 — 1,2 + 0,9

TEMPERATURA, em gr. C:

— média: 20,4 — máx: 36,4 no dia 16 — mín: 10,2 no dia 6
desv. das norm. + 1,1 + 5,1 — 1,6
 — term.^s de relva — máx: 54,3 no dia 16 — mín: 7,5 no dia 19
 — irrad. solar — máx: 65,2 no dia 16
desv. das norm. + 4,1

HUMIDADE DA ATMOSFERA, em %:

— méd. às 15 h: 58,2 — mín. às 15 h: 33 — méd: 76,2 — mín: 25 no dia 9

TENSÃO DO VAPOR, em m/m:

— méd. às 15 h: 13,0 — mín. às 15 h: 8,6 — méd: 13,2 — mín: 7,6 no dia 19

VENTO, intensidade e direcção:

— direcções predom.: ESE. 24,8 % de frequência — NNW. 15,9 % de freq.
 — rajada máx: 66,0 Km/h. no dia 26 — pressão corresp.: 24,5 Kg/m² — rumo SE.
 — velocid. máx: 43 Km/h. no dia 4 — velocid. méd. 12,9 Km/h.
desv. das norm. — 13,5 — 0,8
predominância normal: WNW. 14,6 %

NEBULOSIDADE, de 1 a 10:

— méd. às 15 h: 4,2 — média diurna: 4,3
desv. das norm. + 0,9

SOL DESCOBERTO, em horas:

— n.º de horas: 312,0 — % do máx. possível: 72,8 — insol. máx: 14,2 h. no dia 9
desv. das norm. + 13,8 + 3,0

EVAPORAÇÃO, em m/m:

— total: 209,1 — máx. em 24 horas: 11,8 de 15 a 16
desv. das norm. — 35,6

CHUVA, em m/m:

— total: 53,1 — máx. em 24 horas: 28,6 de 3 a 4
desv. das norm. + 28,9

ESTADO GERAL DO TEMPO, número de dias de:

— céu limpo: 13 — céu nublado: 12 — céu coberto: 6 — nevoeiro: 11 — chuva: 6
 — vento forte: 1 — vento tempest.: 0 — geada: 0 — saraiva: 0 — trovoadas: 1

Resumo dos elementos meteorológicos do mês de SETEMBRO de 1930

PRESSÃO ATMOSFÉRICA, em mb:

— média: 1006,1 — máx: 1015,3 no dia 21 — mín: 995,3 no dia 30
desv. das norm.: — 0,9 + 1,4 — 2,2

TEMPERATURA, em gr. c:

— média: 18,1 — máx: 29,8 no dia 23 — mín: 7,3 no dia 29
desv. das norm.: — 0,9 — 0,6 — 3,0
 — term.s de relva — máx: 48,5 no dia 15 — mín: 3,7 no dia 29
 — irrad. solar — máx: 60,4 no dia 7
desv. das norm.: + 2,8

HUMIDADE DA ATMOSFERA, em %:

— méd. às 15 h: 62,1 — mín. às 15 h.: 33 — méd.: 82,1 — mín: 27 no dia 28

TENSÃO DO VAPOR, em m/m:

— méd. às 15 h.: 12,3 — mín. às 15 h.: 5,4 — méd.: 12,5 — mín.: 5,4 no dia 28

VENTO, intensidade e direcção:

— direcções predominantes: ESE. 26,4 % de freq. — WNW, 19,9 % de freq.
 — rajada máx.: 74,4 km/h, no dia 19 — pres. corresp. 31,2 kg/m² — rumo SSW.
 — velocid. máx.: 53 km/h, no dia 19 — veloc. méd. 12,9 km/h.
desv. das norm.: — 0,8 — 0,9
predominância normal: ESE. 15,4 %

NEBULOSIDADE, de 1 a 10:

— méd. às 15 h.: 4,5: média diurna: 5,1
desv. das norm.: + 0,6

SOL DESCOBERTO, em horas:

— n.º de h.: 208,4 — % do máx. possív.: 57,5 — insol. máx.: 11,2 h. no dia 15
desv. das norm.: — 37,5 — 9,0

EVAPORAÇÃO, em m/m:

— total: 147,1 — máx. em 24 horas: 9,0 de 15 a 16.
desv. das norm.: — 84,6

CHUVA, em m/m:

— total: 82,2 — máx. em 24 horas: 43,7 de 29 a 30.
desv. das norm.: + 18,2

ESTADO GERAL DO TEMPO, número de dias de:

— céu limpo: 9 — céu nublado 11 — céu coberto 10 — nevoeiro 11 — chuva 9
 — Vento forte: 3 — vento tempest.: 1 — geada: 0 — Saraiva: 0 — trovoadas: 0

Boletim Meteorológico do Observatório da Serra do Pilar

(ANEXO À FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PÔRTO)

RESUMO DAS OBSERVAÇÕES METEOROLÓGICAS

DOS MÊSES DE

OUTUBRO — NOVEMBRO — DEZEMBRO

1930

Situação geográfica do Observatório:

Longitude W Greenwich	80 36' 8"
Latitude Norte	41° 8' 13"
Altitude (tina barométrica)	100m

Horas das observações directas:

Para os serviços do Boletim Internacional: às 13h. e 18h.

Para os serviços do Observatório: às 9h., 12h., 15h. e 21h.

(Tempo médio de Greenwich)

Notas diversas:

As pressões estão expressas em milibares (1 mb = 0,75 m/m) e unicamente reduzidas a 00.

As temperaturas média, máxima e mínima são determinadas por termómetros colocados num abrigo inglês à altura de 1,5m acima do solo. Os termómetros de relva estão expostos à acção dos raios solares.

As velocidades média e máxima do vento são determinadas por um anemómetro do tipo Robinson, utilizando-se um anemómetro Steffens de pressão para determinar a rajada máxima e o respectivo rumo.

As leituras da chuva e evaporação indicadas são feitas todos os dias às 9 horas da manhã e referem-se às 24 horas antecedentes.

Tomam-se como *valores normais dos elementos* as médias das observações de 30 anos (1890-1920); para o número de horas de sol descoberto este período é de 20 anos e para a evaporação de 15 anos.

Os sinais + e - que affectam os *desvios das normais* indicam quanto a observação do respectivo mês é *maior* ou *menor* que o valor da *média normal*.

GAIA — (PÔRTO) — PORTUGAL.

Alvaro R. Machado

Director

Resumo dos elementos meteorológicos do mês de **NOVEMBRO** de 1930

PRESSÃO ATMOSFÉRICA, em mb:

— média: 1008,2 — máx: 1019,4 no dia 13 — min: 982,3 no dia 27
desv. das norm. + 1,1 — 0,0 — 5,2

TEMPERATURA, em gr. C:

— média: 12,2 — máx: 23,8 no dia 10 — min: 1,0 no dia 29
desv. das norm. + 0,9 + 3,8 — 1,3
 — term.^s de relva — máx: 27,8 no dia 1 — min: 2,5 no dia 30
 — irrad. solar — máx: 44,8 no dia 9
desv. das norm. — 1,6

HUMIDADE DA ATMOSFERA, em %:

— méd. às 15 h: 70,5 — min. às 15 h: 41 — méd: 85,1 — min: 35 no dia 24

TENSÃO DO VAPOR, em m/m:

— méd. às 15 h: 9,5 — min. às 15 h: 5,6 — méd: 8,9 — min: 4,5 no dia 9

VENTO, intensidade e direcção:

— direcções predom.: ESE. 35,4 % de freqüência — SSW. 8,8 % de freq.
 — rajada máx: 95,6 Km/h. no dia 21 — pressão corresp.: 51,2 Kg/m² — rumo S.
 — velocid. máx: 57 Km/h. no dia 21 — velocid. méd. 16,3 Km/h.
desv. das norm. — 4,6 + 0,1
predominância normal: ESE. 24,2 %

NEBULOSIDADE, de 1 a 10:

— méd. às 15 h: 6,1 — média diurna: 6,0
desv. das norm. + 0,1

SOL DESCOBERTO, em horas:

— n.º de horas: 142,9 — % do máx. possível: 47,8 — insol. máx: 9,9 h no dia 11
desv. das norm. — 1,4 — 0,9

EVAPORAÇÃO, em m/m:

— total: 50,7 — máx. em 24 horas: 4,2 de 11 a 12
desv. das norm. — 43,0

CHUVA, em m/m:

— total: 98,8 — máx. em 24 horas: 24,3 de 25 a 26
desv. das norm. + 58,9

ESTADO GERAL DO TEMPO, número de dias de:

— céu limpo: 6 — céu nublado: 12 — céu coberto: 12 — nevoeiro: 9 — chuva: 16
 — vento forte: 2 — vento tempest.: 2 — geada: 0 — saraiva: 0 — trovoadas: 1

Nota.— O sismógrafo Agamennon (modelo 1911), registou no dia 25 de Nov. às 18 h. e 50 m. (T. M. G.) as ondas longas dum abalo sísmico com epicentro no Japão. O registo sómente se verificou na componente N. S., cuja massa oscilante e período tinham sido aumentados, a título de experiência, no começo deste mês.

Resumo dos elementos meteorológicos do mês de DEZEMBRO de 1930

PRESSÃO ATMOSFÉRICA, em mb :

— média : 1007,7 — máx ; 1020,0 no dia 18 — min : 993,5 no dia 2
devs. das norm. : — 1,7 — 1,9 + 4,2

TEMPERATURA, em gr. c :

— média : 10,2 — máx : 17,8 no dia 3 — min : — 0,6 no dia 24
devs. das norm. : + 0,6 + 1,0 — 1,4
 — term.^s de relva — máx : 20,7 no dia 5 — min : — 2,7 no dia 24
 — irrad. solar — máx : 41,9 no dia 5
devs. das norm. : — 0,6

HUMIDADE DA ATMOSFERA, em % :

— méd. às 15 h : 78,1 — min. às 15 h. : 58 — méd. : 88,9 — min : 46 no dia 19

TENSÃO DO VAPOR, em m/m :

— méd. às 15 h. : 8,8 — min. às 15 h. : 6,2 — méd. : 8,4 — min. : 4,0 no dia 19

VENTO, intensidade e direcção :

— direcções predominantes : ESE. 30,0 % de freq. — NNW, 11,0 % de freq.
 — rajada máx. : 78,5 km/h, no dia 16 — pres. corresp. 34,6 kg/m² — rumo NW.
 — velocid. máx. : 50 km/h, no dia 31 — veloc. méd. 15,3 km/h.
devs. das norm. : — 16,7 — 2,3
predominância normal : ESE. 23,8 %

NEBULOSIDADE, de 1 a 10 :

— méd. às 15 h : 7,8 : média diurna : 7,3
devs. das norm. : + 0,9

SOL DESCOBERTO, em horas :

— n.º de h : 99,9 — % do máx. possiv. : 34,8 — insol. máx. : 9,1 h. no dia 7
devs. das norm. : — 22,4 — 7,9

EVAPORAÇÃO, em m/m :

— total : 26,2 — máx. em 24 horas : 43,5 de 9 a 10.
devs. das norm. : — 55,4

CHUVA, em m/m :

— total : 220,1 — máx. em 24 horas : 43,5 de 9 a 10.
devs. das norm. : + 39,7

ESTADO GERAL DO TEMPO, número de dias de :

— céu limpo : 4 — céu nublado 9 — céu coberto 18 — nevoeiro. 10 — chuva 19
 — Vento forte : 5 — vento tempest. : 1 — geada : 8 — Saraiva : 0 — trovoadas : 0

Nota.— No dia 3 de Dezembro o sismógrafo do Observatório registou às 19 h. e 16 m. (T. M. G) as ondas secundárias dum abalo sísmico com epicentro na Birmânia Inglesa. As inscrições duraram até às 22 h. e 20 m., com a máxima amplitude às 19 h. e 43 m.