



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



III Anno - n.º 1 a 4

1952



REVISTA DE QUÍMICA PURA E APPLICADA

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

SÉRIE IV — ANO III — JANEIRO A DEZEMBRO — 1952 — N.ºs 1 A 4

Editor: PROF. ABÍLIO BARREIRO — *Administrador*: DR. C. CASTRO FERNANDES

SUMÁRIO

MENSAGEM AOS BRASILEIROS AMIGOS PELO REPRESENTANTE
DA S. P. Q. F. — A. B.

FÍSICO-QUÍMICA DAS ÁGUAS — A. HERCULANO DE CARVALHO.

ESTUDO QUÍMICO ANALÍTICO DE ALGUNS PRODUTOS COM D. D. T.
— ENGENHEIRO-AGRÓNOMO ISIDORO COSTA NETTO.

ESTUDOS SOBRE A CONDUÇÃO ELÉCTRICA EM HIDROCARBONETOS
LÍQUIDOS — PROF. JOÃO CRISTÓVÃO CARDOSO.

UM REGULADOR DE PRESSÃO — PROF. SIMÃO MATHIAS.

O GERADOR ELECTROSTÁTICO E SUAS APLICAÇÕES — PROF. OSCAR
SALA.

PROTIUM-DEUTERIUM-TRITIUM O HIDROGÉNIO TRIO — HUGH
S. TAYLOR. (trad. A. B.)

INFORMAÇÕES:

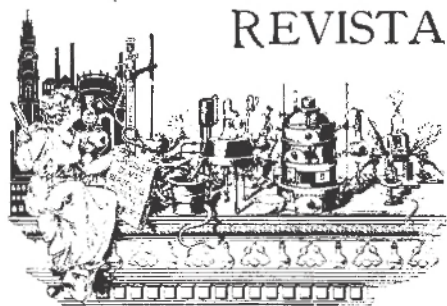
Laboratório Bromatológico do Rio de Janeiro. DR. J. E. ALVES FILHO.

Biblioteca.

Sociedade Portuguesa de Química e Física

Dirigir toda a **correspondência** destinada: à **Redacção** ao Prof. Abílio Barreiro,
à **Administração**, incluindo as importâncias das assinaturas, ao Dr. Castro Fernandes.

LABORATÓRIO FERREIRA DA SILVA — FACULDADE DE CIÊNCIAS
P O R T O



REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA

IV SÉRIE — III ANO — 1952
(VOL. XXXV DA COLEÇÃO)

Mensagem aos Brasileiros Amigos pelo Representante da S. P. Q. F.

Neste jardim da Europa à beira-mar plantado, onde os silfos e as rosas, à nossa volta, trocam os seus segredos que as rosas diziam ao poeta, mas a gente não houve e não nos perturbam, antes nos deixam concentrar nas saudades longínquas, — recordo com emoção e dirijo as minhas fervorosas homenagens à galeria brilhante dos cientistas brasileiros que, ao Representante da Sociedade Portuguesa de Química e Física, deram o prazer das suas generosas atenções e a honra da sua amizade nesse mundo maravilhoso de cidades deslumbrantes, de perto ou ao longe, cercadas de florestas virgens :

Ao Prof. LUÍS AFONSO DE FARIA, nosso dedicado correspondente no Brasil, espírito avidamente associativo, cultura científica e literária variadas e sólidas, palavra fácil e bem-humorada, que nos perdoará dizê-lo aqui, porque não somos o primeiro, e com muito mais extensão e relevo foi magistralmente retratado pelo Prof. MÁRIO TAVEIRA e outros, em 27 de Setembro de 45, na justa consagração que lhe tributou a Sociedade Brasileira de Química.

E com ele, aos químicos do Laboratório Bromatológico, que é o Laboratório Municipal do Rio de Janeiro, superiormente dirigido pelo Dr. FRANCISCO DE ALBUQUERQUE, em cujo gabinete, o Prof. FARIA, jubilado desses serviços, recebe ainda os seus amigos,

no mesmo ambiente de integridade e bom humor, que é o fundo do seu retrato. Destaca-se o Dr. ALVES FILHO, que nos dá neste número uma breve notícia do novo edifício monumental, sábia e escrupulosamente concebido e prestes a terminar, precisamente à hora em que vai celebrar-se o centenário do nascimento de FERREIRA DA SILVA, ferido mortalmente, na sua exuberante actividade científica, há 45 anos, pela extinção do Laboratório congénere do Porto e o primeiro da Península, que, sob a égide da Vereação de CORREIA DE BARROS, ele tinha criado e glorificado.

À Sociedade Brasileira de Química que, pouco depois da nossa chegada ao Rio, num convite para «trocar ideias sobre um maior intercâmbio científico-cultural entre Portugal e Brasil», nos abriu a sua sede, a 17 de Agosto de 51, proporcionando-nos uma hora deliciosa de confraternização com os nossos ilustres confrades da Directoria e outros: além do Prof. FARIA e Drs. ALBUQUERQUE e ALVES FILHO, já conhecidos, aí estiveram e tivemos a honra de iniciar relações pessoais com o Presidente Tenente-Coronel ORLANDO RANGEL, Profs. MILITINO ROSA, ABEL OLIVEIRA, VIRGÍLIO LUCAS, OSWALDO DE ALMEIDA COSTA, MÁRIO TAVEIRA, Drs. EURICO BRANDÃO GOMES, PAULO LACERDA DE ARAÚJO FEIO e MANUEL DE SOUSA DANTAS.

Recordou-se a vida dessa alta Sociedade, que já conhecíamos pela leitura da sua Revista e sentíamos pela semelhança de situações, desde a sua fundação em 1923, 12 anos depois da nossa, — com toda a sua legítima e ardente aspiração a uma residência própria e garante da sua vida económica, a Casa da Química, como a S. P. Q. F. também ambiciona para si, — até à aquisição na Esplanada do Castelo, da propriedade do respectivo terreno, condicionada pelo prazo de construção. Falou-se da recente fusão da Sociedade Brasileira de Química com a Associação Química do Brasil, sob o nome de Associação Brasileira de Química; do lamentável incêndio que lhe devorou a Biblioteca, donde desapareceram, entre muitos outros, os livros já doados pelo Prof. FARIA; do risco de perda da propriedade condicionada do terreno para a Casa da Química, por dificuldades de obter financeiramente no prazo de construção concedido. Finalmente discorreu-se sobre a diferença, — vulgarmente desapercebida e em que ultimamente tanto

se tem sentido necessidade de insistir, — entre as condições de vida da ciência pura e as da ciência aplicada (1).

A Associação Brasileira dos Farmacêuticos, da Presidência do Prof. MILITINO ROSA, que no dia seguinte nos recebeu na sua ampla sede, «A Casa de Farmácia do Brasil», onde passamos mais uma hora inesquecível de confraternização, consagrada pela gentileza duma fotografia em grupo, que guardamos como uma das mais preciosas recordações.

Ao Dr. ARMANDO JOSÉ RODRIGUES, da divisão de combustíveis e Eng.º ANÍBAL DE SOUSA da divisão de Meteorologia do Instituto Nacional de Tecnologia, dirigido pelo Eng.º E. I. DA FONSECA COSTA, vasto edifício excelentemente apetrechado para a organização científica da indústria brasileira, e onde, «sem prejuízo dos trabalhos tecnológicos», como a construção de contadores de Geiger-Mueller para medidas dos raios cósmicos, se realizam cursos e aulas práticas, alguns de extensão Universitária, como o curso de «Física Nuclear» pelo Prof. COSTA RIBEIRO, e, promovidos pelo «Conselho Nacional de Pesquisas», o curso de «Mecânica dos Flúidos» pelo Prof. francês BRUN e outro, a começar em breve, sobre «Campos Físicos».

Ao nobre e Magnífico Reitor, Dr. PEDRO CALMON, e ao Preclaríssimo Conselho da Universidade do Brasil, em Particular ao Prof. MÁRIO TAVEIRA, que espontaneamente aí nos encaminhou, a 23 de Agosto de 51, pelas honrosas atenções com que nos receberam e facilitaram a visita a todos os seus departamentos, de cuja actualização científica universitária recordo apenas, como exemplo, a fotografia da dispersão radial das partículas dum núcleo destruído por um raio cósmico, que observei, de passagem, no «Centro de Pesquisas Físicas», a cargo do Prof. CÉSAR LATTES e seu auxiliar Dr. FIALHO.

Aos cientistas de Química-Física que mais individualmente conhecemos e nos receberam nos seus laboratórios, e cuja preciosa colaboração começamos a inserir neste número.

O Prof. JOÃO CRISTÓVÃO CARDOSO de Química-Física e Director do departamento de Química da Faculdade Nacional de Filosofia, a cujo prestígio devemos a gentileza de Sócio de Honra da

(1) Ver o n.º XXXIII desta Revista, págs. 89 e 169.

Sociedade dos Estudantes de Química. O seu colaborador Dr. PAULO EMÍDIO BARBOSA do Laboratório de Produção Mineral, modesto edifício com pouco espaço e muito material, como nos observou à entrada, o Director, Prof. MÁRIO DA SILVA PINTO, e em cujos gabinetes trabalham investigadores como o Prof. HANS ZOCHER, antigo professor extraordinário da Universidade de Berlim e antigo Catedrático de Física-Química de Praga.

O Prof. AUGUSTO ZAMITH, também de Química-Física, da Escola Nacional, antiga Faculdade de Química, instalado próximo do anterior L. P. M., num edifício igualmente modesto, mas igualmente também de grande actividade científica, em que, numa colaboração amiga, científica e pedagógica, com o Prof. CARDOSO, se suprem as deficiências materiais que sempre encontram mais ou menos os cultores da ciência pura.

O Prof. SIMÃO MATIAS igualmente de Química-Física da Faculdade de Filosofia de S. Paulo, recentemente ocupado com trabalhos experimentais sobre as relações entre a refacção e a estrutura molecular, e de quem publicamos uma nota sobre um «regulador de pressão» da sua autoria.

O jovem Prof. OSCAR Sala de Física Nuclear da mesma Faculdade, que, já instalado no seu moderno Laboratório da nova e grandiosa Cidade Universitária, aí constrói actualmente um gerador electrostático, de que aqui também nos dá notícia.

Finalmente, saindo do ramo de Química-Física, ao Dr. IVO-LINO DE VASCONCELOS, insigne Presidente do Instituto Brasileiro de História da Medicina, pelos cumprimentos de alta distinção que lhe ficamos devendo.

E, com as nossas homenagens, vão os votos mais ardentes pela rápida conclusão das Cidades Universitárias do Rio e de S. Paulo, já muito adiantada, onde nada falte ao conforto de quem trabalha nos Laboratórios e pela rápida aquisição da Casa da Química do Brasil, residência da Associação Brasileira da Química, onde a vida intelectual científica possa continuar confortavelmente fora dos laboratórios oficiais, como desejamos vivamente para nós.

Os homens de todas as actividades, profissionais, recreativas

e científicas, procuram associar-se para defenderem os interesses comuns de classe.

As associações profissionais defendem os interesses dos seus membros, atenuando ou eliminando a concorrência à custa dos interesses dos outros. As associações recreativas ou clubes entretêm-se e cultivam as qualidades físicas, alimentando e alimentando-se da curiosidade pública. As associações científicas procuram construir o edifício da ciência ou da verdade, que é para todo o mundo, colocando cada um a sua pedra ou juntando a argamassa no lugar próprio, na mais harmoniosa colaboração com o público, sem o público dar por ela.

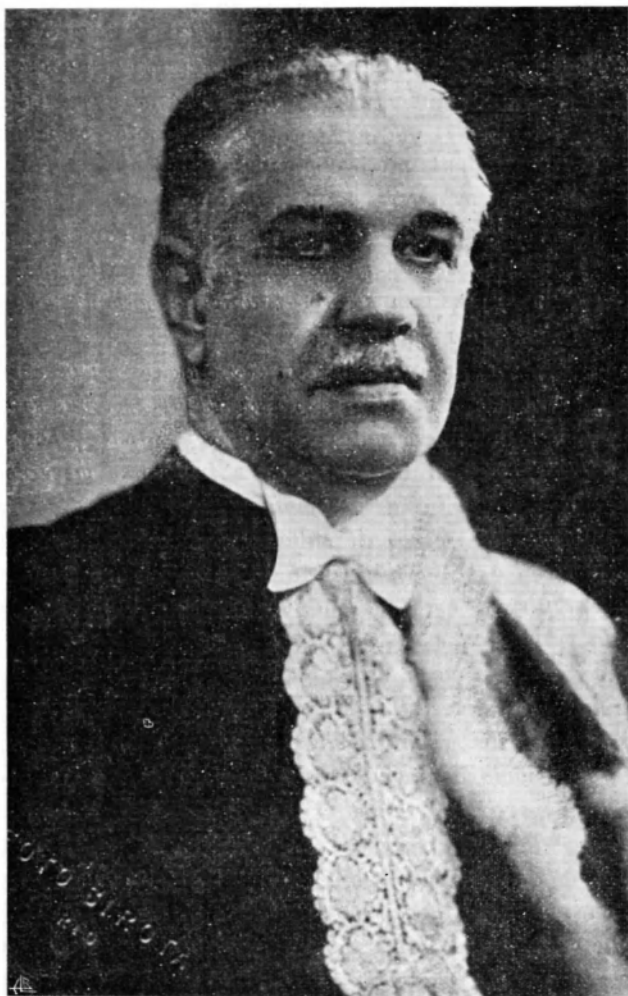
O nosso concurso para a onda alta da civilização, como colectividades científicas, reside na plena expansão individual por um maior intercâmbio, e num esforço titânico comum de propaganda para abrir os olhos ao público indiferente.

O nosso intercâmbio é espontâneo e estrutural; os nossos interesses são os vossos cá e lá. A nossa Revista elevar-se-á dando conta dos vossos acontecimentos científicos; a vossa honrar-nos-á dando conta dos nossos. Gostaríamos, e julgo que merecemos, que as nossas viagens se tornassem mais praticáveis e acessíveis; as nossas permanências menos dificultadas e de que as nossas casas, Casas da Química, pela situação e pelo conforto material e espiritual, nos atraíssem em todas as horas vagas, para convivermos numa vida mais fácil e mais útil a todos.

Creio que não é demais que as associações dos homens de ciência, aos quais a Sociedade tanto deve em conforto e facilidades, aspirem a obter, da mesma Sociedade, condições de vida comparáveis às das associações dos profissionais das outras actividades e mesmo dos desportistas.

A Casa da Química de França teve as suas bases em 1927 no centenário do nascimento de MARCELIN BERTHELOT e ficou concluída pouco depois; a Casa da Química do Brasil, para a construção da qual a Associação Brasileira de Química já possuiu o terreno, avaliado em sete mil contos, e recebeu ainda há pouco uma importante doação, tem a sua garantia nestas manifestações inequívocas de boa vontade; e a Sociedade Portuguesa de Química e Física, reflectindo que a falta de residência própria tem sido a sua maior fraqueza, à semelhança da França, apelará para a

generosidade dos amigos da ciência no centenário do nascimento do seu glorioso Fundador, FERREIRA DA SILVA, a realizar-se em 28 de Julho do próximo ano.



Prof. LUÍS AFONSO DE FÁRIA, correspondente da «Revista de Química Pura e Aplicada» no Brasil desde 1918

A. B.

Físico-química das águas

POR

A. Herculano de Carvalho

Cálculo dos teores dos ácidos fracos e de suas bases conjugadas ⁽¹⁾

Em artigo publicado no ano passado (1), mostrámos como o cálculo da concentração de «CO₂ livre» duma água feito a partir dos valores do pH e da alcalinidade de titulação e com base nas expressões das «actividades relativas», conduzia a resultados idênticos aos da determinação neutrimétrica de CO₃H₂, com a vantagem de nos pôr ao abrigo dalguns erros experimentais a que esta titulação directa está sujeita.

Limitámo-nos a considerar o caso mais corrente nas águas «potáveis» ou para fins industriais, isto é, quando $\text{pH} < 8,35$, que é também a região onde o teor do ácido carbónico tem valor numérico apreciável.

Interessa-nos agora generalizar o processo de cálculo, estendendo-o à zona alcalina e aproveitar o ensejo para melhor sistematizar o assunto e tornar o cálculo mais fácil de aplicar na prática vulgar da análise de águas.

A presente nota tem este objectivo e é completada com alguns exemplos de aplicação a águas minerais portuguesas.

(1) Trabalho realizado pelo Instituto de Hidrologia de Lisboa, no Laboratório de Química Analítica do Instituto Superior Técnico.

Para estas, qualquer que seja a zona da sua acidez «actual», é preferível sempre partir do valor, dado pela análise, da concentração de «CO₂ total», reservando a alcalinidade de titulação para verificar a legitimidade dos resultados obtidos pelo cálculo ou a justeza dos outros dados analíticos.

Determinações experimentais. — A acidez actual deve determinar-se electrometricamente com o eléctrodo de vidro, a $\pm 0,02$ pH.

Os outros eléctrodos usuais e o método colorimétrico dão valores por vezes bastante afastados (2) sobretudo em águas pouco tamponizadas. O emprego do próprio eléctrodo de hidrogénio exige técnica sempre delicada e é por isso de pôr de parte mesmo nos casos em que não seja de recear o seu «envenenamento».

A medida deve fazer-se junto à nascente, na vizinhança de 25°, recebendo a água directamente no vaso de medida ou em ampola de Pyrex que se enche completamente e se veda com rolha esmerilhada, arrefecendo (ou aquecendo) exteriormente até que a água atinja aquela zona de temperatura (entre 18 — 32°) (1).

Quando se trata de água muito quente, far-se-á passar directamente da nascente através duma serpentina arrefecida exteriormente, recebendo-a, sem contacto com o ar, na ampola.

É de admitir ainda o transporte da amostra dentro da ampola até ao laboratório onde se fará então a medida do pH. Se a ampola estiver munida de tubo de escoamento curto e largo e a torneira, esmerilhada, tiver orifício de passagem de igual calibre, não haverá praticamente perda de CO₂ ao passar para o vaso de medida (3). Para certas águas julgamos até que há vantagem em fazer a medida algumas horas depois da colheita a fim de deixar estabelecer um estado de equilíbrio que não existiria na emergência. Adiante, nos exemplos de aplicação, faz-se referência a esta hipótese.

(1) Se bem que o assunto não tenha sido investigado, é de supor, dada a baixa concentração salina da maior parte das nossas águas minerais, que o coeficiente de temperatura do pH seja muito pequeno.

(2) Ver art. citado (1).

O doseamento de CO_2 total efectiva-se pelo método corrente, recebendo a água da fonte, tal qual ou arrefecida previamente, em balão ou frasco tarado contendo solução de $\text{Cl}_2\text{Ba} + \text{OHNH}_4$. Passados alguns dias, filtra-se rapidamente, passando todo o precipitado para o filtro e lava-se com água quente isenta de CO_2 . No precipitado doseia-se então esta substância, deslocando-a com ClH e fixando-a em «ascarite», pela técnica conhecida.

Há precauções essenciais a tomar, a que não aludimos pois o assunto se encontra suficientemente esclarecido em qualquer bom compêndio de Química Analítica.

Finalmente, a alcalinidade de titulação determina-se, como também é sobejamente conhecido, titulando 250 ou 500 ml da água com ClH N/10 (ou N/1) em presença do alaranjado de metilo.

Como esta titulação se faz muitas vezes junto à nascente ⁽¹⁾ ou pelo menos sobre a amostra guardada na ampola, é fácil e é de aconselhar a verificação do tom final da viragem (entre o início do alaranjado e o tom vermelho puro) pelo potenciómetro. *Nos casos vulgares* bastará fixar um ponto próximo de $\text{pH} \cong 4$. Para estes casos, um pouco de prática dispensa até a verificação pela medida do pH.

Quando a água tem $\text{pH} > 8,35$, pode conseguir-se uma distribuição aproximada da alcalinidade por CO_3H^- e $\text{CO}_3^{=}$, fazendo primeiro a titulação em presença da fenolftaleína mas, por motivos conhecidos, o método não é rigoroso e é de difícil interpretação quando a água contenha outras bases conjugadas de ácidos fracos. A própria titulação potenciométrica é de resultados discutíveis. Por isso também para as águas da zona alcalina preferimos recorrer ao cálculo.

(1) Para as águas sulfúreas, esta prática é essencial, visto que SH^- , que é uma base forte, se oxida ao contacto com o ar, dando $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ e $\text{SO}_4^{=}$, que já não são bases fortes.

I

Fundamentos do cálculo e expressões usadas**Símbolos e fórmulas fundamentais:**

$$\mu - \text{Força iónica} = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (\text{I}).$$

C_i — Concentração molal ou molar ⁽¹⁾ do ião i .

Z_i — Valência do ião i .

$$f_i - \text{Coeficiente de actividade de } i: \log f_i = - \frac{0,506 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (\text{II}).$$

f_1 — » » » dos iões monovalentes.

f_2 — » » » » » divalentes.

$[x]$ — Concentração de x em mmol/l.

$\{x\}$ — » » » » mval/l.

(x) — Actividade de x : $(x) = f_x \cdot x$ (III).

A — Alcalinidade de titulação total, em mval/l.

A' — » » » devida só a $\text{CO}_3\text{H}^- + \text{CO}_3^- + \text{SiO}_3\text{H}^-$ (2).

No caso mais geral das águas, temos: $A - A' = \text{BO}_2^- + \text{PO}_4\text{H}^- + \text{SH}^- + \text{OH}^-$ (3).

C — Concentração de CO_2 total, em mmol/l.

S — Sulfuração: $[\text{SH}_2] + [\text{SH}^-] = S$.

$$\text{pH} - \text{pH} = \log \frac{10^3}{(\text{H}^+)} = \frac{10^3}{f_{\text{H}^+} [\text{H}^+]} \quad (\text{IV}).$$

(1) Como temos na quase totalidade das águas minerais portuguesas $\mu < 0,5$, a confusão das duas escalas não introduz erro apreciável. Usamos, dentro da nossa tradição hidrológica, a escala molar.

(2) Desconhece-se a verdadeira natureza do anião (ou aniões) derivados de SiO_2 em solução nas águas. Supõe-se aqui a mais simples.

(3) Até $\text{pH} = 9,5$ o valor de $[\text{OH}^-]$ cai dentro dos erros experimentais inerentes à determinação da alcalinidade e pode portanto desprezar-se.

Bases do cálculo. — A partir dos valores das duas constantes de acidez de CO_3H_2 , calcula-se, para cada valor do pH da solução (água natural), os valores das seguintes funções, que podem chamar-se «actividades relativas»:

$$\frac{(\text{CO}_3\text{H}_2)}{D}, \quad \frac{(\text{CO}_3\text{H}^-)}{D}, \quad \frac{(\text{CO}_3^-)}{D}$$

sendo $D = (\text{CO}_3\text{H}_2) + (\text{CO}_3\text{H}^-) + (\text{CO}_3^-)$.

Os respectivos valores dessas funções são dados adiante nas tabelas II e III, para a elaboração das quais nos servimos dos números em tempo apresentados por Mc Kinney (3), referentes à temperatura de 25°. Para obter a sensibilidade desejada para o nosso caso, houve que interpolar os dados desse Autor, nos intervalos de grandeza $\text{pH} = 0,1$, para os intervalos $\text{pH} = 0,02$. As duas tabelas abrangem a região onde se situam quase todas as águas minerais portuguesas e, por maioria de razão, as águas usuais: de $\text{pH} = 5$ a $\text{pH} = 10,5$.

Simplificações introduzidas. — Rigorosamente dever-se-iam considerar 3 zonas:

- $a_1)$ $\text{pH} < 8,2$
- $a_2)$ $8,2 < \text{pH} < 8,6$
- $b_1)$ $\text{pH} > 8,6$.

O tratamento rigoroso do caso $a_2)$ deduz-se facilmente do que vai dizer-se adiante. Mas como as quantidades de CO_3H_2 e de CO_3^- , que nesta zona coexistem com a forma dominante CO_3H^- , são na prática muito pequenas, tem valor mínimo o erro que se comete supondo:

$$\begin{array}{ll} \text{para } \text{pH} < 8,35 & (\text{CO}_3^-) = 0 \\ \text{» » } > 8,35 & (\text{CO}_3\text{H}_2) = 0. \end{array}$$

As curvas que se podem construir com os números das tabelas II e III mostram, pelo afastamento na zona $a_2)$ da linearidade, qual a ordem de grandeza do erro devido à simplificação.

Consideramos pois só duas zonas:

a) $\text{pH} < 8,35$

b) $\text{pH} > 8,35$.

Fórmulas a usar na zona a). — Temos então aqui $(\text{CO}_3^{--}) = 0$ e em qualquer das zonas é também justificável supor: $(\text{CO}_3\text{H}_2) = [\text{CO}_3\text{H}_2]$, isto é, $f_{\text{CO}_3\text{H}_2} = 1$ (1).

Façamos então:

$$R = \frac{(\text{CO}_3\text{H}^-)}{(\text{CO}_3\text{H}_2) + (\text{CO}_3\text{H}^-)} = \frac{f_1 [\text{CO}_3\text{H}^-]}{[\text{CO}_3\text{H}_2] + f_1 [\text{CO}_3\text{H}^-]} \quad (\text{V}).$$

A função que, por mais simples, resolvemos adoptar é:

$$\alpha = \frac{R}{1 - R} = \frac{f_1 [\text{CO}_3\text{H}^-]}{[\text{CO}_3\text{H}_2]} \quad (2) \quad (\text{VI}).$$

Desta expressão imediatamente se deduzem as fórmulas que aconselhamos para determinar $[\text{CO}_3\text{H}_2]$.

1.º — A partir da alcalinidade:

$$[\text{CO}_3\text{H}_2] = \frac{f_1}{\alpha} \cdot A \quad (\text{VII}).$$

2.º — A partir de CO_2 total:

$$[\text{CO}_3\text{H}_2] = \frac{f_1}{\alpha + f_1} \cdot C \quad (\text{VIII}).$$

(1) Mesmo para águas muito gaso-carbónicas, como as de Vidago e Pedras Salgadas, a hipótese — aliás geralmente aceite, é de admitir. As razões da falência de cálculo que temos verificado neste tipo hidrológico são de índole diversa, como adiante se dirá.

(2) Usamos no artigo anterior (1), que só se referia a águas de $\text{pH} < 8,35$, a função inversa: $\frac{1-R}{R}$. A função α é porém de preferir sempre.

A fórmula (VII) empregar-se-á na rotina da análise de águas pois evita as determinações de CO_2 total e de CO_2 livre.

A fórmula (VIII) servirá em qualquer caso para verificação dos resultados analíticos quando se tenha determinado C. E a que usamos para as águas minerais.

Querendo uma fórmula de simples confirmação, tem-se:

$$\frac{A}{C} = \frac{a}{a + f_1} \quad (\text{VIH}').$$

Aplicação das fórmulas (VII) ou (VIII). — Estabelecidos os quadros da composição iónica, calcula-se a força iónica, μ , pela fórmula (I).

Nos casos correntes, teremos os aniões:



e os catiões: Na^+ (+ K^+), Ca^{++} , Mg^{++} e Fe^{++} e obrigatoriamente se verificaram as somas dos milival respectivos, que devem ser iguais.

Então, sendo V essa soma ($V = V^- = V^+$), é fácil ver que temos:

$$10^3 \cdot \mu = \frac{1}{2} (2V + \{\text{SO}_4^-\} + \{\text{Ca}^{++}\} + \{\text{Mg}^{++}\} + \{\text{Fe}^{++}\}) \quad (\text{IX}).$$

Todos os valores entre parêntesis se encontram nos quadros iónicos dados pela análise, de modo que é mais rápida a aplicação de (IX) em vez de (I).

Para achar os coeficientes de actividade, f_1 (e f_2) entra-se então com aquele valor de μ (ou de $\sqrt{\mu}$) na tabela I, que elaborámos para dispensar o cálculo pela lei limite de Debye-Hückel (II).

(1) Como se sabe, a concentração do ião bicarbonato é determinada pela alcalinidade, quando estão ausentes quantidades apreciáveis doutros aniões de ácidos fracos: $A = [\text{CO}_3\text{H}^-]$.

Como por vezes há necessidade de conhecer a concentração de H^+ , figuram também na tabela os valores de f_{H^+} que diferem apreciavelmente de f_1 (1). Esses valores são tirados da curva apresentada por Neuss, Rieman e Naiman (4).

As duas últimas colunas da tabela I dão os valores, na maior parte obtidos por interpolação, dos coeficientes de actividade individuais de CO_3H^- e $CO_3^{=}$ que Walker, Bray e Johnston (5) determinaram em soluções de bicarbonato e carbonato de sódio e que em certa zona da força iónica se afastam apreciavelmente de f_1 e f_2 .

Este afastamento não tem porém grande influência nos resultados do cálculo e, por outro lado, essa zona em que ele se verifica já corresponde a salinidade relativamente elevada, que se encontra em poucas águas portuguesas.

No entretanto sempre que μ se situe entre 0,1 e 0,5 pode dar-se preferência aos valores de $f_{CO_3H^-}$ (em vez de f_1) e de $f_{CO_3^{=}}$ (em vez de f_2) quando a predominância do ião sódio entre os catiões seja nítida. Por isso na tabela I incluímos esses valores experimentais.

Lido então na tabela o valor de f_1 (ou de $f_{CO_3H^-}$) que corresponde à força iónica da água, procura-se na tabela II o de α que corresponde ao pH da água.

A aplicação de qualquer das expressões (VII), (VIII) ou (VIII') é então imediata, dando-nos a primeira a concentração de « CO_2 livre» e podendo qualquer delas servir de confirmação.

É este o caso das águas «potáveis» ou «para fins industriais» nas quais não existem outras bases conjugadas de ácidos fracos e assim se justifica o tratamento especial que fizemos deste caso (2).

Mas há certas águas minerais, as sulfúreas neutras (3), para as quais: $A = [CO_3H^-] + [SH^-]$. Então é a fórmula (VIII) que tem aplicação, servindo apenas como confirmação a fórmula (VIII) modificada, isto é, substituindo nela A por $A' = [CO_3H^-]$.

(1) A expressão (II) é uma aproximação legítima para as baixas concentrações mas não é aplicável ao ião H^+ .

(2) V. art. já citado (1).

(3) Na classificação oficial estas águas denominam-se: sulfúricas cálcicas e sulfidricadas.

Para calcular A' há primeiro que fazer a distribuição de S (sulfuração total, menos a que corresponde a $S_2O_3^{--}$) por SH_2 e SH^- .

Distribuição da sulfuração nas águas de $pH < 8,35$.

— Podíamos para SH_2 proceder semelhantemente ao que se expôs para CO_3H_2 . Mas atendendo ao valor muito baixo da 2.ª constante de acidez do ácido sulfídrico, podemos, sem erro sensível, supor este ácido como monoprótico, isto é: $(S^-) = 0$, hipótese perfeitamente aceitável na zona de pH considerada.

Então, usar-se-ão as equações:

$$\left. \begin{aligned} pH &= 7,24 + \log \frac{f_1 [SH^-]}{[SH_2]} \quad (1) \\ S &= [SH_2] + [SH^-] \end{aligned} \right\} \quad (X)$$

donde se tira:

$$\boxed{[SH_2] = \frac{S}{1 + 10^K}} \quad (XI),$$

onde:

$$K = pH - \log f_1 - 7,24 \quad (XII).$$

Então o caminho a seguir no caso destas águas é o seguinte: calcula-se μ como se sabe e tira-se f_1 da tabela I. Calcula-se K da fórmula (XII) e entra-se com o valor do seu antilogaritmo (10^K) na fórmula (XI), onde S nos é dado pela sulfidometria praticada, como é bem conhecido, junto à nascente.

Obteremos assim $[SH_2]$ e, por diferença, $[SH^-]$.

Estamos assim habilitados a calcular $A' = A - [SH^-]$ e portanto a aplicar as fórmulas de confirmação, (VII) ou (VIII) nas quais figura A' em vez de A .

A distribuição de CO_3H_2 faz-se, como já se descreveu, com a fórmula (VIII).

(1) Supõe-se aqui também $(SH_2) = [SH_2]$.

Se S tem um valor elevado, para o cálculo de μ e portanto de f_1 é preciso fazer duas aproximações, supondo na primeira $f_1 = 1$. Este caso é raríssimo na hidrologia portuguesa.

Fórmulas a usar na zona b). — Temos agora $(\text{CO}_3^{=}) > 0$, mas pode supor-se $(\text{CO}_3\text{H}_2) = 0$.

Com base nas expressões das actividades relativas, e escolhendo agora a função:

$$\beta = \frac{(\text{CO}_3\text{H}^-)}{(\text{CO}_3^-)} = \frac{f_1 [\text{CO}_3\text{H}^-]}{f_2 [\text{CO}_3^{=}]}$$
 (XIII)

vem:

$$[\text{CO}_3\text{H}^-] = \frac{\beta f_2}{f_1 + \beta f_2} \times C$$
 (XIV)

e

$$[\text{CO}_3^-] = C - [\text{CO}_3\text{H}^-]$$

ou

$$\{\text{CO}_3^{=}\} = 2(C - [\text{CO}_3\text{H}^-])$$
 (XV)

Como as concentrações de CO_3H^- e $\text{CO}_3^{=}$ são de princípio desconhecidas, faz-se uma primeira aproximação, supondo no quadro dos aniões que essas concentrações são as que dá a expressão (XIV) quando $f_1 = f_2 = 1$, isto é:

$$[\text{CO}_3\text{H}^-]_1 = \frac{\beta}{1 + \beta} = \{\text{CO}_3\text{H}^-\}_1$$
 (1)

e

$$\{\text{CO}_3^{=}\}_1 = 2[\text{CO}_3^{=}]_1 = 2(C - [\text{CO}_3\text{H}^-]_1).$$

Com a força iónica deduzida desta composição, tiram-se valores de f_1 e f_2 na tabela I e calcula-se novamente, com (XIV) e (XV):

$$[\text{CO}_3\text{H}^-] \text{ e } [\text{CO}_3^{=}],$$

valores que se introduzem no quadro dos aniões e já pouco diferem dos que se obterão numa terceira aproximação, sempre dispensável.

(1) O valor de β tira-se da tabela III.

A existência de sulfuração não exige aqui o cálculo da distribuição de S pois que para $\text{pH} > 8,35$ não se comete erro apreciável supondo $\text{S} = [\text{SH}^-]$, isto é, não considerando a presença de ácido sulfídrico livre.

Quando se comparam os valores obtidos com as expressões (XIV) e (XV), com o valor de A' :

$$A' = A - \{\text{BO}_2^-\} - \{\text{SH}^-\} - \{\text{PO}_4\text{H}^-\} \quad (1) \quad (\text{XVI})$$

três casos podem dar-se.

Façamos:

$$A'' = \{\text{CO}_3\text{H}^-\} + \{\text{CO}_3^-\} = [\text{CO}_3\text{H}^-] + 2[\text{CO}_3^{--}] \quad (\text{XVIII}).$$

Podemos ter:

1.º — $A'' > A'$ — Cometeu-se qualquer erro na análise.

Este caso é raríssimo porquanto tal erro já se teria tornado evidente, por exemplo pela desigualdade do número de mval positivos e negativos.

2.º — $A'' = A'$ — É o caso habitual nas águas sulfúreas sódicas portuguesas.

Como definimos:

$$A' = \{\text{CO}_3\text{H}^-\} + \{\text{CO}_3^-\} + \{\text{SiO}_3\text{H}\},$$

este caso corresponde à ausência de ião silicato. Toda a sílica se comporta como indissociada.

3.º — $A'' < A'$ — Há neste caso ião silicato e será:

$$\{\text{SiO}_3\text{H}^-\} = A' - A'' \quad (\text{XIX}).$$

Introduzindo este valor no quadro dos aniões a soma dos respectivos mval deve coincidir com a dos mval dos catiões.

(1) Abstrai-se da concentração de OH^- , pelos motivos já expostos.

Até agora apenas encontrámos duas águas portuguesas, a de Vizela e a das Termas do Carvalhal, que estivessem neste caso. Adiante faremos algumas considerações a tal respeito.

Antes de apresentar os exemplos de aplicação destes cálculos, cuja execução é muito simples e rápida mercê da índole das fórmulas que propomos e das tabelas anexas, devemos notar que a confirmação dos resultados analíticos que essas fórmulas nos fornecem ou os dados novos que nos permitem obter merecem confiança não só pelas bases teóricas donde partimos mas ainda e principalmente porque os outros meios, alguns deles clássicos, que nos permitem verificar uma análise de água têm vindo sempre corroborar aquela confirmação ou a legitimidade desses dados.

Destacamos o princípio da neutralidade eléctrica das soluções ($V^+ = V^-$) que no estado actual da ciência química deve considerar-se quase um dogma.

Finalmente há que fazer referência à «qualidade» da concordância que se pode obter. Bastará um exemplo para esclarecer o assunto: digo que a alcalinidade calculada concorda com a alcalinidade experimental quando o afastamento entre os valores respectivos não excede sensivelmente o erro inerente à determinação experimental. Utilizando uma toma de água de 250 ml e ácido decinormal, o erro admissível é de $\pm 4 \times 0,10 \times 10^{-1} = 0,04$ mval.

Na realidade este erro absoluto pode ser ultrapassado na prática se não se tomarem precauções em certos casos especiais. Outras vezes não chega a atingir-se. Conservemo-lo, no entanto, como ponto de referência.

II

Exemplos de aplicação

No anterior artigo, já por várias vezes citado, fez-se a prova da justeza do cálculo em águas fabricadas artificialmente com composição predeterminada, todas elas pertencentes à zona α).

Apresentam-se agora outros exemplos de águas minero-medicinais portuguesas cuja análise suficientemente desenvolvida fizemos recentemente no Laboratório de Química Analítica do Instituto Superior Técnico. Pertencem elas a vários tipos e, por comodidade, agrupam-se assim:

- 1) Águas de $\text{pH} < 8,35$, não sulfúreas;
- 2) Águas de $\text{pH} < 8,35$, sulfúreas;
- 3) Águas de $\text{pH} > 8,35$, sulfúreas.

Em cada tipo começaremos por apresentar, num quadro, as constantes fundamentais determinadas pela análise; indica-se a seguir as expressões utilizadas no cálculo de acordo com o que ficou exposto e, num outro quadro, comparam-se os resultados deste cálculo com os números experimentais e fazem-se alguns comentários para cada uma das águas.

1) Águas não sulfúreas — $\text{pH} < 8,35$.

	pH	A	A' (1)	C	$\mu \cdot 10^3$	f_1	α
Estoril	6,88	4,70	4,65	5,98	86,1	0,77	2,65
Monfortinho	5,45	0,14	0,14	1,646	0,27	0,98	0,099
Cucos	7,52	5,92	5,90	6,325	61,3	0,79	11,3
Pedrógão	7,64	5,66	5,65	6,036	12,8	0,89	14,6
Vale de Mó	6,42	1,44	1,43	2,204	3,06	0,95	0,92
Castelo de Vide	7,16	6,00	6,00	6,989	25,9	0,85	5,05
Monção (N.ª Sr.ª da Saúde) .	7,55	4,98	4,96	5,338	7,53	0,91	12,2
Monção (S.ª Maria dos Anjos)	7,18	6,34	6,32	7,410	9,00	0,905	5,28

(1) As pequenas diferenças que por vezes se encontram entre A e A', são aqui devidas à presença do ião BO_2^- .

Usou-se a fórmula (VIII):

$$[\text{CO}_3\text{H}_2] = \frac{f_1}{\alpha + f_1} \cdot C$$

No quadro a seguir, compara-se esta alcalinidade calculada com a experimental (A'):

	ALCALINIDADE		Δ
	Achada	Calculada	
Estoril	4,65	4,63	— 0,02
Monfortinho	0,14	0,15	+ 0,01
Cucos	5,90	5,91	+ 0,01
Pedrogão.	5,65	5,69	+ 0,04
Vale de Mó	1,43	1,09	— 0,34
Castelo de Vide	6,00	5,98	— 0,02
Monção (N. ^a Sr. ^a da Saúde)	4,96	4,97	+ 0,01
Monção (S. ^{ta} Maria dos Anjos).	6,32	6,33	+ 0,01

Com excepção da água de Vale de Mó, a concordância é muito boa.

Devemos no entanto notar que os valores de pH indicados no 1.º quadro e que nos serviram para o cálculo das águas de Castelo de Vide e de Cucos foram determinados em amostras armazenadas durante algumas horas em ampolas nas condições atrás referidas.

Junto às nascentes obtiveram-se valores um pouco mais baixos que conduziriam também a menor alcalinidade. Como já tivemos ocasião de dizer, atribuímos o facto à não existência dum verdadeiro equilíbrio, que levaria depois certo tempo a estabelecer-se, na água ao emergir. A hipótese, um pouco estranha, parece confirmar-se pela circunstância de se obter perfeita concordância tomando por base o pH da amostra colhida em recipiente fechado e guardada algum tempo.

O caso de Vale de Mó tem bastante interesse.

Trata-se duma água férrea, onde se determinou: $[\text{Fe}^{++}] = 0,33$. Ora a diferença entre a alcalinidade achada e a que se calcula é: $1,43 - 1,09 = 0,34$; será que o ferro se encontra sob a forma de hidróxido coloidal e é titulado neutrimetricamente tam-

bém? Mais natural é que se trate dum sal básico e então haveria apenas que alterar a representação iónica habitual, o que não colidiria com o princípio da neutralidade eléctrica. A hipótese é, por outros motivos, bastante plausível e haveria interesse em esclarecer o caso. Ao contrário do que acontece na maioria das nossas águas férreas, a resistência de Fe^{II} à oxidação pelo ar na água de Vale de Mó é considerável.

2) Águas sulfúreas — $\text{pH} < 8,35$.

Conhecemos apenas quatro águas portuguesas nestas condições: Caldas da Rainha, Monte Real, Arsenal e Mouchão da Póvoa, tendo nós feito recentemente análise completa à 1.^a e à última. Não seria de estranhar que a concordância no caso de Mouchão da Póvoa fosse má, pois se trata de água muito mineralizada e cuja força iónica já ultrapassa os limites geralmente admitidos para a validade das expressões simplificadas que utilizamos. Obteve-se porém bom acordo, nas condições adiante expostas.

	pH	A	C	S	$\mu \cdot 10^3$	f_1	α
Caldas da Rainha	6,89	5,04	6,314	0,28	66,0	0,78	2,68
Mouchão da Póvoa	6,90	8,75	8,94	3,77	288,0	0,67	2,78

Na tabela a seguir indicam-se além dos valores, calculado e achado, da alcalinidade total, os teores que se obtiveram pelo cálculo do ião sulfidrato e de ácido sulfídrico livre.

As fórmulas utilizadas foram (VIII) e (XI).

	SH^-	SH_2	ALCALINIDADE (A)		Δ
			Achada	Calculada	
Caldas da Rainha	0,10	0,18	5,04	4,99	— 0,05
Mouchão da Póvoa	1,53	2,24	8,75	8,75	0,00

Em qualquer dos casos foi boa a concordância, mas o de Mouchão da Póvoa necessita de comentário.

Esta água, em análise recente (1951), mostrou conservar a composição determinada em 1913 (Dr. H. Mastbaum). Mas num dos dias da colheita, acusou forte sulfuração (a mais alta que se conhece em águas portuguesas) com subida concomitante da alcalinidade de titulação. Em poucas horas, porém, regressou à sua composição tradicional, onde só aparecem vestígios de enxofre «sulfúreo». O fenómeno tem-se repetido.

As constantes indicadas nas tabelas referem-se precisamente ao período de «erupção sulfúrea», pois aproveitámos as amostras colhidas nesse dia também para análise completa.

O valor do pH que se tomou por base foi o determinado no laboratório, cerca de 18 h. após a colheita, sobre amostra conservada ao abrigo do ar. No momento de abertura da ampola a água estava ainda límpida, mas «branqueou» intensamente passados poucos minutos.

O valor do pH na emergência variava de 7,01 a 7,08 e certamente não correspondia a um estado de equilíbrio, hipótese que aqui é muito provável.

3) Águas sulfúreas — pH > 8,35.

Com excepção da água de Monchique, no Algarve, todas as águas examinadas se situam ao norte do Mondego.

Além do valor alto do pH e da existência de sulfuração, todas apresentam elevada concentração de sílica e, com excepção também de Monchique, teor muito alto de fluoreto.

As características fundamentais indicam-se na tabela a seguir:

	pH	A	SH ⁻	$\mu \cdot 10^3$	f ₁	f ₂	β	C
Monchique (S. João) .	9,58	2,64	0,003	6,05	0,92	0,71	4,87	2,186
Vizela (Médico) . .	9,49	2,32	0,24	5,06	0,93	0,73	5,86	1,555
Aregos (Ribeiro) . .	9,19	2,06	0,16	4,30	0,93	0,74	11,56	1,677
Taipas (B. Velho) . .	9,03	1,44	0,096	3,34	0,94	0,77	16,45	1,250
Caldas da Saúde . .	8,75	2,00	0,37	9,26	0,90	0,67	28,5	1,478
Caldas de S. Paulo . .	8,57	4,16	0,17	7,00	0,91	0,69	36,15	4,01
Moledo (Piscina) . .	9,18	1,96	0,097	4,03	0,94	0,75	11,9	1,671
Carvalhal (S. Lázaro) .	9,22	2,22	0,118	4,59	0,93	0,74	10,9	1,114

Os valores de $A' = \{\text{CO}_3\text{H}^-\} + \{\text{CO}_3^-\} + \{\text{SiO}_3\text{H}^-\}$ achados obtêm-se da igualdade: $A' = A - \{\text{SH}^-\} - \{\text{BO}_2^-\} - \{\text{PO}_4\text{H}^-\}$ e serão mencionados adiante, quando os quisermos comparar com os valores *calculados* de $A'' = \{\text{CO}_3\text{H}^-\} + \{\text{CO}_3^-\}$ obtidos pelas fórmulas (XIV) e (XV).

Já vimos que consideramos, sem erro sensível nesta zona, $S = \{\text{SH}^-\}$, o que dispensa aqui o cálculo da distribuição da sulfuração: de facto, praticamente, $[\text{SH}_2] = 0$.

A propósito destas águas sulfúreas alcalinas publicou o malogrado Prof. EGAS PINTO BASTO, há cerca de 15 anos, uma série de artigos pelo Instituto de Hidrologia de Coimbra (6) onde se ocupava precisamente do nosso problema e indicava o caminho lógico para a sua solução que, na essência, é o que propomos hoje. Tratava-se porém duma primeira aproximação, pois a distribuição era feita pelas curvas de neutralização dos ácidos fracos em função das concentrações e não das actividades, isto é, supondo sempre $f_1 = f_2 = 0$.

Travou-se até uma polémica com o Prof. CHARLES LEPIERRE, discussão que ainda hoje merece ser lida e na qual ambos os arguentes conservaram, do princípio ao fim, a maior correcção. Mas a questão não podia nesse momento ser devidamente esclarecida por dois motivos que hoje conhecemos:

- 1) os valores do pH até então determinados, colorimetricamente ou com o eléctrodo de hidrogénio, diferem consideravelmente dos que temos medido com o eléctrodo de vidro, método que por via de regra dá números mais altos;
- 2) desconhecia-se a existência de concentração elevada de ião fluoreto nessas águas, facto que foi por nós revelado em 1935 (7).

Tal concentração é da ordem de 1 mval/l, o que tem importância decisiva para a elaboração do quadro dos aniões.

Parece-me que estamos actualmente em condições de resolver o assunto. Como se verá, a concordância a que as fórmulas propostas conduzem é geralmente muito boa; quando para esta concordância é necessário considerar sílica dissociada, o que sucede em dois dos exemplos apresentados, o valor de $\{\text{SiO}_3\text{H}^-\}$ necessário ao

acertamento da alcalinidade vai também acertar a soma dos mval dos aniões com as dos catiões achada pela análise, o que confirma a legitimidade daquela hipótese. Simplesmente não se encontra relação entre o valor do pH e a distribuição de SiO_2 , isto é, a experiência que temos não justifica para o equilíbrio:



a aplicação de fórmulas análogas às anteriores. Para a sílica o verdadeiro equilíbrio deve ser mais complicado, devendo provavelmente existir modificações estruturais condicionadas por factores que desconhecemos. A circunstância de se tratar de substância com tendência a apresentar-se no estado coloidal e a incerteza que hoje persiste sobre a verdadeira fórmula do ácido silícico em solução, não fazem estranhar a falência do cálculo. Noutra oportunidade tencionamos occuparmo-nos do assunto.

A tabela a seguir indica o resultado dos cálculos e compara os valores de A' (achado analiticamente) com os de A'' (calculados).

	$\{\text{CO}_3\text{H}^-\}$	$\{\text{CO}_3^=\}$	A'	A''	$\{\text{SiO}_3\text{H}^-\}$
Monchique (S. João) . .	1,74	0,90	2,63	2,64	0
Vizela (Médico) . . .	1,28	0,56	2,07	1,84	0,23
Aregos (Ribeiro) . . .	1,52	0,32	1,89	1,84	(0,05)
Taipas (Banho Velho). .	1,16	0,18	1,32	1,34	0
Caldas da Saúde . . .	1,41	0,14	1,56	1,55	(0,01)
Caldas de S. Paulo . . .	3,88	0,26	3,92	4,15	0
Moledo (Piscina) . . .	1,51	0,32	1,84	1,83	(0,01)
Carvalhal (S. Lázaro) . .	1,00	0,23	2,08	1,23	0,85

Para Monchique, Aregos, Taipas, Caldas da Saúde e Moledo há perfeita concordância e não existe sílica dissociada. Os números entre parêntesis na coluna de $\{\text{SiO}_3\text{H}^-\}$ são da ordem de grandeza dos erros e, portanto, não se lhes pode atribuir significação.

Apenas para a água de S. Paulo se encontra discordância. A diferença, $+0,22$, não pode ser atribuível a erros experimentais.

É certo que a acidez real desta água se situa na zona onde coexistem com CO_3H^- quantidades sensíveis de CO_3^- e de CO_3H_2 . Mas empregando aqui os denominadores completos das actividades relativas, encontra-se:

$$\{\text{CO}_3\text{H}_2\} = 0,03; \quad \{\text{CO}_3\text{H}^-\} = 3,85; \quad \{\text{CO}_3^-\} = 0,26,$$

o que não remove o desacordo, pois temos agora $A'' = 4,11$, persistindo um afastamento de $+0,19$, ainda exagerado. Como nesta água se não doseou $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$, pode admitir-se que parte da sulfuração corresponda a este ião e então a concordância seria melhor. O facto fica para averiguar, mas devemos dizer que para outra água ⁽¹⁾ da mesma zona ($\text{pH} = 8,20$) se encontrou, em tempos, idêntico desacordo.

Os exemplos que temos desta zona «intermédia» são pouco numerosos ainda.

Quanto a Vizela e Carvalhal, somos levados a considerar *silica dissociada* que, nesta última água, atinge elevada concentração. O tratamento com resina permutadora de catiões, seguido de titulação acidimétrica, mostrou-nos que ela se comporta realmente como base conjugada de ácido fraco.

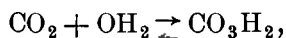
Caso das águas fortemente gaso-carbónicas. — Colaborámos em tempos com o Prof. LEPIERRE na análise das águas de Vidago e Pedras Salgadas (1937), cabendo-nos, entre outras, a determinação do pH na emergência.

Em 1944 procedemos às análises completas das águas de Melgaço e mais recentemente (1951) analisámos a da Fonte Campilho.

Em todas estas análises, só esporadicamente se encontrou acordo satisfatório entre os resultados analíticos e os do cálculo que se expôs. Os valores de $[\text{CO}_3\text{H}_2]$ calculados a partir da alcalinidade são, com excepção de CAMPILHO, *superiores* ao teor encontrado, sendo o afastamento máximo para a água de Vidago I, a mais mineralizada. A determinação mais aproximada dos coeficientes de actividade seguindo o caminho proposto por BETTI e BONINO (8) não faz melhorar o acordo.

(1) Água da nascente «Gruta» das Caldas da Felgueira.

Mas tal circunstância não é de estranhar, pois este género de cálculos exige como premissa o estado de equilíbrio e as águas acentuadamente gaso-carbónicas não estão certamente na emergência «em equilíbrio» mas serão antes sistemas em plena evolução. Supondo mesmo que o pH é determinado fazendo circular a água directamente da nascente através do vaso de medida, isolado da atmosfera (9), reproduzindo o seu estado tal como emerge, existe sempre nela uma fase gasosa «dispersa», constituída essencialmente por CO_2 , cuja pressão real nos é desconhecida. Ora o valor da primeira constante de dissociação de CO_3H_2 é, como se sabe, aparente, pois engloba a constante de equilíbrio do sistema:



a qual se o sistema tiver uma fase gasosa de CO_2 é certamente função da pressão nesta fase. Quer dizer, os valores de α da tabela I não são aplicáveis a tais sistemas.

Há ainda outra causa de erro de natureza diversa: a colheita tal como se faz na nascente para a determinação de CO_2 total dará, com bastante probabilidade, erros consideráveis por diferença. Não é difícil modificar a técnica corrente para adaptá-la ao caso em questão e julga-se que vale a pena fazê-lo. Mas, mesmo assim, persistirá a incerteza quanto às constantes de equilíbrio e até quanto à própria existência dum equilíbrio verdadeiro, no sentido físico-químico desta expressão.

Temos razões para supor que a mesma circunstância se dá em certas águas doutros tipos, mas aqui a técnica de colheita em ampolas, completamente cheias e sem contacto com a atmosfera, resolve o problema, dada a ausência da fase gasosa «dispersa», de pressão desconhecida: passado pouco tempo teremos um estado de equilíbrio verdadeiro que está o mais próximo *possível* do estado da água em emergência.

Para lá desta aproximação nada podemos fazer.

III

Conclusão e considerações finais

Não há dúvida de que o processo de cálculo exposto é de grande utilidade para o analista e permite ao físico-químico representar os resultados da análise das águas minerais de acordo com o que hoje sabemos sobre a teoria das soluções.

Na rotina de análise das águas potáveis, a sua aplicação dispensa a titulação directa de «CO₂ livre» e, em quase todos os casos, também a determinação de «CO₂ total».

Se a teoria de DEBYE e HÜCKEL não tivesse já os seus créditos firmados, os exemplos citados neste artigo e no anterior serviriam para confirmar a validade da sua «lei limite» (expressão II). Mesmo assim, os dados experimentais que se encontram vulgarmente na bibliografia a este respeito referem-se a sistemas muito mais simples do que o são as águas naturais. Por isso, mesmo sob este aspecto, parece ter interesse o que fica exposto.

Permanece em suspenso o problema da dissociação da sílica sobre o qual aparecem na literatura da especialidade afirmações que a nossa experiência não tem confirmado.

No presente trabalho julgamos ter conseguido indicar um processo de cálculo podendo prestar bons serviços ao analista de águas e que se apresenta com um carácter de rigor e de simplicidade que não temos encontrado em outros até hoje propostos.

Lisboa, 20 de Fevereiro de 1952.

TABELA I

$\mu \cdot 10^3$	$\sqrt{\mu}$	f_1 (a)	f_2 (b)	f_{H^+} (c)	$f_{CO_3 H^-}$ (d)	$f_{CO_3^{2-}}$ (e)
0,1	0,01	0,995	0,96	0,995		
0,4	0,02	0,98	0,91	0,99		
0,9	0,03	0,97	0,86	0,98		
1,6	0,04	0,96	0,83	0,97		
3,6	0,06	0,94	0,76	0,96		
6,4	0,08	0,92	0,70	0,94		
10,0	0,10	0,90	0,65	0,92	0,90	0,66
14,4	0,12	0,88	0,61	0,90	0,885	0,615
19,6	0,14	0,865	0,57	0,89	0,87	0,58
25,6	0,16	0,85	0,53	0,88	0,86	0,54
32,4	0,18	0,83	0,49	0,87	0,85	0,52
40,0	0,20	0,82	0,46	0,86	0,835	0,485
48,4	0,22	0,81	0,43	0,86	0,82	0,46
57,6	0,24	0,795	0,40	0,85	0,81	0,435
67,6	0,26	0,78	0,38	0,85	0,80	0,41
78,4	0,28	0,77	0,36	0,85	0,79	0,39
90,0	0,30	0,76	0,34	0,84	0,78	0,37
102	0,32	0,75	0,32	0,84	0,77	0,35
116	0,34	0,74	0,30	0,84	0,76	0,335
130	0,36	0,73	0,29	0,84	0,75	0,32
144	0,38	0,72	0,27	0,83	0,74	0,30
160	0,40	0,715	0,26	0,83	0,73	0,29
176	0,42	0,71	0,25	0,83	0,72	0,275
194	0,44	0,70	0,24	0,84	0,71	0,26
212	0,46	0,69	0,23	0,84	0,705	0,25
230	0,48	0,685	0,22	0,84	0,69	0,24
250	0,50	0,68	0,21	0,84	0,685	0,225

(a) e (b) — Lei limite de Debye.

(c) — Rieman, Neuss e Naiman (4).

(d) e (e) — Walker, Bray e Johnston (5).

TABELA II

pH	α	pH	α	pH	α
5,00	0,035	5,52	0,116	6,14	0,483
5,01	0,036	5,4	0,121	16	0,506
02	0,037	56	0,127	18	0,530
03	0,0375	58	0,133	6,20	0,555
04	0,038	5,60	0,139	22	0,581
5,05	0,039	62	0,146	24	0,603
06	0,040	64	0,152	26	0,637
07	0,041	66	0,160	28	0,667
08	0,042	68	0,167	6,30	0,699
09	0,043	5,70	0,175	32	0,731
5,10	0,044	72	0,183	34	0,765
12	0,046	74	0,192	36	0,802
14	0,048	76	0,201	38	0,841
16	0,051	78	0,210	6,40	0,879
18	0,053	5,80	0,221	42	0,920
5,20	0,055	82	0,231	44	0,964
22	0,058	84	0,242	46	1,01
24	0,061	86	0,253	48	1,06
26	0,064	88	0,266	6,50	1,11
28	0,067	5,90	0,278	52	1,16
5,30	0,070	92	0,291	54	1,21
32	0,073	94	0,305	56	1,27
34	0,077	96	0,319	58	1,33
36	0,080	98	0,335	6,60	1,39
38	0,084	6,00	0,350	62	1,46
5,40	0,088	02	0,366	64	1,52
42	0,092	04	0,384	66	1,60
44	0,095	06	0,402	68	1,67
46	0,101	08	0,422	6,70	1,75
48	0,106	6,10	0,440	72	1,83
5,50	0,111	12	0,461	74	1,92

pH	α	pH	α	pH	α
6,76	2,01	7,38	8,34	8,00	29,5
78	2,10	7,40	8,69	02	30,5
6,80	2,21	42	9,08	04	31,4
82	2,31	44	9,51	06	32,3
84	2,42	46	9,93	08	33,2
86	2,53	48	10,4	8,10	34,07
88	2,65	7,50	10,9		
6,90	2,78	52	11,3	12 ⁽¹⁾	34,8
92	2,91	54	11,8	14	35,6
94	3,05	56	12,4	16	36,3
96	3,19	58	12,9	18	37,0
98	3,35	7,60	13,5	8,20	37,6
7,00	3,50	62	14,3	22	38,2
02	3,66	64	14,6	24	38,9
04	3,84	66	15,3	26	39,6
06	4,02	68	16,0	28	40,2
08	4,22	7,70	16,7	8,30	40,8
7,10	4,30	72	17,4		
12	4,60	74	18,1		
14	4,82	76	18,9		
16	5,05	78	19,7		
18	5,28	7,80	20,5		
7,20	5,52	82	21,3		
22	5,80	84	22,1		
24	6,06	86	23,0		
26	6,35	88	23,9		
28	6,64	7,90	24,8		
7,30	6,93	92	25,7		
32	7,28	94	26,6		
34	7,62	96	27,5		
36	7,96	98	28,5		

(¹) A partir deste valor do pH e até pH=8,36, a função $\log \alpha$ afasta-se um pouco da linearidade. Entre 8,30 e 8,40 pode supor-se, para concentrações não muito altas de CO₂ total, que só existe *bicarbonato* (CO₃H⁻).

TABELA III

pH	β	pH	β	pH	β	pH	β
		9,00	17,6	9,60	4,64	10,20	1,17
		02	17,0	62	4,42	22	1,12
8,40 (1)	45,7	04	16,1	64	4,23	24	1,07
42	44,7	06	15,4	66	4,03	26	1,02
44	43,7	08	14,7	68	3,89	28	0,98
46	42,7	9,10	14,2	9,70	3,69	10,30	0,93
48	41,7	12	13,6	72	3,56	32	0,89
8,50	39,8	14	13,0	74	3,39	34	0,85
52	38,02	16	12,4	76	3,24	36	0,82
54	37,6	18	11,9	78	3,09	38	0,78
56	36,7	9,20	11,4	9,80	2,94	10,40	0,74
58	35,9	22	10,9	82	2,83	42	0,71
8,60	34,8	24	10,4	84	2,69	44	0,67
		26	9,9	86	2,57	46	0,64
62	34,3	28	9,5	88	2,45	48	0,62
64	33,5	9,30	9,2	9,90	2,34	10,50	0,59
66	32,7	32	8,8	92	2,24	52	0,56
68	31,8	34	8,4	94	2,15	54	0,54
8,70	30,6	36	8,0	96	2,07	56	0,51
72	29,9	38	7,6	98	1,97	58	0,49
74	29,0	9,40	7,30	10,00	1,86	10,60	0,47
76	28,0	42	7,00	02	1,80		
78	27,1	44	6,67	04	1,73		
8,80	26,0	46	6,38	06	1,66		
82	25,2	48	6,04	08	1,57		
84	24,3	9,50	5,83	10,10	1,48		
86	23,4	52	5,56	12	1,43		
88	22,5	54	5,31	14	1,36		
8,90	21,5	56	5,08	16	1,32		
		58	4,87	18	1,26		

(1) A partir deste valor e até $\text{pH} = 8,60$ a função $\log \beta$ afasta-se um pouco da linearidade.

RÉSUMÉ

La méthode de calcul des concentrations, dans les eaux naturelles, des acides faibles et de leurs bases conjuguées, méthode qui a été l'objet d'un article antérieur, est simplifiée et étendue au cas des eaux alcalines ($\text{pH} > 8,35$).

Des exemples d'eaux minérales portugaises, analysées complètement, démontrent la légitimité du calcul dans la plupart des cas.

Sous sa forme actuelle, la méthode est d'application très facile et rapide et son emploi paraît de conseiller dans la pratique courante d'analyse des eaux potables, industrielles et minérales.

SUMMARY

The method developed in a previous paper for calculating the concentration, in natural waters, of weak acids and its conjugate bases, is now generalised to alkaline waters ($\text{pH} > 8,35$) and presented in a way which renders easier its application in practice.

A few examples of portuguese mineral waters that have been fully analysed shows, generally, a fair agreement between the calculated and experimental values.

It is believed that this method of calculation, the theoretical ground of which is described, should be quite useful in the routine of water analysis.

BIBLIOGRAFIA

- (1) A. HERCULANO DE CARVALHO: «Um processo de cálculo de CO_2 livre nas águas». Rev. Q. Pura e Apl. — IV Série, 1 Ano, Vol. xxxiii.
- (2) A. PERES DE CARVALHO: «Le pH et les eaux minérales portugaises» — XIII Congresso Internacional de Hidrologia, de Climatologia e de Geologia Médicas. — Lisboa — Out. 1930.
- (3) MCKINNEY: Ind. Eng. Chem. — An. Ed. Vol. 3, p. 191 (1931).
- (4) W. RIEMAN, J. D. NEUSS e B. NAIMAN: «Quantitative Analysis» — N. Y., 1942.
- (5) WALKER, BRAY e JOHNSTON: J. A. C. S. Vol. 49, p. 1255 (1927).
- (6) EGAS F. PINTO BASTO: «Contribuição para o estudo das águas sulfúreas portuguesas». Separata da Rev. da Fac. de Ciências da Universidade de Coimbra. 1935.
- (7) A. HERCULANO DE CARVALHO: «O doseamento do flúor». Em separata da Rev. Q. Pura e Apl. 1936.
- (8) MARIO BETTI e G. B. BONINO: «Sopra un nuovo metodo de rappresentazione della composizione delle acque minerali». Separata das Atti della Società Ligustica di Scienze e Lettere. Génova, 1926.
- (9) R. COUGEIRO DA COSTA: Comunicação ao II Congresso Luso-Espanhol de Hidrologia Médica. Madrid, 1950.

Estudo químico analítico de alguns produtos com D. D. T.

PELO

Engenheiro-Agrónomo Isidoro Costa Netto

Director do Laboratório Central de Normalização e Fiscalização de Produtos

Introdução

O presente trabalho, efectuado no Laboratório Central de Normalização e Fiscalização de Produtos ⁽¹⁾, tem como finalidade estudar comparativamente, sob o aspecto químico analítico, vários produtos existentes no mercado nacional, conhecidos pela designação de D. D. T. técnico e os insecticidas em pó que os contêm.

O D. D. T. técnico consta, como é sabido, duma mistura de p. p'-diclorodifenil-tricloroetano e o, p-dicloro-difenil-tricloroetano, obtido industrialmente, em que o último entra em teor variável até limite máximo de 30 %. A acção insecticida deve-se ao primeiro dos isómeros citados.

Os insecticidas em pó à base de D. D. T. são constituídos por misturas de D. D. T. técnico com substâncias inertes na sua totalidade, ou contendo também outras, activas contra os insectos, tais como o píreto, a rotenona, ou o cube. Estes insecticidas em pó com D. D. T. são aplicáveis em polvilhações, ou em pulverizações quando, pela mistura das substâncias inertes, se dá ao produto a propriedade de suspensibilidade na água.

(1) Trabalho efectuado em 1950.

Num estudo efectuado, em 1949, neste Laboratório (4), pelo Engenheiro-Agrônomo JOSÉ DE OLIVEIRA E SOUSA MELO, após discussão do produto designado por D. D. T., foram apreciados os métodos para a sua análise corrente e dos insecticidas que o contêm. Para esse efeito foi obtido no Laboratório o p, p', dicloro-difenil-tricloroetano e preparados também os seus insecticidas com as substâncias inertes, ou de qualquer outra forma activas, usualmente utilizadas na indústria.

Foi assim possível eleger os métodos de análise química mais convenientes para os diversos produtos, no sentido de neles ser determinado não só o teor em D. D. T. total ou técnico (mistura de p, p', D. D. T. e o, p. D. D. T.), mas também o teor em p, p', D. D. T.

Fornecidas agora ao Laboratório várias amostras de produtos designados por D. D. T. técnico e dos seus insecticidas em pó, uns destes aplicáveis para polvilhações e outros molháveis, para pulverizações, nelas se determinou, pelos métodos analíticos preconizados no citado estudo :

1.º) *A percentagem de substância activa (p, p' D. D. T.) apresentada pelas diversas amostras de D. D. T. técnico e*

2.º) *A percentagem de D. D. T. técnico nas amostras dos insecticidas em pó.*

Pela análise de várias amostras destes insecticidas, colhidas em diversos níveis da mesma embalagem ou embalagens diferentes, procurou-se também saber se a homogeneização dos produtos foi ou não perfeita.

Para complemento destas análises, procedeu-se ainda ao estudo das seguintes propriedades físicas dos insecticidas à base de D. D. T.:

1.º — Grau de pulverização.

2.º — Poder de aderência dos produtos para polvilhar.

3.º — Poder de suspensão na água dos produtos para pulverizar.

Material e Métodos

O material sobre que incidiu o presente trabalho é constituído por amostras de:

1.º) D. D. T. técnico:

Proveniência do produto	Número das amostras	Fabricante ou fornecedor
Fabrico nacional	1	Indústria nacional de Produtos Químicos, L. ^{da}
Fabrico inglês	2	English Export
	3	Metallurgical Chemists, L. ^{td}
Fabrico italiano	4	Rumianca
Fabrico norte-americano	5	California Spray Che-Corp.
	6	E. I. du Pont
	7	John Powell & C. ^o Inc.
	8	Monsanto Chemical, L. ^d
	9	Volker Chemical Works

2.º) Insecticidas em pó:

Forma de aplicação do produto	Proveniência do produto	Número das amostras	Designação do produto	Percentagem anunciada de D. D. T. técnico	Numero das amostras do D. D. T. técnico presente
Em polvilhações	Totalmente fabricado em Portugal	10	Gesarol	10 0/0	1
		11	Neocid	10 0/0	1
	Misturado em Portugal	12	D. D. T. K—O	10 0/0	6
		13	Insecticida flexa	10 0/0	3
		14	Panfonal	10 0/0	8
		15	Regisol	5 0/0	3
		16	Regisol	20 0/0	3
	Totalmente importado	17	Dredit	10 0/0	
		18	Suisect	5 0/0	
		19	Suisect (com pí-retro)	4 0/0	
Em pulverizações (produto molhável)	Totalmente fabricado em Portugal	20	Gesarol	20 0/0	1
	Misturado em Portugal	21	Bug Buster	20 0/0	6
		22	De Toxil	20 0/0	4
		23	Insectida flexa	20 0/0	3
		24	Panfonal	50 0/0	8
		25	Regisol	10 0/0	3
		26	Regisol	20 0/0	3
		27	Dedetane	20 0/0	
		28	Suisect	5 0/0	
		29	Trinil	50 0/0	

A análise química efectuada consta da determinação do p-p' dicloro-difenil-tricloroetano nos produtos designados por D. D. T. técnico e da percentagem de D. D. T. técnico (ou total) nos insecticidas. Para esse fim, as conclusões obtidas pelo Engenheiro-Agrónomo SOUSA MELO, no seu estudo comparativo de métodos de análise qui-

mica dos insecticidas à base de D. D. T. (4), conduziram-nos à aplicação dos seguintes processos:

Método de J. B. La Clair (2) (3), para a determinação do p, p' dicloro-difenil-tricloroetano, nos produtos designados por D. D. T. técnico.

Métodos da «Association of Official Agricultural Chemists» tendo em conta a presença, ou ausência, de enxofre ou de sulfocianatos orgânicos, bem como de outras substâncias orgânicas insecticidas (1) (3), para a determinação do D. D. T. total nos insecticidas em pó com 10⁰/₀ ou mais, desse produto.

Métodos de Gunther tendo em conta a presença, ou ausência, de enxofre ou de sulfocianatos orgânicos, bem como outras substâncias orgânicas insecticidas (2) (3), para a determinação do D. D. T. total nos insecticidas em pó com menos de 10⁰/₀ desse produto.

Em todos os insecticidas foi também determinado o D. D. T. total pelo método preconizado pelo Laboratório da fábrica Rosental, pertencente à firma J. R. GEIGY A. G..

A presença de cloretos solúveis foi tomada, na devida conta, para as determinações de D. D. T. efectuadas.

Quanto aos métodos físicos de análise, foram utilizados nos insecticidas em estudo, os seguintes:

Prova de peneiração de uma hora em aparelho do tipo preconizado por J. ENGELMANN, modificado. Utilizaram-se 5 tamises, sendo os primeiros três de seda, com malhas de 720, 300 e 193 milésimos de milímetro, aproximadamente e os dois últimos de bronze fosforoso com malhas de 130 e 88 milésimos de milímetro.

Prova da aderência nos insecticidas para polvilhar, determinada pelo método de TRAPPMAN. O poder de aderência é indicado em percentagem do que revela o caolino lavado, em pó, satisfazendo aos requisitos exigidos pela norma americana.

Prova de capacidade de suspensão na água nos insecticidas para pulverizar, determinada pelo método corrente.

Resultados e sua apreciação

Os resultados obtidos para a percentagem de p.p'-diclorodifenil-tricloroetano nos diferentes produtos designados por D. D. T. técnico foram os seguintes:

Número das amostras	p. p' D. D. T. %		
	Determinações		Média
	1. ^a	2. ^a	
1	80,80	80,40	80,60
2	83,14	83,14	83,14
3	86,84	86,84	86,84
4	77,68	77,29	77,49
5	78,46	78,46	78,46
6	77,68	77,29	77,49
7	78,46	78,65	78,55
8	81,19	84,00	81,04
9	77,88	77,88	77,88

A interpretação estatística destes resultados, obtida por simples análise de variância indica-nos existirem diferenças significativas entre vários dos produtos estudados, tanto para a probabilidade de 5 0/0, como para a de 1 0/0.

Origem da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F		
				Calculado	Tabelar	
					50/0	10/0
Entre as subclasses	159,10	8	19,8875	688,15	3,23	3,47
Dentro das subclasses	0,26	9	0,0289			
Total	159,36	17	9,3741			

Pelo ensaio de *t* e em face das médias aritméticas, vem

$$s_D \times t = 0,181 \text{ para } P = 5 \text{ 0/0}$$

$$s_D \times t = 0,260 \text{ para } P = 1 \text{ 0/0}$$

donde resulta que para a probabilidade 5 % são significantes entre si as amostras cujas médias das duas determinações diferirem em mais de 0,181 para a probabilidade de 1 %.

Conclui-se portanto, não serem significativas apenas as diferenças apresentadas entre si pelos produtos designados por D. D. T. técnico, correspondentes às amostras n.^{os} 5 e 7 e os correspondentes às amostras 4 e 6.

Os resultados obtidos para a percentagem de D. D. T. total nos insecticidas estudados foram:

Número da amostra	D. D. T. total %					
	Métodos da A. O. A. C. (a) e de Gunther (b)			Métodos da Celgy		
	Determinações		Média	Determinações		Média
	1. ^a	2. ^a		1. ^a	2. ^a	
10 (a)	8,70	8,75	8,72	9,90	9,93	9,92
11 (a)	9,74	9,64	9,69	9,85	9,92	9,88
12 (a)	7,23	7,09	7,16	7,11	7,28	7,14
13 (a)	10,59	10,59	10,59	10,62	10,63	10,63
14 (a)	10,97	10,59	10,78	11,55	11,55	11,55
15 (b)	5,53	5,46	5,50	5,01	4,94	4,98
16 (a)	19,86	19,86	19,86	21,53	21,39	21,46
17 (a)	10,68	10,64	10,66	11,34	11,69	11,52
18 (b)	4,93	4,79	4,86	4,86	4,82	4,84
19 (b)	6,03	5,74	5,88	4,86	4,93	4,89
20 (a)	17,91	18,79	18,35	20,19	20,19	20,19
21 (a)	20,04	20,04	20,04	20,54	20,61	20,58
22 (a)	19,10	19,10	19,10	19,09	19,09	19,09
23 (a)	21,00	21,00	21,00	21,17	21,22	21,20
24 (a)	46,80	47,04	46,92	48,86	48,51	48,68
25 (a)	9,45	9,27	9,36	7,26	7,23	7,24
26 (a)	18,15	17,96	18,05	17,28	17,35	17,32
27 (a)	20,04	20,04	20,04	19,75	19,96	19,86
28 (b)	5,53	5,32	5,42	4,57	4,57	4,57
29 (a)	51,06	51,53	51,29	49,78	50,49	50,14

Vejamos então, por intermédio dos valores encontrados para os vários grupos de insecticidas anunciados com a mesma percentagem

de D. D. T. total, se há diferenças significativas entre os dois tipos de métodos aplicados e entre os diversos produtos. Procedendo à análise de variância temos:

Grupos de Insecticidas	Origem da variação	Somadas do quadrado	Graus de liberdade	Quadrado médio	F		
					Calculado	Tabelar	
						50 %	1 %
Com menos de 10 % de D. D. T.	Entre métodos	1,4221	1	1,4221	0,243	243	6,08
	Entre insecticidas . . .	0,6961	3	0,2320	3,972	8,76	27,13
	Erro. . . .	0,6419	11	0,0584			
	Total . . .	2,7601	15				
Com 10 % de D. D. T.	Entre métodos	0,1344	1	0,1344	2,717	248	6,21
	Entre insecticidas . . .	53,3543	6	8,8924	24,349	3,87	7,39
	Erro. . . .	7,3042	20	0,3652			
	Total . . .	60,7929	27				
Com 20 % de D. D. T.	Entre métodos	1,4950	1	1,4950	5,151	248	6,21
	Entre insecticidas . . .	31,6490	6	5,2748	18,189	3,87	7,39
	Erro. . . .	5,8003	20	0,2900			
	Total . . .	38,9443	27				
Com 50 % de D. D. T.	Entre métodos	0,1880	1	0,1880	5,028	230	5,76
	Entre insecticidas . . .	16,9700	1	16,9700	17,952	6,61	16,26
	Erro. . . .	4,7263	5	0,9453			
	Total . . .	21,8843	7				

Os dois métodos de análise seguidos para a determinação do D. D. T. total, no caso dos insecticidas em pó indicados como contendo menos de 10 % desse produto, não se mostraram significativos, em conjunto, para as duas probabilidades ensaiadas. Quanto a estes insecticidas, se bem que, pelo cálculo efectuado, não se verifique

significância entre eles, tendo em conta os dois métodos de análise, pode-se, no entanto, verificar que, em relação à percentagem declarada se mostra com diferença significativa, para as duas probabilidades que vimos aplicando, o correspondente à amostra n.º 19. Com efeito, calculando as diferenças D entre a percentagem declarada e as médias obtidas, pelo conjunto dos dois métodos de análise; determinando depois os correspondentes valores de $t = \frac{D}{s_D}$ e comparando-os com os tabelares, vem:

Número das amostras	D	t calculado	t tabelar	
			5 o/o	1 o/o
15	0,23	1,91	2,20	3,106
18	0,15	1,25		
19	0,39	3,25		
28	0,01	0,80		

No caso dos insecticidas em pó indicados como contendo 10 o/o de D. D. T. total, os dois métodos de análise seguidos para a determinação deste, não se mostraram também significantes, em conjunto, para as duas probabilidades em ensaio. Pelo contrário, é revelada significância entre os insecticidas, tendo em conta o conjunto dos dois métodos. Pelo ensaio de t , temos que $s_D \times t = 0,88$ para a probabilidade de 5 o/o e $s_D \times t = 1,20$ para a probabilidade de 1 o/o; donde, observando as diferenças entre as médias encontradas para os vários insecticidas, considerando os dois métodos de análise, em conjunto, se verifica apenas não haver significância entre os correspondentes às amostras n.ºs 13, 14 e 17, bem como entre as amostras n.ºs 10 e 11.

Em relação à percentagem declarada, mostram-se sem diferenças significativas apenas os produtos correspondentes às amostras n.ºs 10, 11 e 13. As percentagens reveladas pelas amostras n.ºs 12 e 25 devem considerar-se inferiores às declaradas e superiores às das amostras n.ºs 14 e 17. Com efeito, temos:

Número das amostras	D	t calculado	t tabelar	
			5 %	1 %
10	0,68	2,251	2,086	2,845
11	0,21	0,694		
12	2,82	9,337		
13	0,61	2,020		
14	1,16	3,841		
17	1,09	3,699		
25	1,70	5,629		

Para os insecticidas em pó indicados como contendo 20 % de D. D. T. total, temos, por considerações análogas às anteriores, que os dois métodos de análise se mantêm não significantes, embora o correspondente valor de F se aproxime já muito mais do máximo tabelar. Pelo contrário, é revelada significância entre os insecticidas, tendo em conta o conjunto dos dois métodos. O ensaio de t dá-nos $s_D \times t = 0,79$ para a probabilidade de 5 % e $s_D \times t = 1,08$ para a probabilidade de 1 %; donde, observando as diferenças entre as médias encontradas para os vários insecticidas, considerando os dois métodos de análise em conjunto, se verifica não haver significância entre os correspondentes às amostras n.ºs 16 e 21, 16 e 23, 16 e 27, 20 e 22, 20 e 27, bem como 21 e 27. Em relação à percentagem declarada, mostram-se sem diferenças significativas os produtos correspondentes às amostras n.ºs 21 e 27. As percentagens das amostras n.ºs 20, 22 e 26 devem considerar-se inferiores às declaradas e superiores as das amostras n.ºs 16 e 23. Com efeito, temos:

Número das amostras	D	t calculado	t tabelar	
			5 %	1 %
16	0,66	2,454	2,086	2,845
20	0,73	2,714		
21	0,30	1,115		
22	0,91	3,383		
23	1,10	4,089		
26	2,32	8,624		
27	0,05	0,186		

Quanto aos dois insecticidas em pó indicados como contendo 50% de D. D. T. total, mostraram-se significantes entre si, embora não o sejam em relação à percentagem declarada. Os dois métodos de análise neles aplicados também não se mostram significantes para qualquer das prababilidades ensaiadas.

Número das amostras	D	t calculado	t tabelar	
			5 o/o	1 o/o
24	2,20	2,26	2,57	4,03
29	0,71	0,73		

Para verificar se a homogeneização dos produtos, no seu fabrico, foi ou não perfeita, determinamos a percentagem de D. D. T. total, pelo método do laboratório da GEIGY, em duas embalagens diferentes de cada insecticida, ou em dois diversos níveis da mesma embalagem, nos casos em que só foi uma enviada para análise.

Os resultados obtidos foram:

Número das amostras	Embalagens ou níveis			
	1.º		2.º	
	Determinações		Determinações	
	1	2	1	2
10	9,90	9,93	9,90	9,70
11	9,85	9,92	9,92	9,77
13	10,63	10,63	10,70	10,63
15	5,01	4,94	5,04	5,21
17	11,34	11,69	11,56	11,56
19	4,86	4,93	4,86	4,86
20	20,19	20,19	20,19	20,19
21	20,54	20,61	20,61	20,39
22	19,09	19,09	19,52	19,66
23	21,17	21,22	21,07	21,92
26	17,28	17,35	17,52	17,49
27	19,75	19,96	19,79	20,00
29	49,78	50,49	51,06	50,49

Estes resultados interpretados por análise de variância indicam não haver deficiências de homogeneização em qualquer caso, tendo em conta a probabilidade de 1 0/0. De facto, temos:

Origem da variação	Soma do quadrado	Graus de liberdade	Quadrado médio	F		
				Calculado	Tabelar	
					5 0/0	1 0/0
Entre embalagens ou níveis	0,2050	1	0,2050	4,84	4,10	7,35
Entre insecticidas	6546,3580	12	—			
Erro	1,6077	38	0,0423			
Total	6548,1707	51				

Os resultados obtidos no ensaio físico da aderência dos insecticidas para polvilhar são valores relativos nas condições do método aplicado. É possível comparar os insecticidas entre si, excluindo porém a ideia de poderem ser verificados os mesmos resultados, em diversas condições. Os números encontrados foram:

Número das amostras	Aderência em relação à do caolino (100)	
	Repetições	
	1.ª	2.ª
10	222	223
11	119	152
12	142	160
13	63	63
14	79	79
15	32	63
16	79	81
17	206	168
18	47	47
19	317	255

Os resultados obtidos no ensaio da capacidade de suspensão na água dos insecticidas para pulverizar foram os seguintes:

Número das amostras	Capacidade de suspensão %	
	Repetições	
	1. ^a	2. ^a
20	50,2	53,0
21	3,0	6,7
22	46,5	47,7
23	48,5	51,4
24	27,4	26,7
25	9,1	10,4
26	34,8	31,7
27	78,8	83,1
28	59,6	58,2
29	49,3	47,9

A análise de variância dos resultados obtidos nestes dois ensaios indica-nos existirem, para as probabilidades de 5 % e 1 %, diferenças significativas entre os insecticidas.

Enseios	Origem da variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F		
					Calculado	Tabelar	
						5 %	1 %
Aderência	Entre as sub-classes . .	119795	9	13310	34,75	3,02	4,95
	Dentro das sub-classes . .	3834	10	383			
	Total . . .	123629	19				
Capacidade de suspensão	Entre as sub-classes . .	9452,99	9	1053,66	512,2	3,02	4,95
	Dentro das sub-classes . .	32,79	10	3,28			
	Total . . .	9515,78	19				

Procedendo aos ensaios de t para ambos os casos, temos:

1.º para a aderência $s_D \times t = 43,45$ para a probabilidade de 1 % e $s_D \times t = 61,79$ para a probabilidade de 5 %;

2.º para o poder de suspensão $s_D \times t = 4,03$ para a probabilidade de 1 % e $s_D \times t = 5,74$ para a probabilidade de 5 %.

Desta forma, tendo em atenção as médias obtidas

Número das amostras	Aderência (médias)	Número das amostras	Capacidade de suspensão (médias)
10	222	20	51,6
11	135	21	4,8
12	151	22	47,1
13	63	23	49,9
14	79	24	27,0
15	47	25	9,8
16	80	26	33,2
17	187	27	80,4
18	47	28	53,9
19	286	29	48,6

verifica-se, pela sua comparação e tendo em conta o cálculo efectuado, que não se revelaram significativamente diferentes os resultados referentes à aderência das amostras n.ºs 11 e 12, 12 e 17, 13, 14, 15 e 16, bem como as n.ºs 13, 14, 15, 16 e 18. As restantes mostraram-se significativamente diferentes entre si. O maior poder de aderência foi obtido na amostra n.º 19, seguindo-se a 10 a 17 e a 12 e 11, depois as 13, 14, 16 e, finalmente as 15 e 18.

Para o caso da capacidade de suspensão, temos como significativamente diferentes entre si, apenas os resultados referentes às amostras n.ºs 20, 23 e 29, bem como às n.ºs 22, 23 e 29. O maior poder de suspensão foi dado pela amostra n.º 27, segue-se a n.º 28, depois o grupo das n.ºs 20, 23 e 29, depois a 22 e, finalmente, pela ordem indicada, as n.ºs 26, 24 e 25.

Quanto à prova de peneiração, não foi efectuada a interpretação estatística dos resultados, visto existir apenas uma observação para cada insecticida.

Os valores obtidos foram:

Número das amostras	Tamises					Substância peneirada %
	1.º	2.º	3.º	4.º	5.º	
10	—	1,0	2,10	2,70	2,50	91,70
11	—	—	0,05	0,43	2,60	96,92
12	—	0,60	0,50	0,90	3,40	94,60
13	—	0,56	2,11	2,96	5,05	89,92
14	—	0,75	2,23	5,98	10,53	80,51
15	—	0,36	0,53	1,59	3,42	94,10
16	—	—	0,70	1,10	6,10	92,10
17	0,23	0,22	0,45	0,35	0,92	97,83
18	0,01	0,03	0,33	2,17	2,99	94,47
19	0,33	0,76	2,75	4,87	7,00	84,09
20	—	0,30	2,20	1,83	4,10	91,57
21	—	3,75	3,31	3,54	7,47	82,03
22	0,05	1,90	3,30	2,10	4,40	88,25
23	—	0,10	0,94	1,43	2,83	94,70
24	0,9	0,58	1,06	1,00	5,03	91,43
25	—	—	0,40	0,60	0,73	98,27
26	—	1,50	5,50	4,40	6,90	81,70
27	—	0,15	1,50	1,50	7,25	89,60
28	—	0,90	1,80	1,40	3,40	92,50
29	—	1,80	4,80	2,40	5,20	85,80

Conclusões

Em face do estudo efectuado, surgem as seguintes conclusões:

I — Pela determinação do *p. p'*-dicloro-difenil-tricloroetano nos produtos designados por D. D. T. técnico, verifica-se apresentarem estes diversas percentagens do isómero activo, variando entre cerca de 87 % e 77 %.

Pela ordem decrescente da sua riqueza, temos:

- 1.º — Os do fabrico inglês, que analisamos;
- 2.º — O da firma Monsanto Chemical, Ltd.;
- 3.º — O de fabrico nacional;
- 4.º — Os das firmas California Spray Che. e John Powell & C.º;
- 5.º — O da firma Volker Chemical Works;
- 6.º — O de fabrico italiano e o da firma E. I. du Pont.

II — Tendo em consideração o conjunto dos valores obtidos pelos dois métodos de análise aplicados para a determinação do D. D. T. total, apresentam-se revelando percentagens inferiores às declaradas, apenas os seguintes insecticidas:

D. D. T. K-O a 10 0/0 (amostra n.º 12)
Regisol molhável a 10 0/0 (amostra n.º 25)
Regisol molhável a 20 0/0 (amostra n.º 26)
Gesarol molhável a 20 0/0 (amostra n.º 20)
De De Toxil molhável a 20 0/0 (amostra n.º 22)

É de notar que o Gesarol molhável a 20 0/0 não satisfaz à percentagem declarada tendo em conta apenas o método de determinação da « Association of Official Agricultural Chemists ». Os restantes insecticidas indicados não satisfizeram nos dois métodos aplicados.

III — Tendo em consideração o conjunto dos valores obtidos pelos dois métodos de análise aplicados para a determinação do D. D. T. total, apresentam-se revelando percentagens idênticas os seguintes insecticidas:

Produtos a 5 0/0 de D. D. T.
todos

Produtos a 10 0/0 de D. D. T.

- 1.º — Insecticida flexa, Panfonal e Dredit;
- 2.º — Gesarol e Neocid.

- 3.º — Insecticida flexa a 20 0/0 e D.D.T. K-O 10 0/0;
- 4.º — Suisect 5 0/0 e Regisol 5 0/0;
- 5.º — Gesarol 20 0/0, gesarol 10 0/0, regisol 20 0/0 e Suisect 5 0/0;
- 6.º — Panfonal 50 0/0, dedetano 20 0/0;
- 7.º — Insecticida flexa 10 0/0;
- 8.º — De De toxil 20 0/0;
- 9.º — Trinil 50 0/0;
- 10.º — Suisect com piretro 4 0/0;
- 11.º — Bug Buster 20 0/0;
- 12.º — Regisol 20 0/0;
- 13.º — Panfonal 10 0/0.

Trabalhos consultados

- 1 — A. O. A. C. — *Changes in methods of Analysis 6. Insecticides and Fungicides*. In «Journal of the Association of Official Agricultural Chemists», 1947, vol. 30, pág. 63 e seguintes.
- 2 — LA CLAIR, J. B. — *Determination of 1 — Trichloro — 2,2-bis (p-chlorophenyl) ethane in D. D. T. Dusts and Oil Solutions*. In «Industrial and Engineering Chemistry — Analytical Edition», 1946, pág. 763.
- 3 — MELO, JOSÉ DE OLIVEIRA E SOUSA. — *Alguns métodos de análise química de insecticidas à base de D. D. T.* Relatório, 1949.
- 4 — MELO, JOSE DE OLIVEIRA E SOUSA. — *Estudo comparativo de alguns métodos de análise química de insecticidas à base de D. D. T.* Relatório, 1949.

Estudos sobre a condução eléctrica em hidrocarbonetos líquidos

PELO

Prof. João Cristóvão Cardoso

da Faculdade Nacional de Filosofia da Universidade do Brasil

O conceito de dieléctrico pode, de uma maneira geral, ser descrito em termos de condutividade e de constante dieléctrica. Variando estas duas constantes físicas em um mesmo sentido, uma seriação de seus valores coloca em posições extremas os condutores e os isolantes, termos desprovidos de significação absoluta; mas representando apenas substâncias que se caracterizam respectivamente por altas e baixas condutividades.

O quadro abaixo ⁽¹⁾ é suficientemente explicito para mostrar a correlação entre a condutividade (ou seu inverso) e a constante dieléctrica, e o modo por que se enquadram as substâncias ditas *dieléctricos*, à custa de seus valores.

10^{-20}	1	10^0	10^{10}	10^{15}	10^{20}
	80	20	6	3	2
		Diélectricos			
Condutores		Semicondutores		Isolantes	

⁽¹⁾ A. GERMANT — *Liquid Dielectrics* — John Wiley & Sons, N. York, 1933 (pág. 4).

Ficaram assim como dieléctricos aquelas cuja constante esteja compreendida entre 1 e 30.

A existência de uma condutividade mensurável, mesmo baixa, sugere a investigação da natureza da corrente através do dieléctrico e a verificação do seu carácter iónico ou electrónico.

No caso de dieléctricos sólidos, ainda que «instintivamente julgemos que a condutividade é da mesma natureza geral que a dos metais», a experiência desautoriza o exclusivismo na opinião instintiva. Haverá evidentemente a considerar a natureza própria do dieléctrico e as circunstâncias da observação.

Nos sólidos iónicos a influência de um campo intenso determina a migração iónica, seja intersticial seja através das falhas da rede, mas não nos parece bem esclarecido o que ocorre em relação aos sólidos que SERTZ ⁽¹⁾ classifica como cristais moleculares, em que ligações de covalência não conduzem a pensar em comportamento semelhante ao precedente.

Nos dieléctricos gasosos impõe-se o mecanismo iónico de condução, suficientemente baseado em dados experimentais abundantes.

A tendência geral será utilizar o modelo do gás para a representação da condução nos líquidos. De facto, como nas soluções aquosas, nas de solventes orgânicos de baixa constante dieléctrica os resultados das investigações deixam bem claro o acerto do ponto de vista, ainda que não sejam tão evidentes as provas experimentais que permitam uma extensão àqueles solventes puros.

É certo que, para determinadas constituições químicas pode, sem esforço, ser feita uma assimilação ao modelo interpretativo da condutividade da água pura, como por exemplo, nas substâncias portadoras de oxidrilos alcoólicos ou fenólicos, em que o próprio comportamento químico é coerente com este ponto de vista.

O mesmo, porém, não ocorre com hidrocarbonetos, cujas propriedades muito se afastam das que apresentam as substâncias acima mencionadas, e cujas estruturas dificilmente explicariam uma ionização.

Para estes, tem sido invocadas outras ideias, como sejam uma

(1) SERTZ — *Modern Theory of Solids*. — Mac Graw Hill Book C.^o. N. York, 1940.

condutividade de natureza fotoeléctrica, quando se não possa imaginar a presença de impurezas, estranhas ao líquido ou dele resultantes, por um processo químico qualquer. A acção da irradiação luminosa, de raios cósmicos, seria a responsável pela presença de electrons livres no dieléctrico determinando a condução.

Pretendemos com nosso trabalho investigar sobre a natureza da condução eléctrica em hidrocarbonetos líquidos. Estamos convencidos de que mais claros se tornarão os resultados de pesquisas sobre condução dieléctrica, quando se realizam sobre substâncias quimicamente definidas, em que dados estruturais ampliem os horizontes do raciocínio, favorecendo-o com possíveis analogias e quiçá uma visão teórica de certa consistência. Impõe-se evidentemente, que todo material em estudo cumpra rigorosas exigências de pureza sem o que possivelmente se invalidariam as condições acima referidas. A este respeito mais oportuno é o trabalho com líquidos cujos meios de purificação permitem de um modo geral um resultado melhor, especialmente quando se trate de substâncias bastante resistentes, sem alteração química, às variações de temperatura.

Preenchem os requisitos enunciados os três carbonetos objecto de nosso trabalho, — benzeno, tolueno, m-xylene, — sendo de acrescentar a vantagem da proximidade química, e da gradação com que se complicam as estruturas a partir do primeiro, mercê da introdução de um e dois grupos CH_3 .

Não são de prever para estas substâncias alterações de constituição nos limites das condições experimentais, principalmente se uma purificação exaustiva precedeu seu emprego. Esta mesma é, conquanto trabalhosa, de feitura razoavelmente simples, visto o bom conhecimento das constantes físicas destes carbonetos, e especialmente da cómoda ordem de grandeza de suas temperaturas de ebulição. Assim, destilações sucessivas em bom aparelho de fraccionamento conduzem a produtos bastante puros, e ainda mais, se os traços de humidade eventualmente presentes forem eliminados à custa de sódio metálico.

Procedendo desta forma, e armazenando o produto obtido ao abrigo de contaminação ulterior, encontramos em condições se não ideais, pelo menos suficientemente boas para o tipo de pesquisa a realizar.

O plano geral que nos propusemos teve, de início, o objectivo de verificar se de facto se reproduzia com as substâncias em apreço o que assinala GEMANT ⁽¹⁾ a propósito da variação da corrente com a tensão em dieléctricos líquidos, quando diz que «medidas em dieléctricos líquidos mostram que eles obedecem à lei de OHM em comparativamente baixos valores do gradiente da tensão mas não além destes. O limite entre os dois domínios fica na região entre 10 e 20 KV/cm».

Nesta última zona de tensões, menciona o mesmo autor, começa um crescimento rápido da corrente e a lei de OHM encontra-se em falha.

Procuramos também, incidentemente, apurar a existência de absorção dieléctrica encontrada por WHITEHEAD e MARVIN ⁽²⁾, pouco observada, não obstante, em dieléctricos líquidos.

Esta verificação tornava-se evidentemente necessária a uma coerência no estabelecimento das curvas de corrente-tensão bem como nas determinações da influência da temperatura sobre a condutividade, já que, havendo uma variação desta com o tempo de aplicação da tensão, tornar-se-ia difícil se não impossível, mesmo uma definição de condutividade antes de bem esclarecido o modo da variação da corrente com o tempo. Acresce, ainda, a oportunidade de ficar insinuado mais um rumo de estudo objectivando a apuração da validade dos dados adquiridos a respeito da absorção em dieléctricos sólidos para estes dieléctricos.

Todas as nossas experiências se processavam em torno de medidas de pequenas intensidades de corrente, visto a fraca condutividade do material ensaiado, que na literatura a nosso alcance aparece para as três substâncias como menor que 2×10^{-8} mho cm/cm² ⁽³⁾ ⁽⁴⁾, ordem de grandeza aliás concordante com ensaios por nós mesmos realizados.

(1) A. GEMANT — *loc. cit.*, pág. 59

(2) J. B. WHITEHEAD e R. MARVIN — *Trans. Am. Inst. Elect. Engrs.* 48,229,1929 (apud GEMANT, *loc. cit.*).

(3) *Int. Crit. Tables.*

(4) HARRISON E. PATTEN — *Journ. Phys. Chem.*, VI, 8, pág. 568.

Nestas circunstâncias, impunha-se o emprego de instrumentos de alta sensibilidade especialmente para as determinações em baixas tensões, onde de antemão se excluía a possibilidade de uso dos galvanómetros à nossa disposição. Teria sido, neste particular, altamente vantajoso para nós dispor de uma montagem eletrométrica de válvulas, como por exemplo as descritas por SOLLER ⁽¹⁾ e por VENCE ⁽²⁾ e várias outras.

Fracassaram porém todas nossas tentativas de obter válvulas do tipo F. P. 54 (General Electric) ou D-96475 (Western Electric), ou outra qualquer cuja alta resistência de grade fosse compatível com nossos objectivos.

Resignamo-nos, assim, a usar, no caso em apreço, um electrómetro unifilar de WULF, medindo as correntes pelo método da velocidade de carga.

A célula de medidas, construimo-la com electródios de chapa de platina, rectangulares, montados por solda em suportes de vidro, como é corrente na técnica de condutância de electrólitos.

Dispositivo termostático de circulação de água a ela adaptado e funcionando em conjugação com um Ultra-termostato de HOPLER, assegurava não só estabilidade de temperatura como também a possibilidade de variá-la entre os valores desejados.

A fonte de tensão, para baixas voltagens, por bateria de acumuladores alcalinos com saída em potenciómetro, ao passo que para tensões mais altas devemos recorrer a um rectificador de válvulas cuja estabilidade de comportamento foi comprovada suficiente em intervalos de tempo de seu emprego.

Neste último caso a ordem de grandeza das correntes observadas já permitia e mesmo tornava mais cómodo o uso do galvanómetro. Empregamos instrumento de quadro móvel, HARTMAN-BROWN, de sensibilidade — $0,5 \times 10$ A. mm/m.

Os esquemas que se seguem esclarecem bem as montagens utilizadas, que aliás reproduzem disposições até certo ponto clássicas.

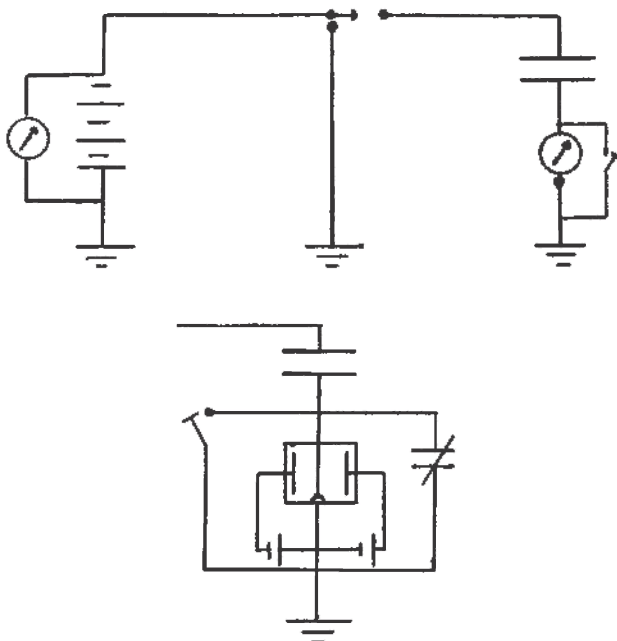
Como já foi anteriormente observado, a pesquisa da existência de absorção dieléctrica no material em estudo impunha-se como

(1) SOLLER — *Rev. Sci. Inst.*, 4,416 (1932).

(2) A. W. VENCE — *Rev. Sci. Inst.*, 7,489 (1936).

determinação preliminar indispensável à execução de medidas dotadas de sentido preciso.

Estes ensaios destinaram-se menos à verificação de ocorrência, segura, a nosso ver, não obstante a escassez e mesmo a incerteza dos dados da literatura, do que ao conhecimento da corrente que



B — Fonte de tensão
C — Capacidade conhecida
E — Electrómetro

G — Galvanómetro
R — Célula
V — Voltímetro

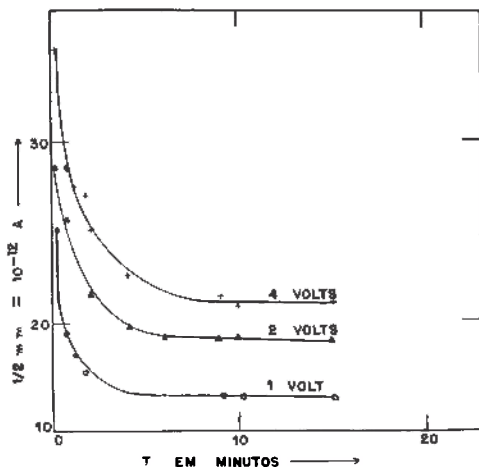
pudesse ser tomada como final e do tempo mínimo para que assumisse tal valor.

Tentativas com tensões da ordem de centena de volts e registo galvanómetro permitiram somente notar variação tão rápida que ficava inacessível a uma apuração precisa, e em falta de equipamento adequado, transferimos tais ensaios não indispensáveis no momento para ocasião mais oportuna. Investigando em baixas tensões conseguimos, porém, resultados que reputamos bastante nítidos e que

para o benzeno se acham consignados no gráfico junto, através do qual se pode apreciar um comportamento, sem dúvida, análogo ao que os trabalhos referentes a dieléctricos sólidos têm mostrado.

Neste gráfico, vale observar, o valor inicial registado não é evidentemente o que se chama de corrente inicial, mas apenas um valor obtido próximo do instante em que se liga a tensão e tomado como ponto de partida da curva. A medida que se eleva a tensão, mais penosa fica, com a técnica empregada, a realização das medidas necessárias. De qualquer modo, os resultados acima obtidos, armaram-nos com as informações requeridas pelo prosseguimento do tra-

I (T) DO BENZENO A 29° C

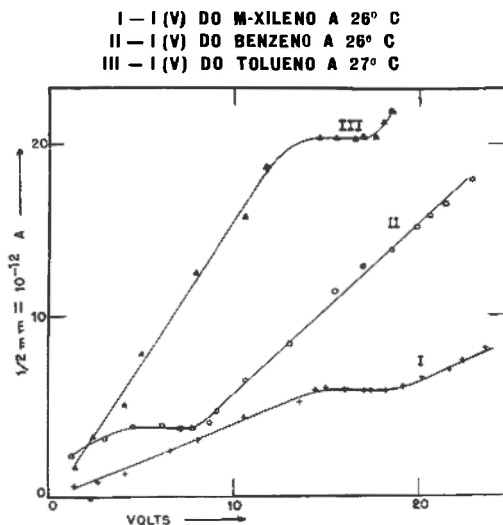


balho, e nossas medidas dirigem-se em seguida à investigação da relação entre a corrente e a tensão.

As curvas anexas elucidam bem os factos por nós observados. É de notar a semelhança de comportamento global dos três hidrocarbonetos, para os quais as curvas em apreço mostram três regiões distintas: duas em que a corrente cresce linearmente com a tensão, ligados por um patamar. A posição deste patamar variou com o hidrocarboneto. Para o benzeno reside entre quatro e nove volts ao passo que no tolueno e no m-xileno sua localização é bastante próxima, ocorrendo entre cerca de catorze a dezoito volts.

Passando às tensões mais elevadas, da ordem da centena de volts, novamente análogas aparecem as curvas que traduzem o comportamento dos carbonetos estudados. (Até o limite permitido por nossa aparelhagem — cerca de 2.000 volts).

Cresce sempre a corrente, neste caso, com a diferença de potencial, mas, facto que se reproduz com os três líquidos, em certo momento este crescimento torna-se nitidamente mais rápido. Não obstante o aspecto das curvas, percebe-se a possibilidade de dividi-las



em duas porções rectilíneas, variando o potencial da transição entre elas com a natureza do líquido.

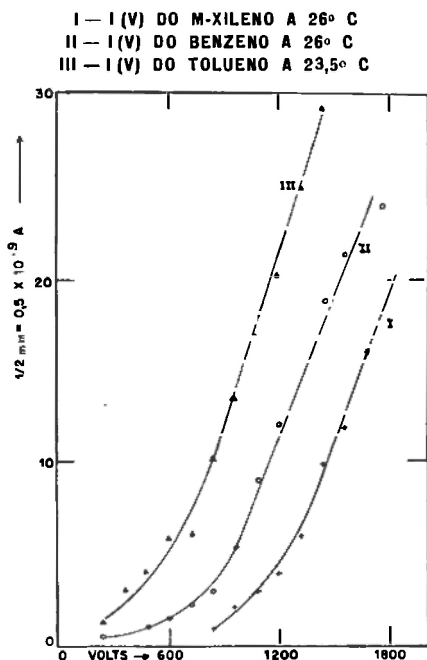
Tudo se passa como se atingido um limiar de potencial o regime de condução se alterasse com um decréscimo da resistividade do líquido.

Este limiar estaria para o benzeno em torno de 750 volts, enquanto que para o tolueno ficaria mais baixo (cerca de 700 volts), localizando-se no caso do m-xileno nas vizinhanças de 1.200 volts.

Lamentavelmente não nos foi possível conseguir até o momento fonte de tensão mais elevada que nos desse oportunidade de acom-

panhar o que se passaria nos chamados por GEMANT campos de alta tensão (além de 20 KV/cm).

Terminando a série de determinações que a imposição de prazo limitado para a feitura do presente trabalho nos permitiu, estudamos a influência da temperatura sobre a intensidade da corrente em duas regiões nitidamente distintas, uma com tensão de ordem de dezena de volts e outra acima de 1.500 volts.



Os resultados obtidos para o benzeno, que junto estampamos, mostram uma diferença fundamental: enquanto na primeira a condutividade cresce com a temperatura, facto inverso ocorre na segunda.

O aumento da condutividade com a temperatura em baixa tensão tem aspecto logarítmico, ao passo que em voltagem mais elevada se manifesta um decréscimo nitidamente linear.

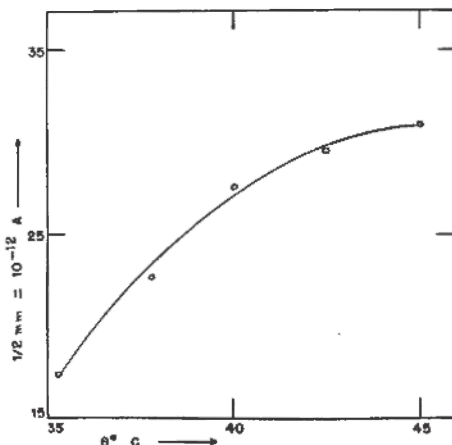
Dos dados resultantes de nossas determinações expostos nas páginas precedentes deixamos sem maiores comentários o que se

refere às curvas que mostram absorção eléctrica, visto o carácter de incidência com que o assunto foi no momento abordado, pois faz parte de plano de trabalho em desenvolvimento.

Interessa-nos, presentemente, outra face do problema.

De início pretendemos focalizar a existência de um patamar na curva da corrente entre uma e duas dezenas de volts, o que de certo modo está em desacordo com o que se encontra na literatura.

I (θ) NO BENZENO SOB A TENSÃO DE
8 VOLTS



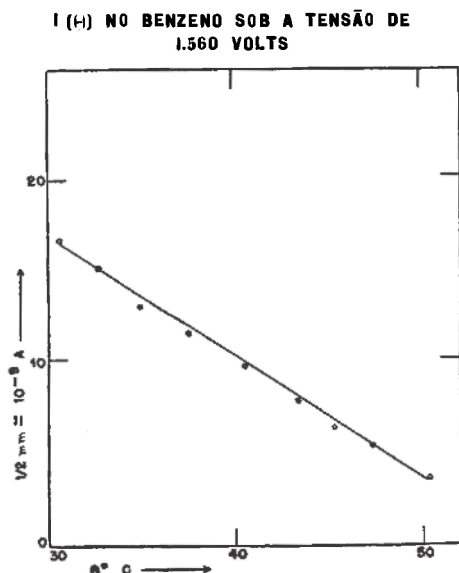
Refere GEMANT ⁽¹⁾ que «até há pouco tempo, havia sido observada saturação apenas por JOFFÉ, em hexana altissimamente purificada», citando ainda as observações de WHITEHEAD e NIKURADSE, encontrando ocorrência do fenómeno em óleos. Reproduz mesmo o autor em sua obra uma curva deste último em que parece ter sido a experiência conduzida entre valores de campo excitados de 8 a 28 KV/cm aproximadamente.

Já nas experiências de WHITEHEAD sobre óleos «atacados pelo oxigénio» a constância da corrente se passaria entre 750 e 1.500 volts com um afastamento de electródios de 0,5 cm.

(1) GEMANT — *loc. cit.*, pág. 70.

Frise GEMANT no mesmo passo o insucesso de suas tentativas mesmo com material rigorosamente purificado e com uma distância de electródios de 14 cm., encarecendo em seguida a importância decisiva do pequeno afastamento dos electródios. Nas nossas experiências tal afastamento foi da ordem do milímetro e a purificação do material usado conduzida da forma precedentemente descrita.

Chama a atenção em nossas curvas o pequeno intervalo de



constância da corrente, ainda assim bastante nítido e mais expressivo que o gráfico que se encontra na obra de GEMANT. A deficiência instrumental, já mencionada, que nos vedou a apreciação dos fenómenos em tensões altas, impede-nos agora de uma autorizada discussão crítica de todos estes resultados. Há entretanto certo número de observações cabíveis acerca dos mesmos.

Uma corrente de saturação se estabelece, como é sabido, desde que o número de partículas carregadas seja exactamente contrabalançado pelo de partículas colectadas nos electródios, no mesmo tempo por efeito do campo, donde seu emprego em medidas que se

relacionem com a velocidade de formação iónica. Assim, em nossas experiências, fica surpreendida pelo menos uma etapa do mecanismo de formação de cargas migratórias no seio do líquido dieléctrico. Dando-se a saturação nos três hidrocarbonetos em regiões bastante vizinhas, parece-nos não ser descabido supor que é a mesma etapa que se revela em todos eles, levadas as diferenças de valores das tensões à conta de características individuais de cada líquido.

Outro facto, a notar, é que após a saturação cresce a corrente ainda linearmente em nossos ensaios. É sabido do estudo clássico da condução dos gases que, saindo da saturação, a curva de condução adquire um crescimento progressivamente mais rápido que termina na descarga desruptiva. Tal andamento é também assinalado para o que ocorre em líquidos quando a tensão ultrapassa o limite já mencionado de cerca de 20 KV/cm.

Em nosso caso, que se furta ao que acima é descrito, parece-nos lícito supor que o processo de produção de cargas que dá origem à saturação é independente da tensão, sobrepondo-se a este um outro. Ficando ainda no domínio de hipóteses o primeiro, dependente de causas exteriores ao líquido, poderia ser de natureza fotoeléctrica como sugere GEMANT ⁽¹⁾, correndo o segundo por conta da ionização de substâncias estranhas que, não obstante as operações de purificação, ainda restem na massa do líquido.

As curvas de temperatura merecem igualmente reparo.

Como foi visto, a condução cresce com a temperatura quando o ensaio é feito em baixa tensão, o que seria de prever tratando-se de um dieléctrico, pois «maus condutores tem uma resistência que cai rapidamente com o acréscimo de temperatura» ⁽²⁾.

Este modo de variação, junto aos outros dados adquiridos, sugere uma condução iónica.

Já o ensaio realizado nas vizinhanças de 1.500 volts mostra a influência contrária da temperatura que, a valer a frase que se encontra na obra de FOWLER e GUGGENHEIM — «Bons condutores (metais) têm uma resistência eléctrica que aumenta sempre com a

⁽¹⁾ GEMANT — *loc. cit.*, pág. 61.

⁽²⁾ GEMANT e GUGGENHEIM — *Statistical Thermodynamics* — Cambridge (1939 — pág. 467).

temperatura» (1). — levaria a enquadrar se não o material, ao menos a condução eléctrica nele observada nas circunstâncias aludidas, num molde da condução metálica, não obstante o baixo valor da condutividade.

Não nos animamos, evidentemente, com os poucos dados de que dispomos, a afirmação de tal modo categórica, contentando-nos em registar o facto para investigação mais acurada que permita a caracterização do fenómeno.

Deixamos para os últimos comentários exactamente aquilo que cronologicamente foi o início de nossa actividade experimental, e que estimulou nossa curiosidade no prosseguimento das experiências que servem de substrato à presente tese; a mudança de atitude da curva corrente-tensão, como que demarcando um limiar desta além do qual, o dieléctrico passa a uma maior condutividade, obedecendo entretanto a lei de OHM.

Não nos sentimos apoiados em base suficiente à elaboração de um modelo representativo do fenómeno.

Conjugando todos os dados obtidos, poderíamos imaginar que à mudança de atitude da curva corresponde uma mudança de mecanismo na condução eléctrica, até certo ponto autorizados pelo diverso comportamento em face da temperatura nas regiões.

Não queremos incorrer em imprudência tentando uma explicação taxativa do facto. Reservamo-nos para oportunidade que desejamos próxima quando mais farta colecção de informações experimentais nos forneçam base mais segura ao raciocínio.

(1) FOWLER e GUGGENHIEN — *loc. cit.*

Um regulador de pressão

PELO

Prof. Simão Mathias

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras Universidade de São Paulo

No decorrer de um trabalho realizado no laboratório de Físico-química deste Departamento surgiu a necessidade de se manterem constantes, com razoável grau de sensibilidade, pressões menores que 1 atmosfera. Um modelo de regulador de pressão para a região de 0,1 a 50,0 mm de mercúrio, recentemente descrito por TODD (1), sugeriu a ideia da construção de um aparelho para uma região mais ampla de pressão. Os resultados obtidos foram tão satisfatórios que nos pareceu útil uma descrição do modelo modificado.

Dois aparelhos foram construídos e acham-se actualmente em uso neste laboratório. O primeiro permite regular pressões até 160 mm de mercúrio (Fig. 1) e o segundo até 1 atmosfera (Fig. 2). Somente o primeiro vem, a seguir, detalhadamente descrito. O segundo aparelho difere do primeiro apenas na altura dos tubos *a* e *e*.

DESCRIÇÃO DO APARELHO

A Figura 1 mostra o diagrama do aparelho, construído de vidro pyrex. Consiste em um reservatório de mercúrio, *a*, construído de um tubo de 20 mm de diâmetro externo e 35 cm de comprimento, em cuja extremidade inferior se acha a torneira *b*, que comunica através de um tubo de borracha com o frasco de mercúrio *c*. O tubo interno

d, cujo diâmetro externo é de 14 mm, acha-se soldado ao tubo *e* (diâmetro externo 8 mm), tendo este último cinco anéis de vidro *f*, destinados a reduzir a turbulência produzida pela passagem do ar ou outros gases através do mercúrio. A torneira *g* permite a comunicação do sistema com a bomba de vácuo. A constrição *n* e o frasco

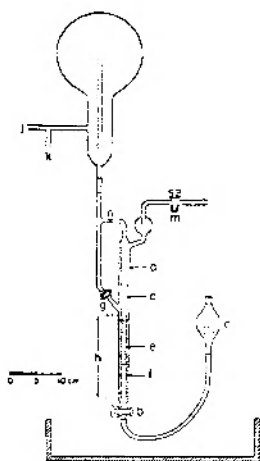


Fig. 1 — Diagrama do regulador de pressão.

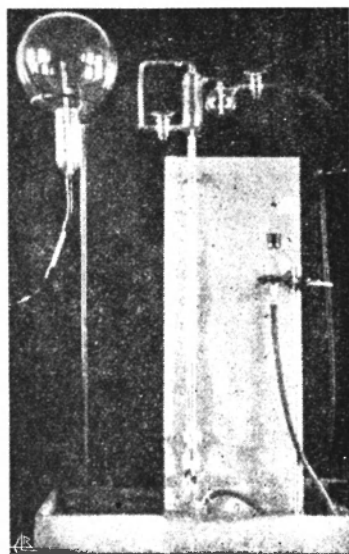


Fig. 2

de 5 litros de capacidade, *i*, cooperam em manter um funcionamento suave reduzindo os efeitos das flutuações no sistema. A extremidade *j* é ligada ao sistema onde se deseja manter constante a pressão e a extremidade *k* é ligada ao manómetro. A bomba de vácuo é ligada à torneira *m*.

FUNCIONAMENTO

A pressão no sistema em que se deseja mantê-la constante é igual à soma da pressão correspondente à altura *h* da coluna de

mercúrio (Fig. 1) e da pressão no sistema de vácuo. A fim de permitir a medida de h , faz-se na superfície externa do tubo a uma marcação correspondente à posição do bordo inferior do tubo interno e . Uma maneira prática de proceder consiste em colar na superfície do vidro, no local adequado, uma pequena tira de papel branco. Depois de se ajustar devidamente o nível de mercúrio à altura h , correspondente à pressão escolhida, abrem-se as torneiras g e m e liga-se a bomba de vácuo. Quando o manómetro indicar a pressão desejada, fecha-se a torneira g . Num sistema razoavelmente protegido contra vazamento, a pressão mantém-se constante durante várias horas, não se tendo observado nenhuma variação perceptível com um catetómetro sensível até 0,05 mm.

BIBLIOGRAFIA

- (1) TODD, F. 1948. *Anal. Chem.*, 20:1248.

O gerador electrostático e suas aplicações

PELO

Prof. Oscar Sala

Departamento de Física, Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de São Paulo

A ideia do átomo indivisível perdeu sua significação na ciência quando Sir J. J. THOMSON mostrou que em todos os átomos existe um constituinte comum (o electron), de carga negativa e de massa cerca de 2.000 vezes menor que o átomo de hidrogénio.

Alguns anos depois Lord RUTHERFORD investigando o fenómeno de difusão das partículas alfa, emitidas por substâncias radioactivas, através de folhas metálicas extremamente delgadas, demonstrou que quase toda a massa dos átomos se acha concentrada numa região de diâmetro cerca de 10.000 vezes menor do que os diâmetros atômicos. A essa região central, em torno da qual se distribuem os electrons, deu o nome de núcleo.

Sabe-se hoje em dia que o núcleo é constituído por protons e neutrons ligados por uma energia cerca de um milhão de vezes maior que a energia de ligação dos electrons periféricos de um átomo. Em consequência, a estrutura do núcleo só pode ser investigada submetendo-o ao bombardeio de partículas de grande energia cinética (alguns milhões de electrons-volts) ⁽¹⁾, tais como as emitidas

(1) O electron-volt é uma unidade introduzida para a medida de energia; é precisamente a energia adquirida por um electron acelerado por uma diferença de potencial de 1 volt. Para termos uma noção da ordem de grandeza dessa unidade basta lembrarmos que a energia libertada nas reacções químicas é da ordem de alguns electrons-volts.

por processos radioactivos e as (protons, deuterons, núcleos de He, electrons, etc.), aceleradas pelas modernas máquinas para a desintegração nuclear.

Bombardeando os núcleos atômicos com estas partículas de grande energia, pode-se observar como as mesmas são desviadas sob o efeito das forças nucleares ou como são absorvidas, aumentando assim a energia do núcleo, e como este se liberta dessa enorme energia de excitação.

O ACCELERADOR ELECTROSTÁTICO

Conhecem-se hoje cerca de uma dezena de instrumentos diferentes destinados à aceleração de partículas. Entre esses aceleradores, o que apresenta maiores vantagens, constituindo mesmo o aparelho mais importante para o estudo do núcleo na região de energias até cerca de 10 milhões de electrons-volts, é o acelerador electrostático VAN DE GRAAFF. Este aparelho apresenta consideráveis vantagens sobre os demais, merecendo especial menção a grande homogeneidade da energia das partículas aceleradas, a grande intensidade do feixe produzido, uma ausência quase total de radiação de fundo (que tende sempre a confundir os resultados e introduzir erros nas experiências) e a possibilidade de variar a energia do feixe de partículas de uma maneira contínua. Infelizmente, a energia máxima que pode ser obtida com um acelerador dessa natureza, de dimensões razoáveis, é limitada a cerca de dez milhões de electrons-volts.

O princípio de funcionamento do gerador electrostático é extremamente simples e foi desenvolvido em 1931 por VAN DE GRAAFF (1).

A máquina consiste essencialmente (fig. 1) em uma esfera metálica oca suportada convenientemente no alto de uma coluna isolante. Uma correia em movimento, de material também isolante, transporta cargas, de maneira contínua, entre a terra e o terminal de alta tensão. A colecção das cargas é feita utilizando-se um pente de aço colocado no interior da esfera metálica oca onde o campo é nulo (1),

(1) Em virtude de um conhecido teorema de electrostática, a carga depositada no pente escoá para a superfície externa da esfera e o campo no interior é nulo.

de maneira que a deposição e colecção das cargas é independente da voltagem no terminal de alta tensão.

A deposição de cargas é feita estabelecendo-se uma diferença de potencial de alguns kilovolts entre o pente de carga e a correia de transporte.

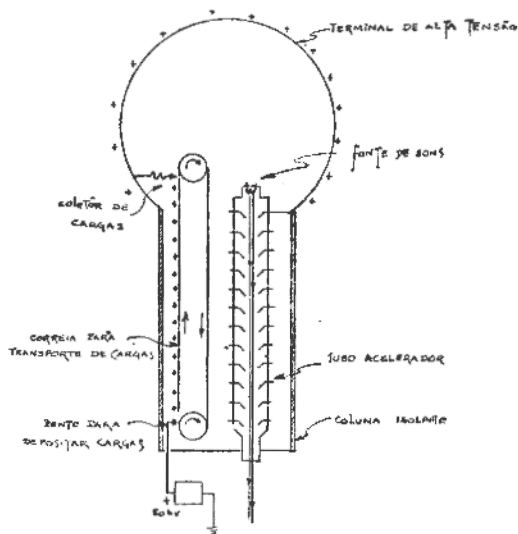


Fig. 1

A voltagem máxima que se pode obter é limitada, unicamente pela qualidade dos isolantes e pelo efeito corona. À medida que a carga é transportada ao terminal de alta tensão, a voltagem aumenta segundo a lei:

$$\frac{dV}{dt} = i/C$$

onde i é a corrente total colectada na esfera e C a capacidade da esfera em relação à terra.

O gerador opera numa voltagem de equilibrio em que a corrente transferida pela correia é igual à corrente de carga; essa voltagem

de equilíbrio pode ser variada controlando-se ou a corrente transferida pela correia ou a de carga externa.

Devido principalmente ao efeito corona, as dimensões de um gerador dessa natureza para tensões elevadas (2 ou 3 milhões de volts) seriam enormes. A experiência mostra, no entanto, que se pode diminuir o efeito corona construindo-se o equipamento no interior de um tanque cheio de ar, sob pressão elevada.

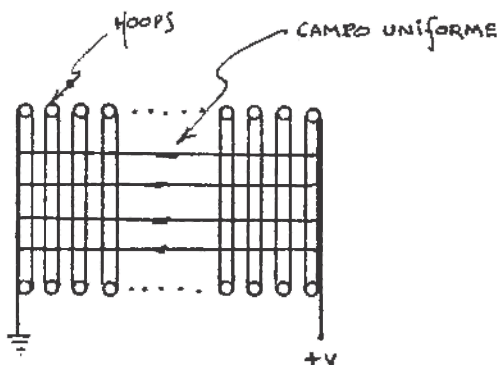


Fig. 2

HERB e seus colaboradores (2) (em Wisconsin) construíram um aparelho dessa natureza trabalhando sob pressão de 7 atmosferas. Mostraram, também, que potenciais mais elevados podiam ser obtidos introduzindo na câmara de pressão uma pequena percentagem de freon ($\text{C Cl}_2 \text{ F}_2$). Contribui, ainda, para a diminuição do efeito corona, assim como das correntes de perda nos isolantes, a uniformidade do campo no espaço ocupado pelas partes componentes do gerador — suportes isolantes, correia para transporte de cargas e tubos aceleradores; para se conseguir essa uniformidade é utilizada uma série de anéis metálicos (*hoops*) isolados entre si e dispostos segundo a maneira indicada na fig. 2. Outro melhoramento adicional foi conseguido pelo emprego de três esferas concêntricas em lugar de uma única na alta tensão.

Com estes aperfeiçoamentos, HERB e seus colaboradores obtiveram, com uma máquina de dimensões modestas, 4,5 milhões de volts, tensão máxima até hoje atingida com equipamentos dessa natureza.

O acelerador electrostático em construção no Departamento de Física da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, é também do tipo de alta pressão e horizontal, como o de Wisconsin (3) (fig. 3); esse aparelho permitirá atingir uma tensão máxima de cerca de 4 milhões de volts. Alguns melhoramen-

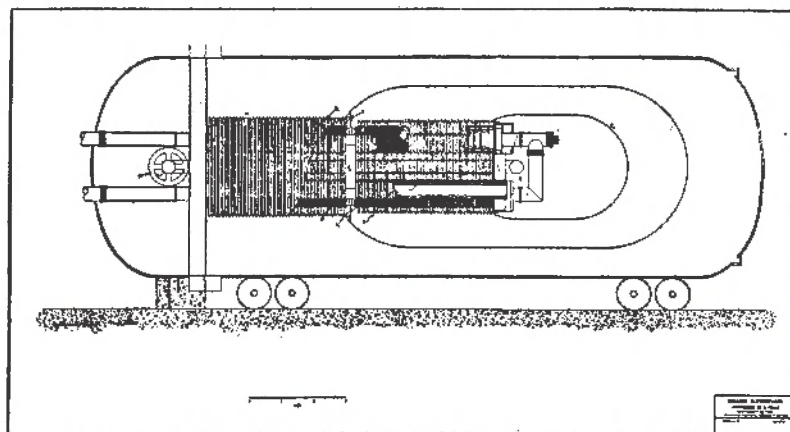


Fig. 3

tos serão introduzidos neste acelerador de maneira a se obter melhor regulação de voltagem, bem como correntes mais intensas no feixe e maior homogeneidade na energia das partículas do feixe, possibilitando assim estender consideravelmente o campo de investigação com aparelhos dessa natureza.

A IMPORTÂNCIA DOS ACELERADORES ELECTROSTÁTICOS

Os aceleradores electrostáticos ocupam posição única nas experiências em que são requeridas medidas de alta precisão. Sua importância na física nuclear pode ser melhor apreciada pelo enorme interesse de alguns trabalhos já realizados com o auxílio de aceleradores dessa natureza e pelo grande número destes instrumentos ora em construção nos mais avançados centros de pesquisas.

Como primeiro exemplo citaremos os trabalhos de TUVE, HAFSTAD, HEYDENBURG (4) e HERB, KERST, PARKINSON e PLAIN (5) sobre a difusão de protons por protons. Devido à precisão com que puderam ser feitas estas medidas (incidentalmente são até hoje os trabalhos mais precisos neste assunto) pôde-se mostrar que o desvio experimental da conhecida fórmula de MOTT para difusão de partículas carregadas, pode ser explicado como devido a uma força atractiva de curto alcance ($\sim 10^{-13}$ cm.) que se superpõe à força repulsiva coulomb na qual a fórmula de MOTT é baseada.

Estas experiências constituem a primeira prova convincente da existência de forças atractivas de curto alcance responsáveis pela ligação dos neutrons e protons para a formação do núcleo.

Trabalhos recentes sobre o fenómeno da ressonância, feitos na Universidade de Wisconsin por SCHOEMAKER e BENDER (6), mostram, pela primeira vez, o efeito de interferência entre os protons difundidos pelo potencial nuclear e os protons difundidos pela acção de um nível de ressonância nuclear no alumínio em 985 Kev.

Utilizando um feixe de protons extremamente homogéneo, HERB, SNOWDON e SALA (7) puderam determinar com precisão as energias do limiar de certas reacções nucleares e de certos níveis agudos de ressonância.

Dada a elevada precisão dessas determinações, servem elas de padrão de referência para calibração de outros aceleradores. Esta calibração é de grande importância pois a determinação de certas relações fundamentais, como a diferença de massa entre o neutron e o proton, dependem criticamente da precisão com que se conhecem as energias das partículas envolvidas.

O acelerador electrostático é ainda de importância única onde são necessárias fontes intensas de neutrons monocromáticos e de energia controlável.

ADAIR, BARSCHALL, BOCKELMAN e SALA (8), utilizando o acelerador electrostático de Wisconsin para produção de neutrons, estudaram a variação das secções de choque dos neutrons em vários elementos variando a energia desses neutrons de 30 Kev a 1 Mev.

Estes estudos fornecem informações sobre a distribuição dos níveis de energia nos núcleos, contribuindo assim com enorme e

preciso material experimental para uma teoria estatística do núcleo atômico.

Um aparelho dessa natureza pode ainda ser utilizado para a produção de isótopos radioactivos cujo interesse é enorme tanto em pesquisas na física nuclear como nas várias aplicações em biologia, agricultura, metalurgia, etc.

BIBLIOGRAFIA

- (1) R. J. VAN DE GRAAFF — *Phys. Rev.* **38**, 1919 (1931).
- (2) R. G. HERB, C. TURNER, C. HUDSON e R. WARREN — *Phys. Rev.* **53**, 579 (1940).
- (3) O. SALA e R. G. HERB — Boletim da *American Physical Society* — Madison Meeting — N.º 4 Vol. 23.
- (4) TUVE, HEYDENBERG e HAFSTAD — *Phys. Rev.* **50**, 807 (1936).
- (5) HERB, KERST, PARKINSON e PLAIN — *Phys. Rev.* **55**, 998 (1939).
- (6) Em impressão na *Phys. Rev.* (1949).
- (7) *Phys. Rev.* **75**, 246 (1949).
- (8) Em impressão na *Phys. Rev.* (1949) e ANL — 4175.

Protium - Deuterium - Tritium o hidrogénio trio ⁽¹⁾

POR

Hugh S. Taylor

David B. Jones Professor de Química na Universidade de Princeton

Justamente três meses antes da eclosão da guerra de 1914 tinha terminado um certame científico internacional. SODDY DE ABERDEEN tinha encontrado cerca de 208 para peso atómico do rádio-chumbo proveniente do thorio. RICHARDS e LEMBERT em Harvard e HÖNIGSCHMIDT em Viena mostraram independentemente que o rádio-chumbo proveniente de urânio tem um peso atómico de cerca de 206. Conhecía-se que o chumbo ordinário tinha cerca de 207. O conceito de SODDY, de que as substâncias podiam existir com propriedades químicas e espectroscópicas praticamente idênticas e pesos atómicos diferentes, estava estabelecido. SODDY sugeriu para tais substâncias o nome de isótopos, porque, embora de massas diferentes, ocupavam o mesmo lugar no quadro periódico dos elementos. Sabemos agora que os isótopos do mesmo elemento têm exactamente a mesma carga positiva no núcleo e o mesmo sistema de electrões externos. É a carga nuclear exacta, não a massa do núcleo, que determina a posição no quadro periódico.

ASTON, que depois da guerra voltou ao Laboratório de Cavendish, em Cambridge, Inglaterra, realizou um espectrógrafo de massa para determinar massas de partículas individuais carregadas, e em Novembro de 1919 forneceu a prova definitiva de que o gás

(1) Do *Smithsonian Report* para 1934.

raro, neo, existia pelo menos em duas formas isotópicas de massas 20 e 22. Estendeu assim o conceito de isótopos a elementos de origem não radiativa. Seguiu-se uma década de actividade em que, com o espectrógrafo de massa progressivamente aperfeiçoado, se mostrou que um grande número, progressivamente crescente, de elementos eram complexos isotópicos. Há, por exemplo, 11 isótopos do estanho. Alguns elementos mostraram-se persistentemente simples. Entre outros, o carbono, o oxigénio e o hidrogénio eram assim considerados ao fim de 10 anos.

Primeiramente foi estabelecida em 1929 a complexidade do oxigénio por GIAUQUE e JOHNSTON da Califórnia, usando um novo método, o exame da absorção da luz pelo ar. Eles acharam bandas de absorção que foram interpretadas como pertencendo a compostos de dois novos isótopos de oxigénio, um de massa 18 e outro, muito mais raro, de massa 17. O oxigénio, de massa 16, tinha sido usado como o padrão de referência de massa para todos os outros elementos, tanto por razões históricas como por causa da sua suposta simplicidade. Uma vez estabelecida a sua complexidade surgiram dúvidas sobre a simplicidade do carbono, e do hidrogénio. No caso do primeiro as dúvidas foram resolvidas em 1929 por BIRGE e KING, que descobriram um isótopo raro de massa 13 a partir dum estudo dos espectros de banda dos compostos gasosos de carvão, entre outros, do monóxido de carbono. Para o hidrogénio BIRGE e MENZEL calcularam que as discrepâncias entre o peso atómico químico e o valor dado pelo espectrógrafo de massa seriam resolvidas se o hidrogénio contivesse cerca duma parte em 4.500 dum isótopo de massa 2. Foi este cálculo teórico que forneceu o incentivo para uma pesquisa experimental de tal isótopo por UREY, BRICKWEDDE e MURPHY, juntamente, na Universidade de Colúmbia, e na repartição de normalização (Bureau of Standards) dos Estados-Unidos. Primeiramente anunciaram em 1932 que, por destilação fraccionada de hidrogénio líquido, o isótopo mais pesado se concentrava no resíduo, e que a sua presença podia ser demonstrada na descarga do hidrogénio pelo aparecimento duma linha espectral fraca a uma tal distância da linha ordinária do hidrogénio atómico que teoricamente seria fornecida por um átomo com carga de uma unidade e massa 2 (quer dizer um isótopo de hidrogénio).

As determinações de peso atómico, e as medidas do espectró-

grafo de massa e de absorção da luz demonstram apenas a existência, a abundância relativa e as massas dos isótopos. A identidade prática das propriedades químicas dos isótopos radioactivos, a principio acentuada por SODDY, tem permitido utilizá-los como indicadores químicos; o fim principal do cientista, a separação dos isótopos dum elemento para o exame separado e comparação das suas propriedades, não foi conseguido até há um ano. Tem-se gasto muito esforço em tentativas de separação. Estas devem basear-se em diferenças das propriedades que dependam essencialmente da massa ou da actividade química. Antes de 1933, durante década e meia, fez-se grande variedade de experiências. Tentou-se a separação por difusão fraccionada, por difusão térmica, por centrifugação, por destilação fraccionada e evaporação a baixa pressão, por migração dos iões isotópicos sob a influência duma corrente eléctrica, por excitação preferencial dum ou outro isótopo na reacção fotoquímica usando a luz absorvida por um e não por outro. O resultado completo foi insignificante. Cada um destes métodos deu separação duma ou duas partes por cento com tão prodigioso dispêndio de esforço que a recuperação dos componentes puros duma mistura isotópica parecia irrealizável. Os isótopos de hidrogénio, de massas 1 e 2, com a diferença de 100 por cento, representam o caso mais favorável. Mas, mesmo neste caso, o problema parecia ser desanimadoramente difícil quando se verificou que a evaporação fraccionada de 40 litros de hidrogénio líquido até 2 litros somente de gás restante, elevava unicamente a 1,5 por cento, a concentração do gás mais pesado. HERTZ, na Alemanha, por difusão fraccionada através de material poroso especial obteve os dois isótopos separados espectroscopicamente puros. Todavia o seu método, só forneceu alguns milímetros cúbicos do produto gasoso.

O desenvolvimento que revolucionou todo o assunto da química dos isótopos é devido ao último Dr. E. W. WASHBURN da repartição de normalização (Bureau of Standards) dos Estados-Unidos. WASHBURN, ultimamente em 1931, determinou experimentar a eficiência da electrólise de soluções aquosas, como método de concentrar os isótopos de hidrogénio. Enquanto as suas experiências estavam em progresso, guardou amostras de água de pilhas comerciais que tinham sido usadas durante vários anos na produção electrolítica de hidrogénio e oxigénio. UREY analisou esta água pelo método espec-

troscópico e achou um enriquecimento de isótopo de massa 2. O próprio WASHBURN achou que a densidade de água era de 50 partes por milhão maior que a da água ordinária, o que confirmava o enriquecimento. Como WASHBURN e VREY escreveram na sua comunicação conjunta, «os resultados acima são de grande importância, porque mostram que nestas células electrolíticas há grandes quantidades de água contendo hidrogénio pesado em concentrações relativamente altas e também fornecem um método utilizável para concentrar este isótopo em grandes quantidades». A determinação por WASHBURN da densidade anormal da água das células electrolíticas tomará posição com as determinações clássicas por Lord RAYLEIGH das densidades do azote químico e atmosférico, das quais, com o trabalho de Sir WILLIAM RAMSAY, resultou a descoberta dos gases raros da atmosfera, hélio, neo, argo, krypto e xeno.

O isolamento do isótopo de massa 2, próximo da sua pureza, não foi realizado por WASHBURN. A vitória era para os fogosos e os mais ricos em fontes utilizáveis de aparelhos e homens. Em rápida sucessão, da Universidade da Califórnia, de Princeton, de Cambridge na Inglaterra, da Universidade da Columbia, de Frankfort e Viena vieram registos dos sucessos do método de WASHBURN produzindo água em que, com electrólise continuada, 30, 60, 92, 99,9 por cento de todos os átomos de hidrogénio tinham uma massa de 2 em vez de 1. Desde que a massa da molécula H_2O é de $2 \times 2 + 16 = 20$, enquanto que a da água ordinária é de $2 \times 1 + 16 = 18$, é evidente que, comparando iguais volumes das duas moléculas, se deve encontrar para a nova água uma densidade de $20/18 = 1,11$. Seguiram-se experiências para calcular a densidade do produto, e sabe-se agora que a água pesada, com hidrogénio de massa 2, a $25^\circ C.$, tem uma densidade de 1,1079 referida à água ordinária à mesma temperatura.

Em suma, enquanto se não conheceu nenhum processo de isolar os isótopos, não houve necessidade de os designar separadamente; depois do isolamento realizado, UREY, BRICKWEDDE e MURPHY baptizaram-os. As descobertas do hidrogénio pesado sugeriram, para o hidrogénio de massa 1, o nome de protium, conforme com o uso corrente do nome de proton para o núcleo do átomo de hidrogénio. Para o isótopo de massa 2 propuseram o nome de deuterium, que,

para o núcleo deste átomo, sugere deuteron ou, mais brevemente, deuton, para o núcleo de massa 2 e unidade positiva de carga. Também sugeriram que, se fosse descoberto o isótopo de massa 3, se lhe desse o nome de tritium. Estes nomes encontraram geral aceitação, excepto em Inglaterra, onde, segundo uma sugestão do laboratório de Lord RUTHERFORD tem sido empregado o nome «diplogen». O melhor argumento para este último é que ele dá «diplon» em vez de deuton que ultimamente não encontrou a simpatia dos cientistas ingleses que, resfriados durante o inverno, podem confundir deuton, com o «neutron», partícula de massa 1 e carga 0. Quanto aos simbolos a empregar tem-se levantado grande discussão. O hábito sancionou H^1 , H^2 e H^3 para a representação simbólica. Há, todavia, um uso crescente de pôr H por H_1 , D por H_2 e T por H_3 . Felizmente, D e T não têm sido usados até aqui como simbolos doutros elementos; também, D fica igualmente bem na Inglaterra e outras partes, para deuterium e diplogen.

Para a técnica de preparação da água pesada pura ou óxido de deuterium, pode citar-se o processo de PRINCETON, visto que neste, têm já sido tratadas cerca de 13 toneladas de electrólito comercial, correspondendo a mais de 50 toneladas de água ordinária produzindo aproximadamente uma libra da mais pura água pesada. Cerca de 15 galões (4.543 l.) de licor comercial são electrolisados diariamente até um quinto de volume, numa bateria de 960 cuvas com ânodos de níquel e cátodos de ferro. O residuo é destilado para remover o excesso de electrólito, e o destilado, após a adição de álcali, é passado a uma segunda fase, uma unidade de 160 cuvas mostradas na figura 1, onde é de novo electrolisado até um quinto de volume. Estas duas fases concentram o deuterium de 0,06 a 0,25 por cento e um por cento respectivamente. Da terceira fase em diante emprega-se uma forma modificada de electrólise, em que os gases desenvolvidos, hidrogénio (contendo deuterium) e o oxigénio, são recuperados como água e passados à fase precedente de electrólise. O arranjo experimental é mostrado na figura 2. As fases sucessivas fornecem volumes sucessivamente menores de água, em que a concentração do deuterium se eleva de 1 por cento a 4, 13, 35, 95 e 100 por cento de D_2O . O factor de fraccionação electrolítica é cerca de 5, quer dizer o gás desenvolvido tem uma

concentração em deuterium de cerca de um quinto da da água de que se desenvolve. Daqui a separação que se realiza.

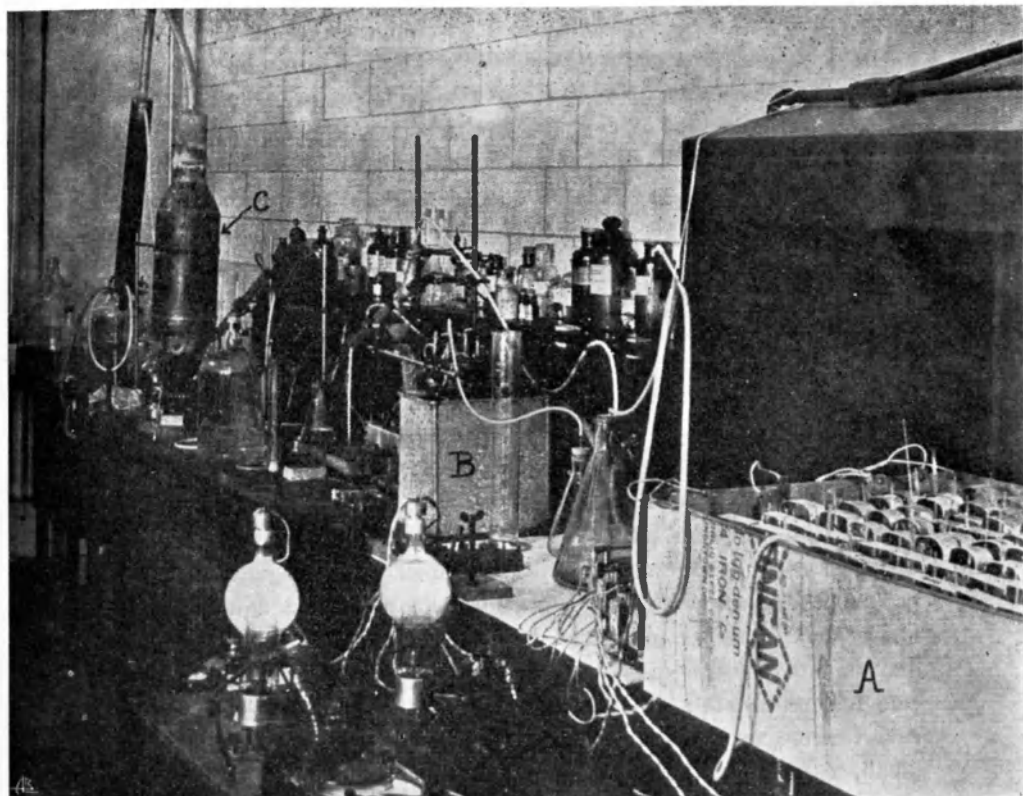


Fig. 1

VISTA GERAL DA CONCENTRAÇÃO ELECTROLÍTICA DA ÁGUA PESADA. — O tanque A à direita contém 160 unidades para a segunda fase da electrólise. O tanque B, mostrado em detalhe na figura 2 é uma unidade menor, destinado à recuperação das misturas desenvolvidas de hidrogénio e deuterium e usado para soluções mais concentradas. O alambique de cobre para destilação dos licores alcalinos é mostrado em C.

O produto tem propriedades únicas e características. A sua densidade relativamente à água ordinária, a 25° C., é de 1,1079. Funde a 3,82° C., ferve a 101,42° C. Tem uma densidade máxima,

Há três espécies de moléculas que podem formar-se dos átomos de hidrogénio leves e pesados, moléculas H_2 , D_2 e moléculas mistas HD . Para analisar misturas de tais gases o Dr. BLEAKNEY, do Departamento de Física de Princeton realizou um espectrógrafo especial de massa. É evidente que as moléculas que acabamos de discutir darão origem a iões de massas $2\lambda (H_2^+)$, $3\lambda (HD^+)$ e $4\lambda (D_2^+)$. Além destes podem também aparecer iões atômicos de massas 1 e 2 (H^+ e D^+) e destes, iões triatómicos (HHH^+) de massa 3, (HHD^+) de massa 4, (HDD^+) de massa 5 e (DDD^+) de massa 6. O método de BLEAKNEY permite-lhe classificar estas várias possibilidades, de modo a poder avaliar quanto protium (H) e quanto deuterium (D) existe numa dada amostra. A figura 3 mostra os resultados de tal análise duma amostra rica em deuterium.

Com tal método de análise achou-se que o conteúdo da água de chuva normal em deuterium é 1 parte por 5.000 do hidrogénio total presente. Como mostraram definidamente os espectros do último eclipse, esta abundância de deuterium é muito maior que na cromosfera do sol, o que indica uma tremenda perda preferencial de hidrogénio leve durante a formação da terra. A produção sintética, anunciada por Lord RUTHERFORD, do hidrogénio de massa 3, tritium (T), por experiências de bombardeamento do deuterium com deutões de alta velocidade, dá considerável interesse à determinação, pelo Departamento de Física de Princeton, do conteúdo em tritium da água do mais puro óxido de deuterium, preparado no Laboratório Químico de Frick. Com um novo espectrógrafo de massa especialmente aperfeiçoado tem-se mostrado agora que a nossa água pesada mais pura contém aproximadamente 1 de tritium para 200.000 átomos de deuterium. Isto significa que, na água ordinária a quantidade de tritium não é mais de 1 parte num bilião. O tritium torna-se portanto o mais novo e o mais raro de todos os isótopos descobertos nas substâncias naturais. Desde que a água pesada, de deutério, custa, num cálculo moderado, \$5 por grama, é evidente que, com uma eficiência de recuperação de 100 por cento do seu conteúdo em tritium, a água de tritium pura, T_2O , custará pelo menos \$1.000.000 por grama ou grosseiramente 20 vezes o preço do rádio. Tais são os paradoxos da química moderna dos isótopos.

Com o mesmo método de análise é possível seguir a velocidade de reacção de dois isótopos dum dado elemento. Tem-se mostrado,

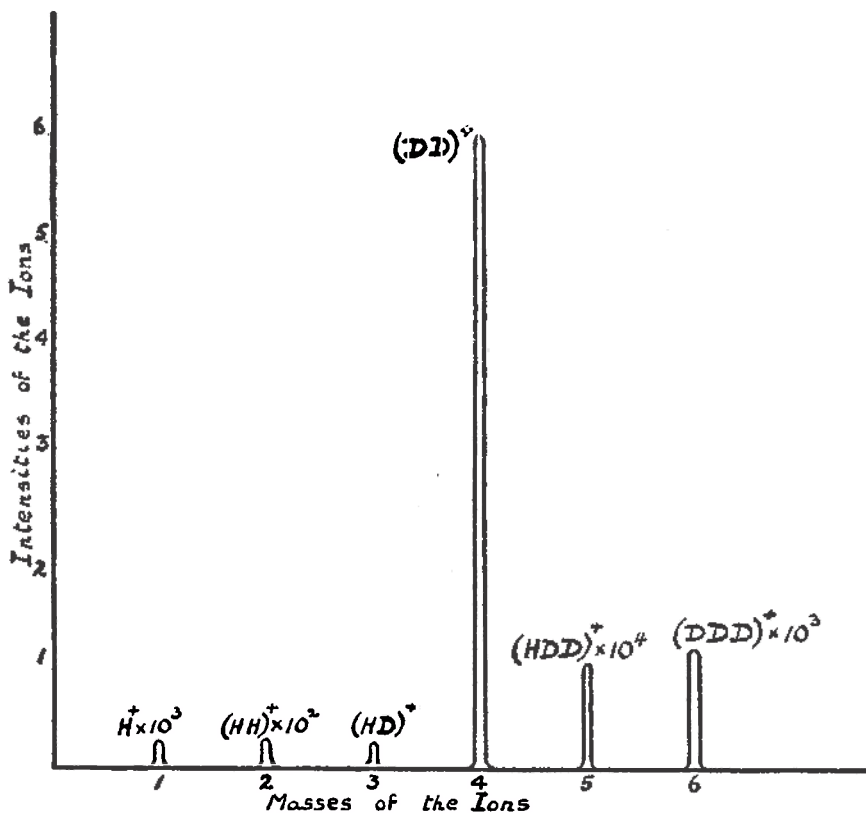


Fig. 3

Representação diagramática duma análise, duma amostra de gás rica em deutérium pelo espectrógrafo de massa. Cada elevação representa a abundância do ião de massa dada ao longo do eixo horizontal do gráfico. A escala para os iões H^+ , $(HH)^+$, $(HDD)^+$, e $(DDD)^+$ é multiplicado pelas quantidades mostradas sobre cada elevação para permitir a sua representação no mesmo diagrama a despeito da sua grande raridade. A análise fornece 98 átomos por cento de D e 2 átomos por cento de H.

por exemplo, que moléculas de H_2 reagirão com moléculas D_2 para formar moléculas HD a temperaturas do ar líquido, com catalisado-

res tais como óxido de crómio e níquel, activos em processos catalíticos de hidrogenação. Estes resultados indicam que as altas temperaturas necessárias em sínteses industriais tais como as da amónia ou do álcool de madeira são requeridas não para a activação do hidrogénio, mas para a activação das moléculas com as quais o hidrogénio tem de reagir. Se poderem achar-se superfícies tão activas, para estas moléculas, como para o hidrogénio, serão possíveis em tais operações industriais, enormes aperfeiçoamentos debaixo de condições de trabalho muito mais simples. O deuterium indica-nos a direcção que deve tomar a investigação na catálise técnica.

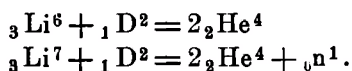
Biologicamente, a água pesada tem-se mostrado do maior interesse. As sementes da planta do tabaco não germinam em água pesada. Organismos de água doce, tais como girinos e guppys, morrem rapidamente na água pesada. Organismos unicelulares, tais como paramecium ou euglena, são mais resistentes, mas morrem eventualmente. A luminescência das bactérias é modificada e a velocidade da respiração notavelmente reduzida num meio de água pesada. A levadura fermenta o açúcar em água pesada com velocidade apenas nove vezes menor que na água ordinária. A catalase do enzima da corrente sanguínea, cuja função é destruir o peróxido de hidrogénio, fá-lo somente com metade da velocidade normal, em 85 por cento de água pesada. A acção da água pesada pode ser assemelhada a dum meio geralmente desfavorável às mudanças progressivas da célula. As mudanças observadas parecem o resultado de efeitos diferentes sobre a velocidade das reacções bioquímicas, como nos exemplos dados a respeito das reacções do enzima. O uso da água pesada como indicador do mecanismo da reacção nos sistemas biológicos resulta dum trabalho inglês recente em que se mostrou, por experiências conduzidas na água pesada, com organismos tais como *B. coli* e *B. aceti*, que o mecanismo da sua actividade presentemente aceite precisa de ser modificado à luz dos resultados obtidos em meios contendo deuterium em vez de hidrogénio.

Contam-se por centenas de milhares os compostos conhecidos contendo hidrogénio. É evidentemente possível um programa superior de investigação substituindo o hidrogénio pelo deuterium. Um tal programa, judiciosamente conduzido, esforçar-se-ia pela prepa-

razão de materiais com os quais podem ser ensaiados problemas de ciência físico-química. Devem já ser mencionados os princípios dum tal programa. Muitas reacções de dupla substituição entre a água pesada e outras substâncias têm lançado luz nos problemas do mecanismo envolvido. Assim o amoníaco, NH_3 , troca muito rapidamente os seus átomos de H com os de D da água pesada, D_2O , numa extensão dependente das concentrações relativas. Já no açúcar de cana, apenas são rapidamente substituídos cerca de metade dos átomos de hidrogénio e estes são os dos grupos hidroxilo (OH). O acetilene, C_2H_2 , e a acetona, CH_3COCH_3 , não substituem os seus hidrogénios pelo deuterium nas funções ácidas ou na água pesada pura mas fazem-no mais ou menos prontamente nas soluções básicas. A primeira troca indica determinadamente a natureza ácida do acetilene. A última demonstra que a acetona em soluções básicas existe parcialmente noutra forma, $\text{CH}_3 \cdot \text{COH} : \text{CH}_2$, que é acidica por natureza, devido ao H ligado ao oxigénio. No ácido acético, CH_3COOH , somente o hidrogénio final ácido, H, é prontamente substituível por D. Num composto tal como o nitroetano, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$, os dois átomos de hidrogénio próximos do grupo NO_2 são substituíveis pelo deuterium em soluções básicas de água pesada. Neste caso pode ser medida a velocidade de reacção e tem-se mostrado que os átomos H deixam esta molécula mais facilmente nas soluções de água pesada do que nas de água leve. Semelhantemente, o açúcar de cana é invertido pela reacção com água pesada mais depressa que com a água leve. Noutras reacções a velocidade é mais lenta na água pesada. O efeito acelerador ou retardante obtido é usado pela química para decidir a representação detalhada do que ocorre em tais soluções. Com os átomos de deuterium, como átomos designados de hidrogénio, muito pode aprender-se acerca destas ocorrências detalhadas; e o que se achou para o deuterium deve também ocorrer com o hidrogénio nas mesmas condições, ainda que, dum modo geral, isto não pode ser demonstrado. As reacções de deuterium e seus compostos são mais vagarosas que as do hidrogénio em consequência de serem menores os estados de energia mais baixos (as energias do ponto zero) do primeiro que os do último. O deuterium deve receber maiores aumentos de energia, para se tornar igualmente activado, pelo calor ou a luz; e *vice-versa*, debaixo de

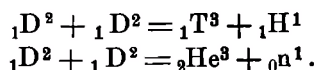
iguais condições de energia, os compostos de deuterium serão em geral menos activos. Nos casos em que isto não sucede deve concluir-se que a reacção não envolve moléculas do composto de deuterium, mas antes um átomo ou um ião. São, portanto, de grande importância teórica medidas de velocidade comparada.

Nos laboratórios físicos o deuterium está em uso espectacular como projectil na transmutação atómica. Imediatamente depois do isolamento do deuterium os núcleos ou deutões foram empregados para bombardear o lítio, e os resultados mostraram que eles são projecteis muito mais eficazes que os protões. Com os isótopos de lítio de massas 6 e 7, são possíveis dois processos:



O índice à esquerda representa a carga nuclear; o expoente é a massa. Assim ${}_0\text{n}^1$ representa um neutrão de carga zero e massa um. O hélio, de massa 4 e carga 2, é o outro produto.

Em Cambridge, experiências debaixo da direcção de Lord RUTHERFORD, sugeriram que os deutões podiam usar-se para bombardear deutões e produzir novas formas de matéria. Aqui também há duas possibilidades:



Na primeira, a transmutação dá dois átomos de hidrogénio, um de massa 1, o outro de massa 3, ou tritium. Na segunda, a mudança é para um isótopo do hélio de massa 3 e carga 2 e um neutrão de massa 1 e carga zero. Estas duas mudanças têm sido agora decisivamente demonstradas, não somente pelos métodos de RUTHERFORD, que envolvem medidas dos traços de partículas; mas pelo seu emprego na produção desses isótopos raros «em quantidade». Os Físicos de Princeton têm verificado que as amostras de deuterium, depois de sujeitas ao bombardeamento atómico no aparelho mostrado nas figuras 4 e 5, contém tritium em concentrações quarenta vezes maiores que as iniciais do deuterium.

Semelhantermente, se tem mostrado a produção do isótopo de hélio de massa 3. Em todos os casos o método de análise envolve o espectrógrafo de massa sensivelmente já discutido. Os deutões estão também a ser usados como projecteis para a produção de átomos leves artificialmente radioactivos, novo campo da física desenvolvido somente neste último ano por M. JOLIOT e sua esposa, M.^{me} CURIE JOLIOT, primeiro com protões e neutrões, e agora também com deutões.

Que a marcha deste desenvolvimento científico é prodigiosa todos compreenderão quando se lembrarem que o isótopo deuterium não era ainda isolado há apenas um ano. Hoje ele tem um irmão ainda mais raro, o tritium a que ele mesmo deu origem, bem como a outros novos isótopos, alguns radioactivos, outros não; tornou assim possível um novo ramo da química, da química dos isótopos, que já tem enriquecido notavelmente o nosso conhecimento da química geral e da química-física; e é também uma poderosa arma de ataque nos problemas fisiológicos e biológicos.

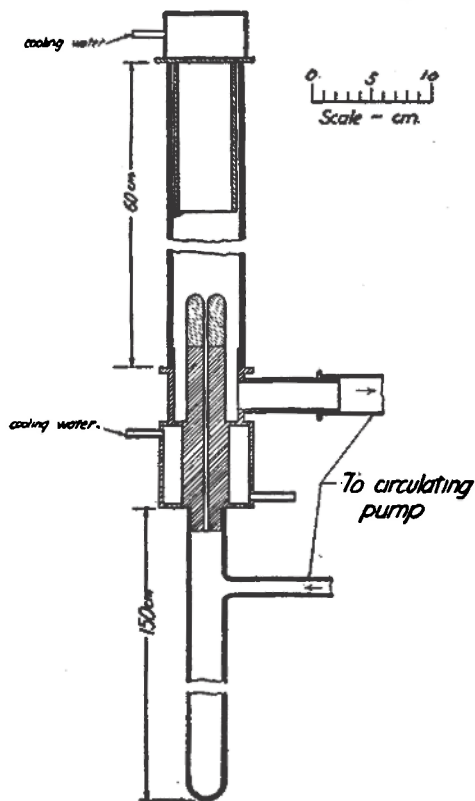


Fig. 4 — Esboço diagramático de tubo de transmutação. O deuterium é ionizado na metade superior e os deutões são conduzidos através da fenda ou canal, entre as superfícies sombreadas, à metade inferior do tubo em que colidem, debaixo de alto potencial, com átomos e moléculas de deuterium para dar as transmutações observadas no tritium e no helium 3. O gás é feito circular constantemente entre as metades superior e inferior do tubo de raios canais.

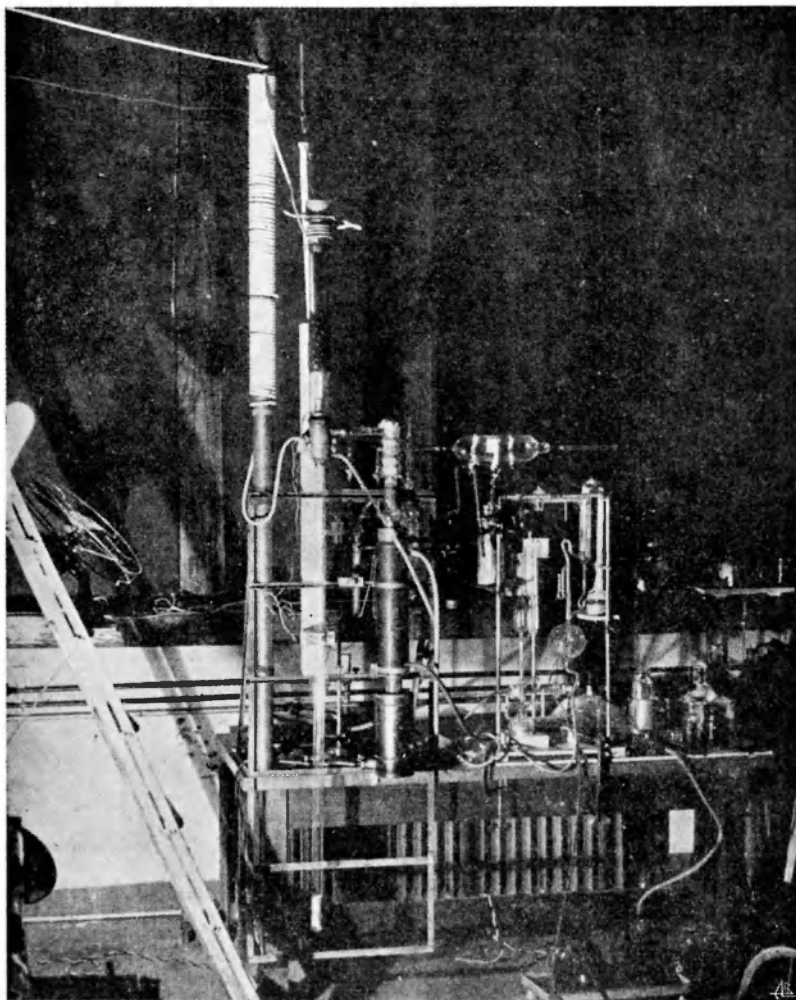


Fig. 5

VISTA GERAL DO APARELHO EMPREGADO NO LABORATÓRIO FÍSICO DE PALMER, UNIVERSIDADE DE PRINCETON, PARA TRANSMUTAÇÃO DO DEUTERIUM EM (A) TRITIUM E HIDROGÊNIO (B) HÉLIO DE MASSA 3 E NEUTROES. — O longo tubo de vidro mostrado à esquerda do centro da fotografia é a localização actual do processo de transmutação. Esta unidade é mostrada diagramaticamente na figura 4.

A. R.

Informações

Laboratório Bromatológico do Rio de Janeiro — Por J. E. ALVES FILHO — O actual Laboratório Bromatológico foi um dos primeiros laboratórios organizados no Brasil para proceder aos exames de géneros alimentícios. Fundado pela Prefeitura do Distrito Federal em 1894, foi a princípio estabelecido em dependências de um grande prédio, então existente na rua do Passeio, centro da cidade.

Posteriormente, em 1908, passou por completa reorganização e a denominar-se «Laboratório Municipal de Análises», sendo seu director o Dr. PAIVA COELHO.

Em 1914 foi o laboratório transferido para o seu actual prédio, à rua Camerino n.º 27, especialmente construído para esse fim e dotado das mais modernas instalações da época.

Em 1920, quando reorganizados os Serviços de Saúde Pública do Brasil pelo imortal CARLOS CHAGAS, foi, com a criação do então Departamento Nacional de Saúde Pública, transferido da Prefeitura do Distrito Federal para o Governo Federal, com a actual denominação de Laboratório Bromatológico, integrando a Inspectoria de Fiscalização de Géneros Alimentícios, órgão do referido Departamento. Nessa época foi novamente reorganizado, obedecendo a moldes mais amplos, pelo professor Dr. ALFREDO ANTÔNIO DE ANDRADE, catedrático de Química Analítica da Faculdade de Medicina do Rio de Janeiro, seu primeiro director sob a jurisdição federal.

Em 1921, foi nomeado director o professor Dr. JOSÉ DE CARVALHO DEL'VECCHIO, catedrático de Química Fisiológica da Faculdade de Medicina do Rio de Janeiro, permanecendo nesse cargo até começo de 1927, em que foi substituído pelo Dr. FRANCISCO DE ALBUQUERQUE, seu director actual.

Em 1 de Janeiro de 1940, voltou por força de lei, a pertencer à Prefeitura do Distrito Federal, e em 1948, após repetidas solicitações do seu director, deliberaram as altas autoridades municipais construir novo prédio, à rua do Rezende, zona próxima do centro da cidade.

Quando solicitado pelo Departamento de Obras e Instalações, o plano para a construção do novo laboratório foi elaborado pelo farmacêutico JOSÉ EDUARDO ALVES FILHO, chefe de uma das secções de Química; a pedra fundamental foi lançada no dia 14 de Setembro de 1948, durante a realização do 1.º Temário Brasileiro de Farmácia, certame preparatório para o 1.º Congresso Pan-Americano de Farmácia, realizado em Havana, Cuba.

No momento está o prédio na sua fase final de construção, tendo o Governo Municipal planejado ser o novo laboratório provido dos mais modernos recursos da ciência, de forma a permitir todas as determinações, quer químicas, físicas ou biológicas, exigidas pela recente legislação bromatológica.

O terreno em que foi feita a construção ocupa situação invejável, com frentes para duas ruas, medindo 21 metros por uma e 14,5 pela outra, com uma área irregular de aproximadamente 1.280 m².

O edifício é todo construído em cimento armado, com quatro pavimentos e um subsolo, utilizável. A área total edificada mede cerca de 3.200 m².

1) O primeiro pavimento ou térreo, como os demais, com cerca de 700 m², tem as seguintes dependências:

- «Hall» da entrada principal.
- Secretaria, arquivo, etc., com 160 m².
- Salão para reunião dos técnicos, com 27 m².
- Directoria, com cerca de 38 m², compreendendo: gabinete do director 20 m², sala anexa 14 m², sala de espera 4 m², fora instalações sanitárias próprias.

- Pequena copa com 17 m².
- Dois vestiários completos, com quartos de banho e aparelhos sanitários, armários para roupas, etc., medindo cada um 45 m².

— Dependências para recepção e guarda de amostras, sendo: sala para recepção 18 m² e sala para guarda 36 m².

— Almoxarifado, compreendendo: gabinete do Almoxarife 18 m² e salão para armazenagem 68 m².

— Três conjuntos sanitários para funcionários administrativos e para o público.

2) O segundo pavimento compreende quatro amplas secções de química, medindo cada uma cerca de 143 m², assim distribuídos: antessala 5 m², sala para o chefe 15 m², laboratório 90 m², sala para queima e estufas 14 m², sala para balanças 10 m² e depósito 9 m², aproximadamente.

3) O terceiro pavimento compreende, igualmente, quatro secções assim distribuídas: secção de química, secção de microbiologia, secção de físico-química e secção de microscopia alimentar.

Secção de química — Igual às demais situadas no segundo pavimento.

Secção de microbiologia, compreendendo: antessala 5 m², sala para o chefe 18 m², laboratório 57 m², câmara asséptica 9 m², câmara escura 4 m², sala para esterilização 14 m², sala para estufas 18 m², sala para refrigeradores 38 m², sala para o preparo de meios de cultura 16 m², sala para a lavagem de material 12 m² e depósito 12 m², aproximadamente.

Secção de Físico-química, compreendendo: antessala 5 m², sala do chefe 10 m², laboratório para química 48 m², laboratório de física 30 m², câmara escura 18 m², aproximadamente.

Secção de microscopia alimentar, compreendendo: antessala 5 m², sala do chefe 12 m², laboratório 36 m² e depósito 12 m², aproximadamente.

4) O quarto pavimento, compreende: auditório, biblioteca, biotério e depósito para inflamáveis.

Auditório — Com 180 m² aproximadamente, assim distribuídos: plateia 70 m², palco 25 m², sala para o conferencista 16 m², cabina cinematográfica 20 m², depósito para filmes 10 m², sala para as máquinas de ar condicionado 10 m² e depósito 26 m², fora instalações sanitárias próprias.

Biblioteca — Medindo cerca de 110 m², sendo: sala para a guarda de livros 57 m², duas salas para leitura, com 14 m² cada uma, sala para a recepção de livros, etc., com 14 m², gabinete do bibliotecário 7 m², depósito com 6 m².

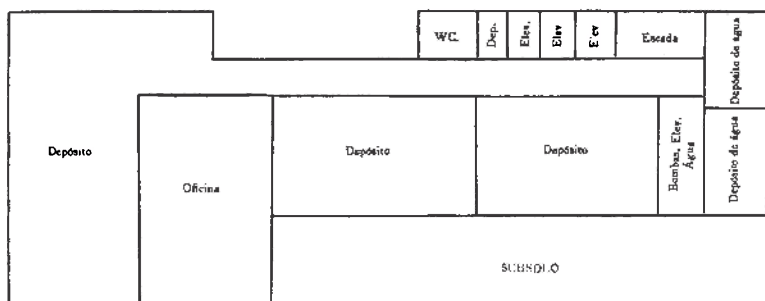
Biotério — Medindo cerca de 228 m², sendo: salão para alojamento dos animais 200 m², sala para limpeza e esterilização de gaiolas 20 m², depósito 8 m².

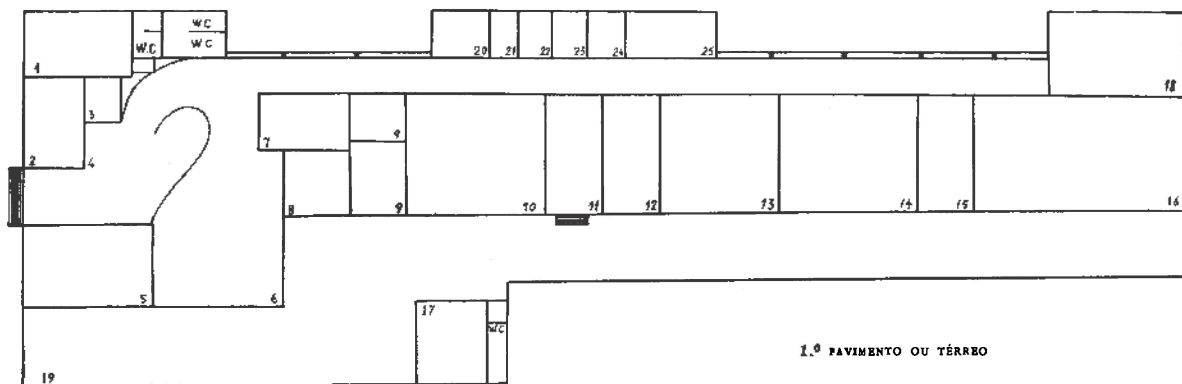
Depósito para inflamáveis — Medindo 60 m², convenientemente arejado com dispositivos mecânicos.

5) Subsolo — Compreendendo: salão para oficina 80 m², salão para depósito de objectos imprestáveis 55 m², dois depósitos para o almoxarifado, medindo, respectivamente 130 e 60 m², fora as dependências para depósitos de água, lixo e bombas para elevação de água, etc.

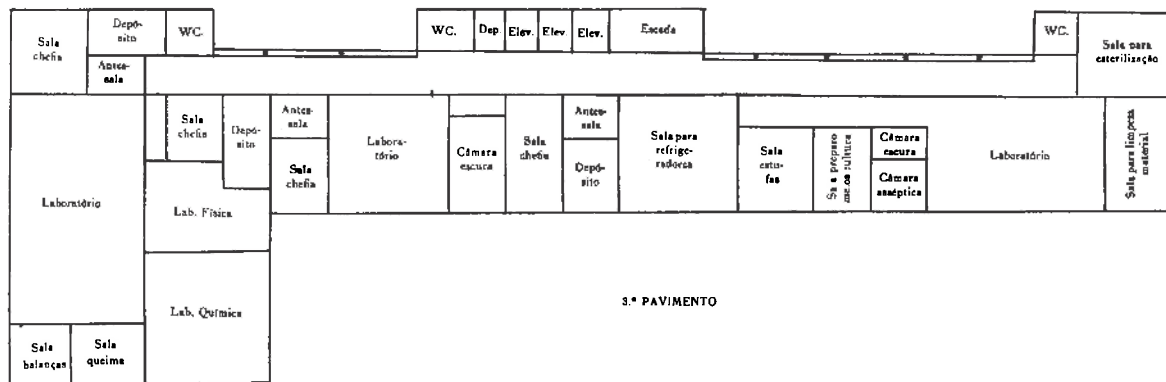
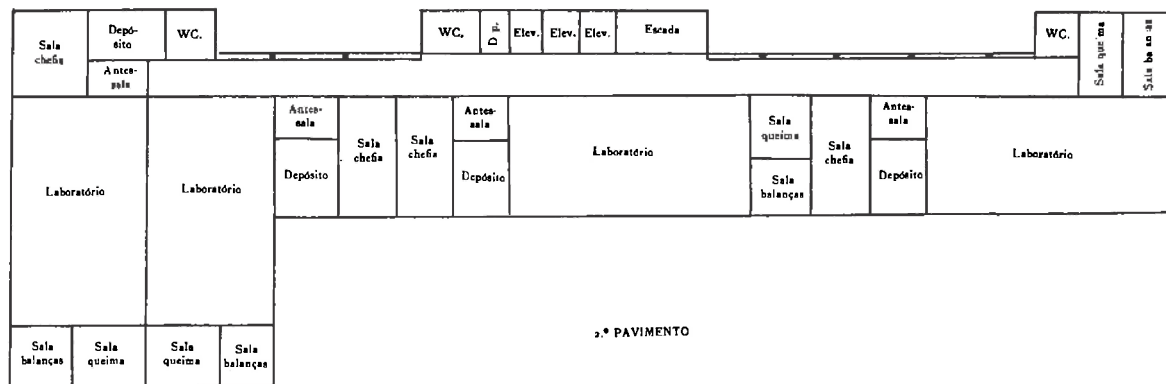
6) Na parte externa do edifício — Quarto para o alojamento do vigia da noite, tendo anexo instalações sanitárias.

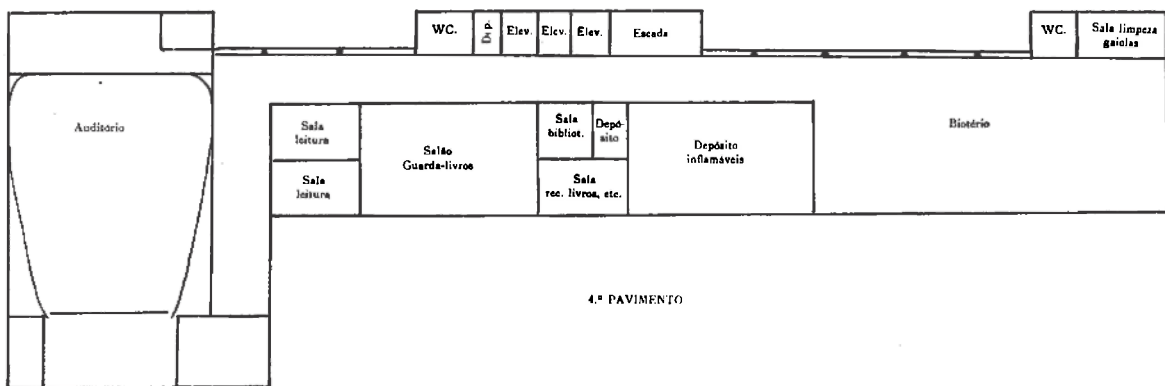
— Forno crematório, para lixo e animais.





- | | | | | |
|---------------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------|--|
| 1 — Gab. Director | 6 — Secretaria | 11 — Hall entrada funcionários | 16 — Salão almoxarifado | 21 — Depósito |
| 2 — Sala anexa | 7 — Arquivo | 12 — Sala recepção amostras | 17 — Sala vigia da noite | 22-23 — Elevadores sociais |
| 3 — Antessala | 8 — Gab. Secretário | 13 — Sala guardar amostras | 18 — Entrada autocarga | 24 — Elevador carga |
| 4 — Hall entrada | 9 — Café ou bar | 14 — Vestiário | 19 — Entrada autos | 25 — Escada subida para os pavimentos superiores e descida para o subsolo. |
| 5 — Sala reunião técnicos | 10 — Vestiário | 15 — Gabinete almoxarife | 20 — WC. | |





Biblioteca

Revistas recebidas :

- Anais do Instituto Superior de Agronomia* — vol. xviii, 1951.
- Anais da Faculdade de Farmácia do Porto* — vol. xi, 1951.
- Anais do Instituto do Vinho do Porto* — 1.º, 2.º e 3.º volumes de 1950 e 1.º e 2.º volumes de 1951.
- Anales de la Sociedad Espanola de Fisica y Quimica*. Series: (A) e (B) respectivamente de Física N.ºs 1, 2, 7 e 8 e de Química N.ºs 2, 7 e 8, 1952.
- Anales de Bromatologia* — Órgão da Sociedade Espanhola de Bromatologia. Tomo iv — N.º 1, 1952.
- Análise — Boletim* — editado pelo Instituto Francês em Portugal. N.ºs 30, 31 e 32 de Março, Junho e Outubro, 1952.
- Anuário Académico* — da Academia de Ciências de Lisboa, 1952.
- Arquivo do Instituto Bacteriológico Câmara Pestana*. Tomo x, fasc. i, 1950.
- British Abstracts* — Novembro a Dezembro de 1951 e de Janeiro a Agosto de 1952.
- British Abstracts* — Index, 1949.
- Boletim da Direcção Geral dos Serviços Industriais*. N.ºs 169 a 204, 1952.
- Boletim da Direcção Geral dos Serviços Industriais* — índices 2.º ano, 1950 e 3.º ano, 1951.
- Boletim da Sociedade de Geografia*. N.ºs 1 a 6 — Série 70.º, 1952.
- Boletim da Associação de Filosofia Natural* — vol. iii — N.ºs 1, 2, e 3, vol. ii, N.º 18, 1951.
- Boletim del Centro de Documentacion Cientifica y Tecnica* — México — tomo i: N.ºs 1, 2 e 3.
- Buletin de la Sociedad Quimica del Peru* — vol. xvii, n.º 4, 1951 e vol. xviii, N.ºs 1 e 2, 1952.
- Boletim do Instituto de Química Agrícola* — Ministério da Agricultura do Brasil — Rio de Janeiro — N.ºs 16 a 19 — 1950 e N.ºs 20 a 23, 1951.
- Boletim da Ordem dos Engenheiros* — vol. i, N.ºs 1 a 23, 1952.
- Boletim da Academia das Ciências de Lisboa* — Nova Série — vol. xxiv — Janeiro a Abril e Maio a Junho de 1952.
- Bulletin de la Societé de Pharmacie de Bordeaux* — Tomo 90 — N.ºs 1, 2 e 3 — 1952.
- Borracha* — Relatório da Delegação Portuguesa à 2.ª Conferência da Comissão Técnica — N.º 45 da I. S. O. por Eng. F. M. de Oliveira Bandeira e Alfredo de M. Guimarães Brito. Como conclusão deste relatório, os autores apresentam a opinião de que em Portugal, seria conveniente que o laboratório de normalização dispusesse dos maquinismos necessários para a determinação dos ensaios correntes, tanto mais que, sendo nós um país produtor de borracha, podíamos então, mais eficaz-

mente orientar e auxiliar a indústria nacional neste sector tão importante.

Collect Papers from the Faculty of Science — Osaka University — Series (B) Physics — vol. XII, 1950.

Farmacia y Química — Lima — Peru — N.º 1 a 3, 1951 e N.º 1, 1952.

Gazeta da Normalização — vol. III, N.ºs 1 a 5.

Guía del Índice Cultural Español — ano VII, N.ºs 75 a 80, 1952.

Industrial and Engineering Chemistry — vol. 27, N.º 9 — Setembro, 1952.

Instituto Smithsonian:

a) Chemical Achievement and Hope for the future — por Limis Pauling, 1950.

b) What is an elementary particle? por E. Schrodinger, 1950

Journal of Research the National Bureau of Standards — N.ºs 47 e 49 de 1951 e N.º 1 de 1952.

Journal of Physical — Chemistry (The), vol. I a VII, Outubro de 1952.

Lista selectiva de novas aquisições de livros — Biblioteca da Embaixada dos E. U. A. — Lisboa. N.ºs 11 a 12.

Memórias da Ordem dos Engenheiros — vol. I, fasc. I. Lisboa 1952.

Normalização e o fabrico de Artigos domésticos de alumínio (A) — por Alfredo M. Brito — O autor apresenta o problema do fabrico de artigos domésticos de alumínio e procura demonstrar as vantagens que, para esse fabrico e para o público, podem advir da normalização. Descreve o cuidadoso estudo que foi necessário fazer para a elaboração das normas, cuja publicação se inicia no presente fascículo. Por último apresenta a bibliografia de que se recorreu para o efeito.

Pensamento Económico de Aristóteles — Mozés Bensabat Amzalak — 1951.

Portugal berço duma Organização Atlântica eficaz — por E. N. Van Kleffens — Academia das Ciências de Lisboa, 1952.

Portugal Médico — vol. XXXVI — N.ºs 3 a 10 — 1952.

Quelques Français en Italie — por Jean L. Vandoyer — Academia das Ciências de Lisboa, 1951.

Revista da Faculdade de Ciências — Universidade de Coimbra — vol. XX — 1951.

Revista de la Facultad Farmacia y Bioquímica — N.ºs 51 e 52, 1951.

Revista de Química e Farmacia — Ano XVII — N.ºs 4 a 8 e o N.º 10, Rio de Janeiro.

Revista de Plásticos — Ano III — N.ºs 16 e 17, 1952.

Revista Portuguesa de Farmácia — Vol. II — N.ºs 1 e 2, 1952.

Sociedade Portuguesa de Química e Física

Sessão Administrativa Ordinária (1.ª convocação). Aos vinte e dois dias do mês de Janeiro de mil novecentos e cinquenta e dois, reuniu-se

no anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências, o Núcleo do Porto da Sociedade Portuguesa de Química e Física sob a presidência do Prof. Elísio Filinto Milheiro Fernandes, secretariado pelo Prof. Armando Laroze Rocha e engenheiro Custódio Guimarães. Aberta a sessão às dezoito horas, verificou-se, em harmonia com o disposto no artigo 13.º dos Estatutos, não haver número legal de sócios para funcionar a assembleia. Por este motivo o Sr. Presidente marca a segunda chamada da sessão Ordinária Administrativa para o dia 23 do corrente mês à mesma hora e local mencionado na convocação.

(aa) *Elísio Filinto Milheiro Fernandes, Armando Laroze Rocha e Custódio Guimarães.*

Sessão Administrativa (2.ª convocação). Aos vinte e três dias do mês de Janeiro de mil novecentos e cinquenta e dois reuniu-se no anfiteatro de Química o Núcleo do Porto da Sociedade Portuguesa de Química e Física, sob a presidência do Prof. Elísio Filinto Milheiro Fernandes, secretariado pelo Prof. Armando Laroze Rocha e Engenheiro Custódio Guimarães, com a seguinte ordem do dia: 1.º Expediente e admissão de sócios; 2.º Apresentação do mapa de receita e despesa; 3.º Fixação dos dias e horas das sessões científicas ordinárias mensais; 4.º Eleição dos Corpos Gerentes. Aberta a sessão às dezoito horas, foi lida e aprovada a acta da sessão anterior e dado conhecimento do expediente. A seguir o Presidente depois de se referir à ausência do Prof. Abílio Barreiro, no Brasil dá a palavra a quem dela quiser usar. O Eng.º Custódio Guimarães lê passagens de cartas do Prof. Abílio Barreiro em que este se refere às atenções de que tem sido alvo no Brasil por parte de cientistas brasileiros e lhe pede que apresente à Sociedade as suas saudações.

O orador ao terminar acrescenta que não podia ter melhor ocasião do que esta para satisfazer os desejos do ilustre presidente do Núcleo.

O Sr. Presidente traduzindo o sentir da assembleia agradece as saudações do Prof. Abílio Barreiro e pela mesma via lhe as retribui em nome dos presentes, o que foi aprovado.

O Prof. António Mendonça Monteiro pede a palavra para se referir às comemorações do centenário do nascimento do saudoso Mestre Prof. Ferreira da Silva. E, depois de várias considerações em que intervieram vários consócios, ficou aprovado aguardar o regresso do Prof. Abílio Barreiro para se resolver tão importante assunto. Procedeu-se em seguida à eleição de novos sócios efectivos tendo sido eleitos os seguintes:

Dr. João Luis de Oliveira Cabral — licenciada D. Maria Alzira Bina Almoester, licenciada D. Maria Emília Johnston Pereira da Costa Carregal — Dr. Vasco Ferreira, licenciado Aristides de Sousa Pereira Pimenta de Castro — Eng.º Raúl de Lima Aires, médico Manuel Sobrinho Rodrigues Simões, licenciado José de Matos Tavares Varão, licenciado Joaquim António Polónia, licenciado António José da Silva Costa.

Procedeu-se a seguir à apresentação do mapa de receita e despesas. Posto à discussão o referido mapa, o Prof. Mendonça Monteiro pediu a palavra para declarar que aprovava as contas expostas tendo palavras de apreço para a Direcção propondo a sua reeleição. Como mais ninguém pedisse a palavra foram as contas postas pelo Sr. Presidente da Mesa à votação tendo sido aprovadas por unanimidade.

Passando à discussão do número terceiro da ordem do-dia, foi aprovado por unanimidade manter os dias e horas já fixadas para as sessões científicas ordinárias mensais.

Finalmente procedeu-se à eleição dos novos corpos gerentes tendo a direcção cessante sido reeleita por maioria dos votos.

Não havendo mais nada a tratar fôí encerrada a sessão.

(aa) *Elisio Filinto Milheiro Fernandes, Armando Laroze Rocha, Custódio Guimarães.*

MAPA DE RECEITA E DESPESA

RECEITA :

Saldo do ano anterior.	5.705,80
Subsídio do Instituto para a Alta Cultura	3.594,90
Venda de Revistas.	375,00
Quota dos Sócios	3.200,00
	<hr/>
	12.875,70

DESPESA :

Expediente e transportes	1.021,00	
Gratificação a um empregado.	1.050,00	
Impressão da Revista	4.540,20	6.611,20
	<hr/>	<hr/>
Saldo para 1952		6.264,50

O VICE-PRESIDENTE,

(a) *Elisio F. Milheiro Fernandes.*

O TESOUREIRO,

(a) *J. J. Ferreira da Silva.*