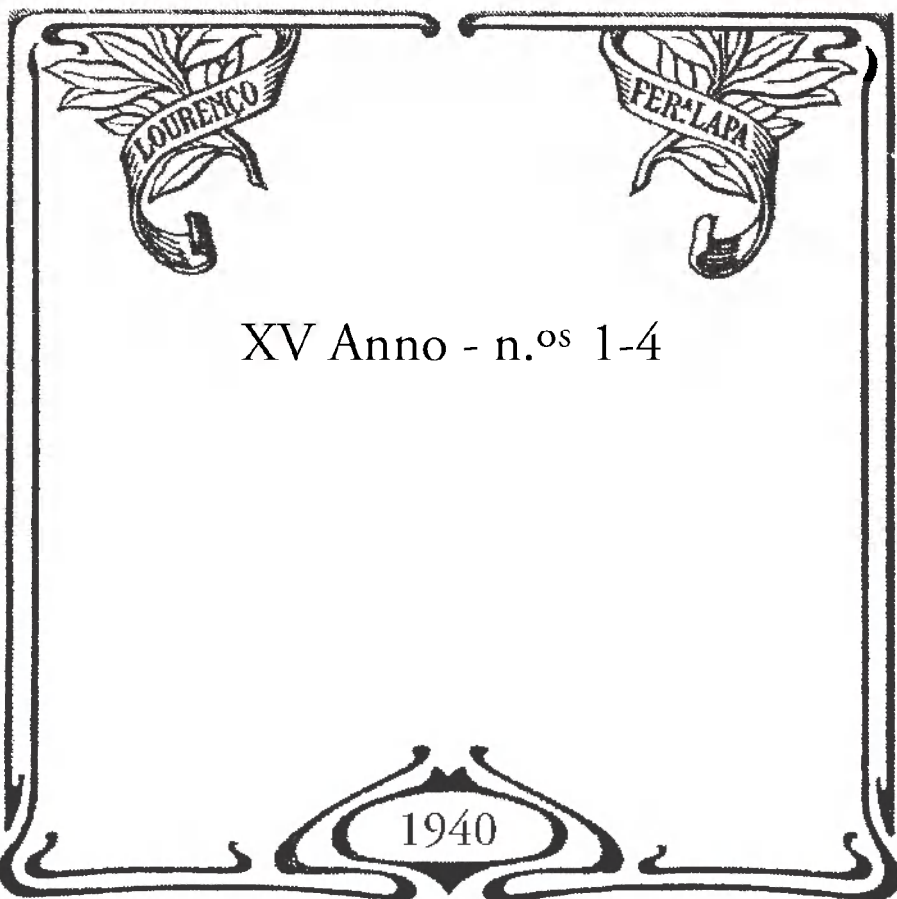




REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



XV Anno - n.^{os} 1-4

1940



ÓRGÃO DA
Sociedade Portuguesa de Química e Física

FUNDADA EM 1905, PELOS PROFESSORES:

A. J. FERREIRA DA SILVA, ALBERTO DE AGUIAR e JOSÉ PEREIRA SALGADO

III SÉRIE — XV ANO

N.os 1-4 — JANEIRO A DEZEMBRO — 1940

EDITOR:

Prof. JOSÉ PEREIRA SALGADO

ADMINISTRADOR:

Eng. J. J. FERREIRA DA SILVA

TIP. DA ENCICLOPÉDIA PORTUGUÊSA, LIM.^a

R. Cândido dos Reis, 47 e 49

PÓRTO

SUMÁRIO DOS N.ºS 1-4

(JANEIRO A DEZEMBRO DE 1940)

A. MARQUES DA SILVA — Contribuição para o estudo da materialização da energia	I
ARTUR DE SOUSA — A condutibilidade das soluções muito condutoras	38
A. CARDOSO PEREIRA — Parecer sobre os resultados obtidos pela análise química em 24 amostras de águas	46
<i>INFORMAÇÕES</i>	54
<i>SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA</i>	
Actas das sessões	79
Biblioteca	81
Relatório e contas referentes ao ano de 1939	83
<i>ÍNDICE ALFABÉTICO DOS AUTORES DO XXX VOL.</i>	88
<i>ÍNDICE ALFABÉTICO DAS MATÉRIAS DO XXX VOL.</i>	89



REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA

III SÉRIE — XV ANO — 1940

(VOL. XXX DA COLEÇÃO)

Contribuição para o estudo da materialização da energia ⁽¹⁾

POR

A. Marques da Silva

Doutor em Ciências pela Universidade de Paris,
assistente de Física da Universidade de Lisboa.

INTRODUÇÃO

Em 1933 Anderson (1) descobriu experimentalmente a existência, na radiação cósmica, duma partícula nova, cuja carga era positiva e cuja massa era da mesma ordem da do electrão. A esta partícula deu-se o nome de electrão positivo ou positão. Imediatamente após a sua descoberta, Chadwick, Blackett e Occhialini (2) mostraram que se podem produzir electrões positivos pelo bombardeamento do chumbo com a radiação complexa, constituída por neutrões e fotões duma origem de polónio mais berílio.

Irene Curie e F. Foliot (3) mostraram que esta produção era devida à acção dos raios gama produzidos na transmutação do berílio pelos raios alfa do polónio e não à dos neutrões provenientes desta transmutação. Êstes autores admitiram, para explicar esta produção de electrões positivos, a hipótese de

(¹) Êste trabalho foi apresentado pelo autor como tésede doutoramento em Ciências na Universidade de Paris e foi publicado em *Annales de Physique*. II (1939) p. 504-547.

que um fotão pode desaparecer por interacção com um núcleo de átomo dando origem a um par de electrões de sinais contrários. Êste fenómeno recebeu, sob a proposta de M^{me} P. Curie, o nome de *materialização do fotão*.

Vários autores estudaram em seguida o fenómeno da materialização dos fotões, quer sob o ponto de vista teórico, quer sob o ponto de vista experimental. O primeiro estudo teórico dêste fenómeno foi feito por Oppenheimer e Plesset (4) que deduziram a expressão da secção eficaz em função do número atómico do núcleo que toma parte no fenómeno e da energia do fotão. Êstes autores encararam também, pela primeira vez, a possibilidade de materialização da energia cinética duma partícula material electrizada. O primeiro estudo teórico da materialização da energia cinética dum electrão foi devido a Furry e Carlson (5) que calcularam a respectiva secção eficaz.

A existência experimental dêste último fenómeno foi assinada pela primeira vez por Skobeltzyn (6). Êste autor publicou um par de fotografias estereoscópicas obtidas com um aparelho Wilson em que se vê a materialização, no próprio gás da câmara, dum raio beta de Th C'.

Mais tarde, Skobeltzyn e Stepanowa (7) estudaram, pela primeira vez, duma maneira sistemática, pelo método de Wilson, êste fenómeno e obtiveram resultados que não concordam com as previsões teóricas. A secção eficaz achada foi algumas dezenas de vezes maior que a de materialização dos fotões da mesma energia, contrariamente ao que é previsto pela teoria.

Alichanian, Alichanow e Kosodaew (8) pelo método de focalização e Benedetti (9) pelo método da trochoide, pelo contrário, não conseguiram pôr em evidência a existência dêste fenómeno.

Foi então que a conselho do Prof. F. Joliot empreendemos uma série de experiências com o fim de esclarecer esta questão. Os resultados obtidos estão em bom acôrdo com os de Skobeltzyn e Stepanowa. Depois da publicação dos nossos primeiros resultados, êles têm sido confirmados por vários autores utilizando métodos diferentes.

Nêste trabalho o primeiro capítulo é reservado à exposição, tão sumária quanto possível, dos resultados teóricos mais impor-

tantes sobre a materialização dos fotões e da energia cinética das partículas electrizadas.

No segundo capítulo descrevem-se em detalhe as experiências que realizamos sobre a materialização da energia cinética dos raios beta do Ra C.

O terceiro capítulo é reservado à discussão das diferentes experiências que foram realizadas até hoje sobre a materialização da energia cinética dos raios beta.

No quarto capítulo resumem-se as conclusões que resultam das experiências e das discussões anteriormente expostas e procura-se mostrar que os resultados teóricos não parecem poder considerar-se definitivos.

Finalmente um quinto capítulo é consagrado à materialização dum fotão no campo dum electrão, fenómeno que havia sido previsto em 1933 por F. Perrin (11) e que nós pudemos observar, pela primeira vez, no decurso das nossas experiências (22).

Este trabalho foi realizado no Laboratório Curie do Instituto do Radio de Paris e foi subsidiado pelo Instituto para a Alta Cultura.

CAPÍTULO I

Considerações gerais sobre a materialização dos fotões e a materialização da energia cinética das partículas materiais carregadas

1—Materialização dum fotão.— Um fotão de grande energia pode materializar-se por interacção com um núcleo atómico. Este fenómeno traduz-se pelo desaparecimento do fotão e o aparecimento simultâneo de dois electrões de sinais contrários; a criação da massa destes dois electrões exige uma energia de 1,024 MeV. Apenas os fotões cuja energia é igual ou superior a este valor limite podem, portanto, materializar-se. Se a energia do fotão é superior a este valor mínimo, o excesso de energia aparece sob a forma de energia cinética das duas partículas criadas e do núcleo na vizinhança do qual teve lugar o fenómeno. O cálculo mostra facilmente que, para que haja simultaneamente conservação da energia e da impulsão, a quantidade de energia comunicada ao núcleo

é extremamente fraca e pode desprezar-se no balanço energético do fenómeno de modo que se pode dizer que somando as energias cinéticas dos dois electrões criados e a energia de materialização (1,024 MeV) se obtém a energia do fotão.

Pelo contrário, a quantidade de movimento comunicada ao núcleo é muito importante e pode vêr-se, muito facilmente também, que seria impossível satisfazer simultaneamente às duas leis de conservação sem a presença dum núcleo material; a materialização dum fotão não pode, portanto, ter lugar no vácuo.

F. Perrin (11) encarou a possibilidade de materialização dum fotão por interacção com um electrão. Neste caso a conservação da impulsão exige que o electrão preexistente tome também uma energia cinética importante. Daqui resulta que o valor mínimo da energia do fotão para a qual este fenómeno pode ter lugar é de 2,048 MeV. Posto que ela tenha sido prevista desde 1933 a materialização dum fotão no campo dum electrão não tinha nunca sido observada. No decurso deste trabalho nós conseguimos fotografar pela primeira vez um tal fenómeno. Ocupar-nos-hemos dêle em detalhe no último capítulo.

2 — Observação experimental da materialização dum fotão.—

O fenómeno da materialização dum fotão pode ser observado numa câmara de Wilson se êle tiver lugar no gás que enche a câmara ou num alvo delgado colocado no interior. No caso em que a materialização do fotão tem lugar por interacção com um núcleo observa-se a partir dum ponto uma forquilha dupla constituída por um electrão positivo e um electrão negativo. Se na câmara reina um campo magnético uniforme estas duas trajectórias são circulares e curvadas em sentidos contrários.

O núcleo de recuo não é observável em virtude da sua fraca energia.

3 — Interpretação da materialização dos fotões segundo a teoria do electrão de Dirac.—

A interpretação deste fenómeno do ponto de vista da teoria de Dirac é imediata. Sabe-se com efeito (12), que a equação de onda do electrão de Dirac admite duas espécies de soluções: uma solução constituída por uma onda de energia positiva, correspondendo aos electrões realmente observados, e uma outra, constituída por uma onda de energia negativa. Os electrões descritos por esta última onda teriam uma energia total

negativa e propriedades absolutamente estranhas e que nunca foram observadas; colocado num campo eléctrico \vec{E} , um tal electrão tomaria uma aceleração de sentido contrário à força $-\vec{e}E$ que actua sobre êle; perdendo energia a sua velocidade aumentaria; a sua velocidade seria de sentido contrário à sua quantidade de movimento, etc.

Êste facto constituiu, a princípio, uma grande dificuldade para a teoria de Dirac e procurou-se suprimir êstes estados de energia negativa. Contudo isso não se apresentava fácil por duas razões principais: em primeiro lugar o sistema de funções constituído apenas pelas ondas de energia positiva não forma um sistema completo; em seguida, Fermi mostrou que o electrão de Dirac não poderia difundir a luz se não fôsse susceptível de estados de energia negativa. Como não se podem explicar os fenómenos de difusão pelos corpos materiais sem admitir que os electrões difundem a luz, êste facto constituía uma séria dificuldade para a supressão dos estados de energia negativa.

Dirac procurou então interpretar êstes estados de energia negativa. Esta interpretação deparou de princípio com grandes dificuldades e foi só após a descoberta do electrão positivo que se poud dar uma interpretação, mais ou menos satisfatória, de tais estados.

Segundo Dirac êstes estados existem realmente mas estão todos ocupados e os electrões correspondentes são inobserváveis.

Quando sob uma acção exterior qualquer, um dêstes electrões passa a um estado de energia positiva êle torna-se observável e comporta-se como um electrão ordinário; o buraco deixado por esta transição na distribuição de electrões em estado de energia negativa comportar-se-há como uma partícula da mesma massa do electrão mas tendo uma carga de sinal contrário. Será, portanto, um electrão positivo.

O fenómeno da materialização de um fotão explica-se muito bem dêste ponto de vista. Um electrão em repouso num estado de energia negativa terá uma energia de $-m_0 c^2$, sendo m_0 a massa em repouso do electrão e c a velocidade da luz no vácuo. O valor mínimo da energia para um estado de energia positiva é $+m_0 c^2$. Para fazer passar um electrão dum estado de energia

negativa a um estado de energia positiva é preciso, portanto, comunicar-lhe uma energia mínima de $2 m_0 c^2$, ou seja cêrca de 1,024 MeV. Se um fotão duma energia igual ou superior a êste valor vem chocar um electrão em repouso num estado de energia negativa pode ser absorvido e o electrão passando a um estado de energia positiva torna-se observável; ao mesmo tempo o buraco deixado na distribuição uniforme de electrões em estado de energia negativa manifesta-se-nos como um electrão positivo. Esta imagem corresponde bem ao fenómeno precedentemente descrito.

Simplesmente é necessário que na vizinhança do electrão que está no estado de energia negativa exista uma partícula material (núcleo ou electrão) que tome o excesso de quantidade de movimento, sem o que a transição seria impossível porque não poderia satisfazer simultâneamente às duas leis de conservação da energia e da impulsão, como dissemos anteriormente.

4—Cálculo teórico da secção eficaz para a materialização de um fotão.— Quando um fenómeno resulta da interacção de duas partículas avalia-se geralmente a probabilidade da sua produção pelo que se chama a *secção eficaz* para êsse fenómeno.

Suponhamos então que um feixe de fotões atravessa a matéria. O número Δn de fotões que se materializará será proporcional ao número n de fotões incidentes é à espessura Δx de matéria atravessada e pode-se então escrever

$$\Delta n = \mu n \Delta x;$$

a constante de proporcionalidade μ tem por dimensões o inverso dum comprimento e chama-se coeficiente de absorpção por materialização da matéria atravessada.

Se referirmos êste coeficiente a um átomo obtém-se a secção eficaz que se pode definir do seguinte modo. Seja l a espessura de matéria atravessada por um fotão para obter em média uma materialização. A secção eficaz é a secção recta que deve ter um cilindro de altura l para que contenha em média um átomo.

A imagem dada pela teoria de Dirac do mecanismo da materialização do fotão permite deduzir teòricamente uma expressão da secção eficaz dêste fenómeno em função do número atómico do núcleo que toma parte no fenómeno e da energia do fotão que o

produz. Trata-se de calcular a probabilidade de transição do electrão do estado de energia negativa para um estado de energia positiva por interacção com o campo de radiação do fotão. Êste cálculo é bastante análogo ao cálculo da probabilidade de perda de energia dum electrão por radiação, sob a acção do campo de um núcleo. A materialização dum fotão seria o inverso dum tal fenómeno em que o estado final do electrão tivesse uma energia negativa.

Bethe e Heitler (13) puderam desenvolver completamente os cálculos e obter fórmulas dando a secção eficaz diferencial para a criação dum par de electrões, o positão tendo uma energia total compreendida entre E_+ e $E_+ + dE$ e o negatão uma energia total compreendida entre E_- e $E_- + dE$, por um fotão de energia $h\nu = E_+ + E_-$, e isto para todos os valores da energia $h\nu$. Para as grandes energias do fotão o cálculo é mais complicado porque o campo do núcleo deixa de ser coulombiano visto a materialização poder ter lugar a distâncias suficientemente grandes do núcleo para que o efeito de alvo dos electrões periféricos se manifeste.

Pode-se integrar analiticamente as fórmulas dando esta secção eficaz diferencial em dois casos apenas e obter então fórmulas dando a secção eficaz integral. Obtém-se para esta secção eficaz:

$$\Phi = r_0^2 \frac{Z^2}{137} \left(\frac{28}{9} \log \frac{2 h \nu}{m_0 c^2} - \frac{218}{27} \right)$$

para $m_0 c^2 \ll h \nu \ll 137 m_0 c^2 Z^{-\frac{1}{3}}$ (efeito de alvo desprezível)

$$\Phi = r_0^2 \frac{Z^2}{137} \left[\frac{28}{9} \log \left(183 Z^{-\frac{1}{3}} \right) - \frac{2}{27} \right]$$

para $h \nu \gg 137 m_0 c^2 Z^{-\frac{1}{3}}$ (efeito de alvo completo)

em que r_0 representa o raio do electrão e Z o número atómico do elemento cujo núcleo toma parte no fenómeno.

Para todos os outros valores de $h\nu$ pode-se fazer a integração numérica e obter, para cada valor de Z uma curva dando a variação da secção eficaz com a energia do fotão.

Vê-se que a energia do fotão cresce proporcionalmente ao qua-

drado do número atômico; ela aumenta também com a energia do fóton, a princípio lentamente, em seguida rapidamente e tende enfim para um valor assintótico. Da curva que exprime Φ em função de $h\nu$ pode-se facilmente calcular o valor da secção eficaz de materialização para fótons de diferentes origens. Acha-se:

ELEMENTO	CHUMBO			Al
	Ra	Th C''	Po+Be	Po+Be
Origem.				
Energia (em Me V) . . .	1 — 2,2	2,65	5 — 6	5 — 6
Secção eficaz (10^{-24} cm ²) .	0,46	2,32	7,74	0,19

5 — Verificações experimentais.— Os resultados teóricos precedentemente expostos foram submetidos a verificações experimentais por diversos autores. Eles mostraram-se em muito bom acôrdo com a experiência tanto no que diz respeito ao valor da secção eficaz como à sua variação com o número atômico do elemento servindo de suporte e com a energia do fóton que sofre a materialização.

6 — Materialização da energia cinética duma partícula material eletrizada.— Um fenômeno absolutamente análogo à materialização dum fóton pode ter lugar com uma partícula material eletrizada, de grande energia cinética. Esta partícula pode, por interacção com um núcleo, perder uma certa quantidade da sua energia cinética, que será materializada dando origem a um par de electrões de sinais contrários. Para que isto seja possível é necessário, evidentemente, que a energia cinética da partícula inicial seja no mínimo de $2 m_0 c^2$, ou seja cerca de 1,024 MeV, energia correspondente à massa própria das partículas criadas. Como no caso da materialização do fóton a presença do núcleo é indispensável para que possa haver ao mesmo tempo conservação da energia e da quantidade de movimento. A impulsão tomada pelo núcleo é importante mas a energia é muito fraca de forma que se pode desprezá-la no balanço energético do fenômeno. Se se somarem as energias cinéticas das três partículas existentes depois da materia-

lização mais 1,024 MeV necessários para a criação dos dois electrões provenientes da materialização deve obter-se a energia cinética da partícula incidente.

7 — **Observação experimental do fenómeno.**— Um tal fenómeno pode ser observado numa câmara de Wilson quando tem origem quer no próprio gás da câmara quer num alvo delgado colocado no interior desta câmara. Em todas as experiências a partícula inicial era um raio beta. O fenómeno devia apresentar-se então da seguinte forma: a trajectória de um raio beta num certo ponto dividir-se-ia em três ramos, dois correspondentes a uma carga negativa e um correspondente a uma carga positiva. Se na câmara reina um campo magnético uniforme, todas estas trajectórias serão circulares e o sentido da curvatura indicará imediatamente o sinal da carga.

Nunca se obteve, que saibamos, clichés correspondendo ao aspecto que acabamos de descrever; tem-se apenas observado a subdivisão da trajectória inicial em duas trajectórias correspondentes a electrões de sinais contrários. Este facto explica-se se se admitir que a energia final da partícula incidente é nula.

O balanço energético do fenómeno é bastante difícil de estabelecer visto que os raios de curvatura da trajectória inicial e das trajectórias resultantes são duma ordem de grandeza muito diferente em virtude da grande perda de energia cinética sofrida pela partícula inicial. Isso faz com que se se escolher para o campo magnético um valor conveniente para que o raio da trajectória inicial se possa medir com precisão êle será demasiadamente forte para permitir uma medida precisa dos outros raios de curvatura, e inversamente. Só uma vez se poudo estabelecer o balanço energético e obteve-se um bom acôrdo com a teoria.

8 — **Interpretação da materialização da energia cinética de uma partícula material segundo a teoria de Dirac.**— Esta interpretação é extremamente fácil e absolutamente análoga à da materialização dum fotão que desenvolvemos no parágrafo 3. Trata-se da mesma maneira da transição dum electrão dum estado de energia negativa em que êle é inobservável para um estado de energia positiva em que êle se torna observável como um electrão ordinário, enquanto o buraco deixado na distribuição uniforme de electrões em estado de energia negativa se nos manifesta como um

electrão positivo. A diferença consiste, portanto, em que a energia necessária para uma tal transição é recebida de uma partícula material em vez de o ser de um quanto $h\nu$ e também em que a partícula que choca com o electrão em estado de energia negativa não desaparece; ela pode perder tóda a sua energia cinética e ficar em repouso o que impedirá a sua observação depois do fenómeno, mas, no entanto, subsistirá sempre.

Isto constitue de resto uma diferença essencial entre os fotões e as partículas materiais, estas últimas não se podendo aniquilar senão por pares, ao passo que um fotão se pode aniquilar sem a presença dum outro fotão, como acontece, além do caso da materialização, no efeito foto-eléctrico. Foi êste facto que sugeriu a Louis de Broglie (14) a ideia que o fotão é uma partícula complexa, constituída por dois semi-fotões, ideia que está na base da sua nova teoria do fotão.

9 — Cálculo teórico da secção eficaz para a materialização da energia cinética duma partícula material electrizada.— Segundo a imagem fornecida pela teoria de Dirac para êste fenómeno pode-se calcular teoricamente a secção eficaz que lhe corresponde em função do número atómico do núcleo na vizinhança do qual êle tem origem e da energia cinética da partícula incidente. Trata-se, como no caso da materialização dum fotão, de avaliar a probabilidade de transição dum electrão de um estado de energia negativa a um estado de energia positiva por interacção com a partícula e o núcleo considerados. Simplesmente agora é-se obrigado, para o tratar teoricamente, a decompor o fenómeno em *étapes* e encararam-se duas decomposições diferentes a cada uma das quais corresponde uma marcha particular dos cálculos que conduz a resultados completamente diferentes.

Pode supor-se que o electrão no estado de energia negativa interactua com uma das partículas que se chocam (partícula incidente ou núcleo) e passa imediatamente ao estado final de energia positiva, enquanto que a partícula considerada fica num estado intermédio. Em seguida esta partícula entra em interacção com a segunda partícula e ambas passam então ao seu estado final. Mas pode também encarar-se diferentemente a decomposição da transição total do estado inicial ao estado final da três partículas. Pode-se supor que o electrão em estado de energia negativa interactua com

uma das partículas que se chocam, esta partícula passa imediatamente ao seu estado final enquanto que o electrão fica num estado intermediário. Em seguida o electrão vai reagir com a outra partícula chocante e ambos passam ao seu estado final.

É fácil de mostrar que o primeiro processo é preponderante no caso em que a energia cinética da partícula que vem chocar o núcleo é pequena em relação à sua energia própria enquanto que o segundo predomina quando a energia cinética é grande comparada com a energia própria.

O primeiro processo foi submetido ao cálculo por Heitler e Nordheim (15) que obtiveram para a secção eficaz a expressão:

$$Q \sim \left(\frac{1}{137} \right)^2 \left(\frac{e^2}{m_0 c^2} \right)^2 \frac{m_0^2 c^2}{M_1 T_1} Z_1^4 Z_2^2 \left(1 - \frac{M_1 Z_2}{M_2 Z_1} \right)^2$$

em que M_1 , T_1 e Z_1 representam respectivamente a massa, a energia cinética e o número atómico da partícula cuja energia cinética se materializa e M_2 e Z_2 a massa e o número atómico do núcleo servindo de suporte e que se supõe em repouso. Como se vê, esta secção eficaz diminui quando a energia cinética da partícula incidente cresce, o que pode parecer estranho. Isso resulta do facto de que o primeiro processo de transição descrito perde importância para as grandes energias cinéticas e que a fórmula anterior não entra em linha de conta senão com êsse.

Para um próton de energia cinética igual a 1 MeV e para um núcleo de chumbo a secção eficaz dada pela fórmula anterior é $Q \sim 2,8 \times 10^{-30} \text{ cm}^2$. Para um electrão da mesma energia e também para o chumbo ela seria da ordem de 10^{-26} cm^2 . Vê-se portanto que a produção de pares de electrões por partículas de baixa energia cinética devia ser desprezível e praticamente inobservável.

Para a criação de pares por partículas de grande energia cinética é o segundo processo encarado que se torna preponderante. Ele foi submetido ao cálculo por Bhaba (16) que obteve para a secção eficaz as expressões seguintes:

$$Q = \frac{28}{27\pi} \left(\frac{Z_1 Z_2}{137} \right)^2 \left(\frac{e^2}{m_0 c^2} \right)^2 \log^3 \frac{k}{\gamma}$$

para as energias E_+ e E_- dos dois electrões creados compreendidos entre os limites $m_0 c^2 \ll E_-, E_+ \ll \frac{m_0 c^2}{\gamma}$;

$$Q = \frac{28}{27\pi} \left(\frac{Z_1 Z_2}{137} \right)^2 \left(\frac{e^2}{m_0 c^2} \right)^2 \log \frac{2k}{\gamma} \text{ para } E_+, E_- \gg \frac{m_0 c^2}{\gamma}$$

em que $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$, sendo v a velocidade da partícula incidente e k um número da ordem de 1.

Nestas fórmulas não se entrou em linha de conta com o efeito de alvo dos electrões periféricos do átomo. Este efeito não tem importância senão quando a partícula inicial tem uma energia cinética muito grande. Se se introduzir nos cálculos esta influência acha-se então:

$$Q = \frac{28}{27\pi} \left(\frac{Z_1 Z_2}{137} \right)^2 \left(\frac{e^2}{m_0 c^2} \right)^2 \log(k \times 2 \times 137 \times Z_2^{-\frac{1}{2}}) \left\{ 3 \log \frac{k'}{\gamma} \times \right. \\ \left. \times \log \frac{k''}{2 \times 137 \times Z_2^{-\frac{1}{2}} \gamma} + \log^2(k \times 2 \times 137 Z_2^{-\frac{1}{2}}) \right\}$$

para $\frac{1}{\gamma} < 2 \times 137 \times Z^{-\frac{1}{2}}$

$$Q \sim \frac{1}{3\pi} \left(\frac{Z_1 Z_2}{137} \right)^2 \left(\frac{e^2}{m_0 c^2} \right)^2 \log(k \times 2 \times 137 Z^{-\frac{1}{2}})$$

para $\frac{1}{\gamma} > 2 \times 137 \times Z^{-\frac{1}{2}}$;

em que k , k' e k'' , são números diferentes mas todos da ordem de 1.

É interessante comparar a secção eficaz Q para a materialização da energia cinética dum electrão e a secção eficaz $Q\gamma$ para a materialização dum fotão da mesma energia. Acha-se aproximadamente:

$$\frac{Q}{Q\gamma} \sim \frac{1}{3\pi} \times \frac{1}{137} Y$$

em que

$$Y = \begin{cases} \log^5 \frac{1}{\gamma} & \text{para } \frac{1}{\gamma} < 2 \times 137 \times Z_2^{-\frac{1}{2}} \\ 3 \log \frac{1}{\gamma} \log \frac{1}{2 \times 137 \times Z_2^{-\frac{1}{2}}} + \log^2 (2 \times 137 Z_2^{-\frac{1}{2}}) & \text{para } \frac{1}{\gamma} > 2 \times 137 \times Z_2^{-\frac{1}{2}} \end{cases}$$

Isto dá para o chumbo os valores numéricos seguintes:

$\frac{1}{\gamma}$	10	50	100	500	1000
$Q \text{ cm}^2$	11×10^{-26}	56×10^{-26}	$0,9 \times 10^{-24}$	$2,2 \times 10^{-24}$	$2,9 \times 10^{-24}$
$\frac{Q}{Q\gamma}$	0,004	0,01	0,02	0,05	0,06

Vê-se que a secção eficaz para a materialização dos raios beta de que se pode dispor no laboratório ($\frac{1}{\gamma} \sim 10$) é extremamente fraca e não se deveria esperar observar a criação de pares por esta radiação.

10 — Resultados experimentais. — Ao contrário do que se passa no caso da materialização dos fotões os resultados experimentais referentes à materialização da energia cinética dos raios bata não estão de acôrdo com as previsões teóricas indicadas precedentemente.

As primeiras experiências neste domínio foram realizadas em 1935 por Skobeltzyn e Stepanowa (7) que acharam para êste fenómeno uma secção eficaz mais de 1000 vezes maior do que o valor teórico e algumas dezenas de vezes maior que a secção eficaz para a materialização dum fotão da mesma energia.

Outros autores retomaram em seguida, por diferentes métodos o estudo desta questão e alguns reobtiveram os resultados de Skobeltzyn e Stepanowa, pelo menos no que diz respeito à ordem de

grandeza, enquanto que outros não puderam sequer pôr em evidência a existência do fenómeno.

Nós reservamo-nos para discutir em detalhe os resultados de todas as experiências realizadas até hoje neste domínio no capítulo III. Antes disso vamos descrever as experiências que nós próprios realizámos e cujos resultados estão em acôrdo satisfatório com os de Skobeltzyn e Stepanowa.

CAPÍTULO II

Medição da secção eficaz para a materialização da energia cinética dos raios beta do Ra C

1— Dispositivo experimental.— A origem era constituída por uma pequena ampola em vidro delgado contendo brometo de rádio.

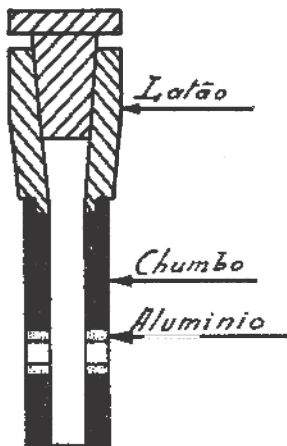


Fig. 1

As paredes da ampola, posto que suficientemente delgadas para não diminuir notavelmente a energia dos raios beta, eram contudo suficientemente espessas para absorver completamente os raios alfa que seriam inconvenientes para as experiências. A intensidade da origem era de cêrca de 10^{-6} curies.

Esta fonte estava suspensa no interior de um tubo de chumbo (Fig. 1) de 11 mm. de diâmetro exterior e de 3 cm. de comprimento, e cuja parede tinha 3 mm. de espessura. O tubo era atravessado por dois orifícios diametralmente opostos. A parede dêstes orifícios era forrada interiormente por uma camisa de alumínio de 1,5 mm. de espes-

sura. Esta camisa tinha por fim diminuir a materialização dos raios gama da origem na parede do orifício, fenómeno que poderia ter uma importância apreciável se as paredes fôsem de chumbo mas que se torna desprezível sendo elas de alumínio. O diâmetro livre dos orifícios era de 3 mm.

Tinha-se o cuidado de suspender a fonte de maneira que a parte da ampola que continha o brometo de rádio ficasse bem em frente dos orifícios.

O tubo de chumbo com a origem estava colocado no centro duma câmara de Wilson como indica a fig. 2. O aparelho Wilson empregado foi o construído pelo Prof. F. Joliot e cuja descrição foi já publicada (17).

As expansões eram fotografadas por meio dum aparelho esteoscópico colocado por cima da câmara.

Em volta da câmara uma bobine permitia criar um campo magnético no volume desta. Durante as experiências o campo utilizado era de 300 a 400 Oerstedes.

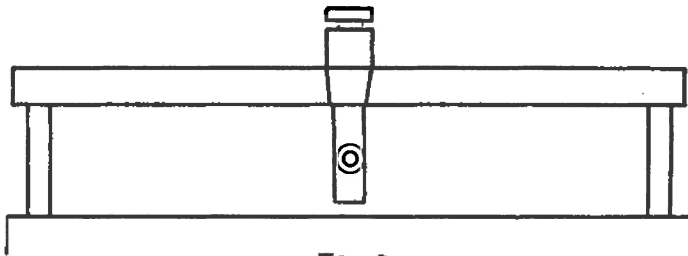


Fig.2

Em volta da origem podiam enrolar-se alvos de diversas espessuras.

2—Variação do número de posições observados com a espessura do alvo.—Sobre os clichés vêem-se numerosos electrões saíndo dos dois orifícios praticados no tubo de chumbo e também alguns provenientes da periferia dêste e devidos aos efeitos Compton e fotoeléctrico dos raios gama da origem que a espessura de chumbo é insuficiente para absorver. De vez em quando vêem-se posições saíndo quer dos orifícios quer da parede de chumbo.

Começamos por estudar a variação do número de posições e de electrões provenientes dos orifícios com a espessura do alvo utilizando alvos de chumbo. Os resultados figuram no quadro I.

QUADRO I

Espessura do alvo em g/cm ²	Número total de negatões provenientes dos orifícios	Número total de posições provenientes dos orifícios	Número de clichês	Número de negatões por clichê	Número de posições por 100 clichês
0	1379	19	49	28,1	38,8
0,098	1776	25	101	17,6	24,8
0,283	1130	23	102	11,1	22,5
0,343	1016	18	97	10,5	18,6
0,463	462	8	48	9,6	17,0

A variação do número de posições provenientes dos orifícios, indicada na última coluna do quadro é expressa grãficamente pela curva da fig. 3.

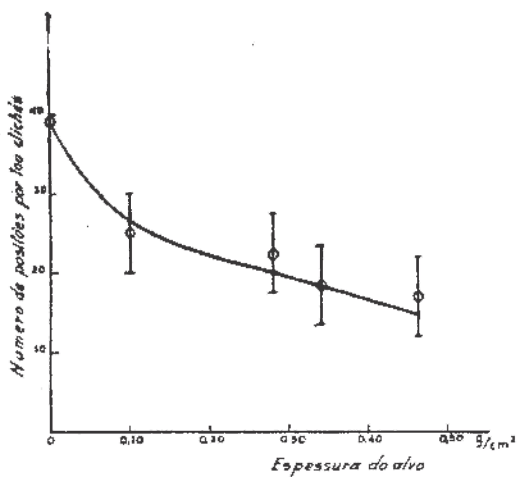


Fig 3

3—Verificação da constância do tempo de eficacidae do aparelho Wilson.—Para que a curva anterior possa ter um significado qualquer era indispensável estar seguro de que o tempo de

eficacidade do aparelho Wilson não tinha variado durante t \hat{o} da a dura \hat{c} o das experi \hat{e} ncias. Foi com o fim de fazer esta verifica \hat{c} o que n \acute{o} s fizemos a estatística dos electr \acute{o} es provenientes dos orifícios, quer dizer, tendo atravessado os diferentes \acute{e} crans. A varia \hat{c} o do n \acute{u} mero m \acute{e} dio por expans \hat{a} o d \acute{e} stes electr \acute{o} es indicada na quinta coluna do quadro \acute{e} representada pela curva da fig. 4. Esta curva concorda muito bem com a curva de absorp \hat{c} o dos raios beta de Ra B + C o que prova que o tempo de eficacidade n \hat{a} o

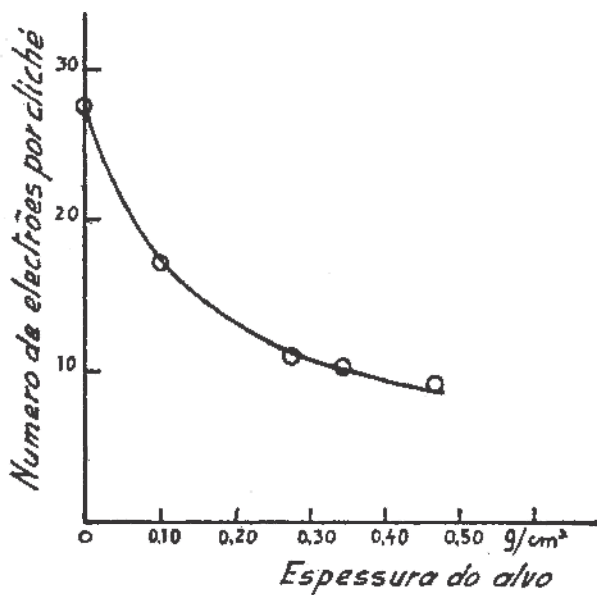


Fig.4

variou, pelo menos por forma apreciável, no decurso de t \hat{o} da a s \acute{e} rie de experi \hat{e} ncias.

4—**Origem dos posit \acute{o} es observados.**—Estabelecido \acute{e} ste ponto tratava-se de interpretar a curva da fig. 3 e ver se se podia explicar a sua forma. O primeiro ponto \grave{a} esquerda, correspondente \grave{a} origem descoberta, corresponde portanto a posit \acute{o} es emitidos expon \hat{t} aneamente pela origem. \hat{E} stes s \hat{e} o em parte absorvidos quando se cerca a origem por um alvo, mas ent \hat{a} o aparecem posit \acute{o} es cria-

dos no próprio alvo pela materialização dos raios alfa e beta da origem. Era muito importante poder destrinçar os positões devidos a cada um destes efeitos.

5 — **Positões emitidos directamente pela origem.**— Para obter a variação do número de positões emitidos directamente pela origem com a espessura do alvo, quer dizer, a curva de absorção

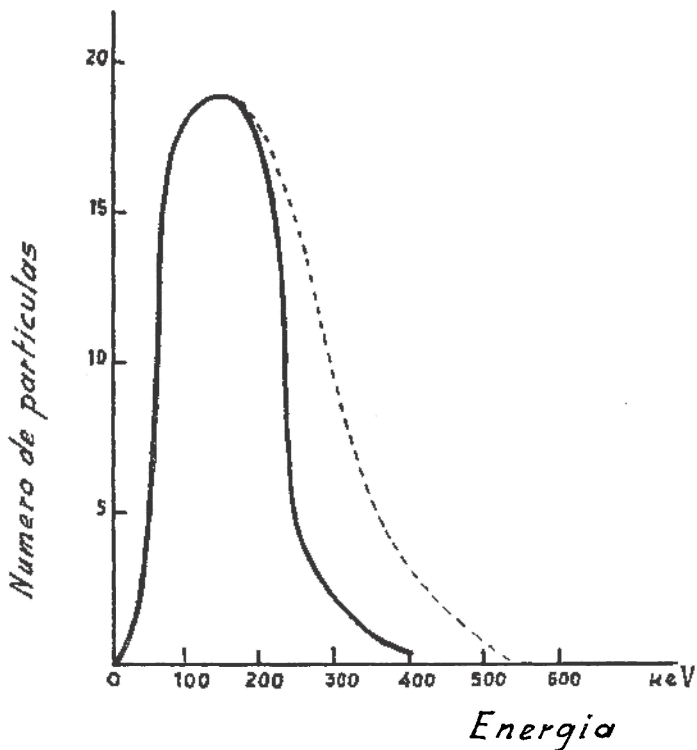


Fig. 5

destes positões tentamos determinar o seu espectro de energia. Para isso medimos o raio de curvatura de cada um dos positões fotografados sem alvo em volta da fonte e como conhecemos o campo magnético que reina na câmara pode calcular-se a energia. O espectro obtido está representado pela curva a traço cheio da fig. 5. Este espectro não se afasta muito do espectro dos raios

beta do Ra B que está representado na mesma figura a traço interrompido.

Deve notar-se que o espectro de energia obtido não corresponde exactamente ao espectro de energia dos positões naturais duma origem de Ra. Com efeito, eles foram retardados pela parede de vidro da ampola e são por consequência ligeiramente menos enérgicos que no momento da sua emissão. Esta diminuição de energia contudo não é considerável; em todo o caso nós não empregamos uma ampola extremamente delgada porque havia necessidade de absorver completamente os raios alfa. De resto o que nos interessa não é o espectro de energia dos positões naturais do Ra mas sim o espectro de energia dos positões que saem da ampola (incluindo os que se originam no vidro) visto que são estes que vão ser absorvidos nos alvos.

Dada a semelhança do espectro de energia dos positões emitidos pela nossa fonte e do dos raios beta do Ra B nós admitimos que estas duas radiações seguissem a mesma lei de absorpção. O erro assim cometido não deve ser apreciável; em todo o caso, como por um lado o limite superior do espectro do Ra B é superior ao do espectro dos positões e por outro lado os positões podem sofrer uma absorpção suplementar devida ao fenómeno de aniquilamento, pode-se prever que a lei de absorpção dos positões, se ela se afasta um pouco da dos raios beta do Ra B, o faz no sentido duma mais forte absorpção para os positões do que para os raios beta do Ra B.

A curva de absorpção nos raios beta do Ra B é bem conhecida e está representada na fig. 6. Vê-se imediatamente que esta curva é muito diferente do da fig. 3. A diminuição do número de positões observados com a espessura do alvo atravessado é muito mais fraca do que a que corresponderia à absorpção simples dos positões naturais da origem. A diferença de ordenadas das duas curvas representa portanto o número de positões que são criados no próprio alvo.

Esta criação é devida às duas radiações beta e gama da origem. Precisamos ainda de separar os que provêm de cada uma destas duas origens.

6 — Avaliação do número de positões atribuível à materialização dos fotões da origem.— Para avaliar o número de positões

que provém da materialização dos fotões da origem procedemos da maneira seguinte.

Começamos por contar o número de positões emitidos por duas camadas opostas do tubo de chumbo de 3 mm. de largura (mesma largura que a dos orifícios) numa direcção perpendicular ao eixo

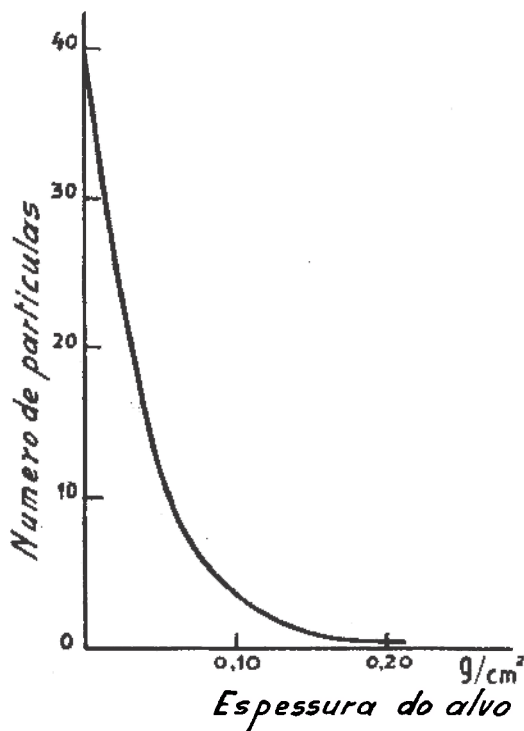


Fig.6

dos orifícios. Achamos, como média dum grande número de clichés (todos os clichés sendo utilizáveis para isso qualquer que seja a espessura do alvo em volta da origem) o valor de 8 positões por 100 clichés. Estes positões são necessariamente devidos à materialização dos fotões da origem visto que há uma espessura de 3 mm. de chumbo, a atravessar antes de sair e esta espessura absorveria completamente quer os positões naturais quer os que fôsem criados pelos raios beta.

Pode-se facilmente calcular a espessura de chumbo que corresponde a um equilíbrio entre os raios gama e os positões criados, quer dizer a espessura de chumbo tal que um aumento desta não acarreta já um aumento do número de positões observados. Com efeito sabe-se que a energia máxima dos raios gama duma origem de Ra em equilíbrio com os seus descendentes é 2,7 MeV. Se um tal fotão se materializa a energia disponível depois da criação da massa dos dois electrões de sinais contrários que se originam é de 1,7 MeV. Se toda esta energia fôsse comunicada ao positão o seu percurso no chumbo seria da ordem de 0,6 g/cm². Pode-se a partir disto prever a forma da curva que representa a variação do número de positões criados por materialização dos fotões com a

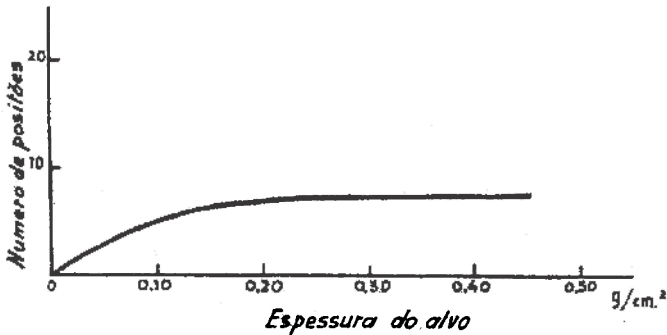


Fig. 7

espessura do alvo. Para as fracas espessuras de alvo, para as quais a absorpção dos positões criados é desprezível o número de positões que saem do alvo cresce quasi proporcionalmente à espessura. Em seguida o aumento será cada vez menos rápido até se atingir o valor de equilíbrio. A partir desta espessura de alvo o número de positões observados decrescerá muito lentamente por causa da absorpção dos próprios fotões pelo alvo. A forma da curva é a representada na figura 7.

Esta curva não é muito rigorosa visto que o único ponto determinado duma forma segura é o que corresponde a uma espessura de alvo de 0,6 g/cm². Contudo deve notar-se que o número de positões devidos à materialização dos raios gama não pode nunca

ultrapassar 8 por 100 clichés e também que a parte inicial desta curva (até à espessura de $0,10 \text{ g/cm}^2$) que é a que mais nos interessa é bem determinada visto que nesta região o número de posições observados deve ser proporcional à espessura do alvo.

Se todos os posições observados proviessem apenas dos dois efeitos encarados, quer dizer emissão da origem e materialização dos raios gama, somando as ordenadas das duas curvas das figuras 6 e 7 dever-se-ia obter a curva da figura 3. Tal não se dá. Esta última curva acusa um excesso de posições. Este excesso de posições foi atribuído à materialização da energia cinética dos raios beta, pois nenhum outro fenómeno conhecido ou previsto teoricamente se poderia tornar responsável duma tal criação de posições.

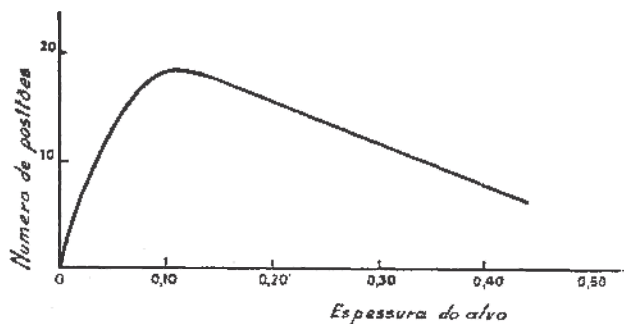


Fig. 8

7 — Curva das posições atribuíveis à materialização da energia cinética dos raios beta.— Somando as ordenadas das curvas das figuras 6 e 7 e subtraindo o resultado das ordenadas correspondentes da curva da figura 3, obtém-se a curva que dá a variação do número de posições criados pela materialização da energia cinética dos raios beta com a espessura do alvo. Esta curva está representada na figura 8.

Ela apresenta um máximo para a espessura do alvo de $0,10 \text{ g/cm}^2$ e em seguida um decrescimento regular cuja inclinação corresponde bem à absorção dos raios beta emitidos pela origem e de energia compreendida entre 1 e $2,2 \text{ MeV}$.

A espessura de alvo para a qual corresponde o máximo da curva é também favorável à hipótese de que estes posições são

devidos à materialização da energia cinética dos raios beta. Com efeito esta espessura corresponde ao percurso de raios beta (ou de positões) de 340 Ke V. A energia média dos positões criado não deve afastar-se muito dêste valor visto que ela está compreendida entre 0 e 1200 Ke V, mas os positões de pequena energia são mais numerosos que os de grande energia.

8 — Cálculo da secção eficaz para a materialização da energia cinética dos raios beta.— Dos resultados anteriores pode muito facilmente deduzir-se o valor da secção eficaz média para a materialização da energia cinética dos raios beta de energia compreendida entre 1 e 2,2 MeV, contando o número de raios beta desta energia emitidos pela origem e que vêem chocar os alvos. Nós obtivemos para esta secção eficaz media o valor $8 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$. Deve notar-se que a precisão sòbre êste valor é bastante pequena. Nós julgamos que a única coisa que se pode reter é a sua ordem de grandeza. Para obter uma boa precisão seria necessário fazer um número muito considerável de clichés de forma a diminuir em proporções notáveis a influência das flutuações estatísticas.

Em todo o caso notar-se-há que o resultado experimental se afasta consideravelmente das previsões teóricas expostas no capítulo primeiro.

9 — Variação da secção eficaz com o número atômico do elemento que constitue o alvo.— Para estudar a variação da secção eficaz de materialização com o número atômico substituímos o alvo de chumbo por um alvo de alumínio. Não pudemos fazer um estudo tão completo como no caso anterior visto que o nosso dispositivo não permitia cercar a fonte por alvos muito espessos como seria necessário, em virtude da fraca densidade do alumínio, para obter pontos da curva correspondentes às massas superficiais elevadas.

Contentámo-nos por isso com o estudo para uma única espessura do alvo correspondente ao máximo da curva para o chumbo. Os resultados obtidos foram os seguintes:

Espessura do alvo	Número total de negatões provenientes dos orifícios	Número total de positões provenientes dos orifícios	Número de clichés	Número de negatões por cliché	Número de positões por 100 clichés
0,11 g/cm ²	1189	14	99	12,0	14,1

A secção eficaz para a materialização dos fotões varia como o quadrado do número atómico e é portanto desprezível para um alvo de alumínio. Além disso a figura 6 mostra-nos que para uma tal espessura de ecran os positões naturais da fonte são já quasi inteiramente absorvidos. Pode-se portanto admitir que os 14 positões observados provêem da materialização da energia cinética dos raios beta.

Para a mesma espessura de chumbo tinhamos obtido 18 positões atribuíveis ao mesmo fenómeno. Vê-se por consequência que o rendimento do fenómeno é da mesma ordem de grandeza para alvos de chumbo ou de alumínio da mesma massa superficial.

A razão do número de núcleos presentes sendo, para a mesma massa superficial, de 7,7 e o dos números atómicos de 6,3 vê-se que a probabilidade de materialização seria proporcional a Z em vez de Z^2 . É um novo desacôrdo entre as previsões teóricas e os resultados experimentais.

CAPÍTULO III

Comparação e discussão das experiências dos diferentes autores sobre a materialização da energia cinética dos raios beta

1— **Experiências com a câmara de Wilsom.**— a) *Experiências de Skobeltzyn e Stepanowa.*— Como dissemos precedentemente, as primeiras experiências realizadas sobre a materialização da energia dos raios beta são devidas a Skobeltzy e Stepanowa (7). Elas foram realizadas por meio duma câmara de Wilson. O dispositivo empregado era muito semelhante ao empregado por nós. A fonte era constituída por uma pequena ampola em vidro delgado contendo brometo de rádio e estava colocada no interior de um tubo de chumbo de 2,5 mm. de espessura atravessado por um orifício de 4 mm. de diâmetro. O tubo com a fonte achava-se no interior de uma câmara de Wilson, muito perto da sua periferia, o orifício voltado para o interior da câmara.

Nós modificamos o dispositivo, como indicamos no capítulo II, colocando o tubo porta-origem no meio da câmara, aumentando a espessura da parede e empregando dois orifícios opostos de diâme-

tro menor. A posição da fonte no meio do aparelho tem a vantagem de permitir avaliar o número de positões provenientes da materialização dos raios gama e também a de aumentar o número de raios estudados para um mesmo número de clichés visto que se podem utilizar dois orifícios em vez dum. Emfim, o aumento da espessura da parede do tubo diminue o número de fotões de fraca energia que atravessam a câmara e que dão por efeito fotoeléctrico e Compton electrões que prejudicam um pouco os clichés.

Do número de positões observados e do número de raios beta de energia superior a 1,0 MeV. Skobeltzyn e Stepanowa deduziram o valor da secção eficaz. Êstes autores acharam o valor de $1,5 \times 10^{-22}$ cm.². Êste valor é aproximadamente o dobro do valor achado por nós ($0,8 \times 10^{-22}$ cm.²). Esta divergência pode explicar-se pelos erros estatísticos por um lado e por outro lado pelo facto que êstes autores atribuíram todos os positões observados à materialização da energia cinética dos raios beta porque o seu dispositivo lhes não permitia avaliar o número dos que provinham da materialização dos fotões e êles desprezaram os que provinham directamente da fonte.

Em todo o caso é de notar que para os ecrans estudados e cuja espessura vai de 0,06 a 0,23 g/cm.² o número total de positões observados (em relação ao número de raios beta) coincide muito aproximadamente com o que nós próprios obtivemos.

No que diz respeito à variação da secção eficaz êstes autores tinham reconhecido também que ela era aproximadamente proporcional a Z e não a Z^2 como se devia esperar segundo a teoria.

Ê de notar que a divergência é no sentido duma secção eficaz um pouco menor para os elementos leves do que a que corresponderia a uma proporcionalidade rigorosa ao número atómico. Nós achamos também uma divergência neste mesmo sentido mas supomos que se trata simplesmente duma coincidência fortuita visto que o valor do desvio é suficientemente pequeno para poder ser devido simplesmente às flutuações estatísticas.

Os mesmos autores realizaram uma nova série de experiências (18) colocando a fonte no exterior do aparelho Wilson, a uma distância de cêrca de 30 cm. Os raios beta emitidos por esta fonte (3 a 5 mc. de brometo de rádio) passavam através duma fenda e eram desviados por um pequeno electro-íman para entrar na câmara

através duma janela de alumínio. Na câmara estavam dispostos vários alvos que eram chocados pelos raios beta. Com este dispositivo podia observar-se a formação de pares no ponto de impacto do raio beta com o alvo.

Com o chumbo os autores observaram 10 pares em 300 expansões com uma média de 4 partículas atravessando a câmara em cada expansão. Algumas vezes observa-se em vez dum par um simples positão. Este último caso era mesmo o mais frequente com o alumínio.

É de notar que nunca se observou uma forquilha tripla saindo do alvo ao contrário do que se podia prever. Este facto pode explicar-se admitindo que a energia do raio beta passa inteiramente às partículas criadas por materialização.

Segundo estas experiências a secção eficaz de materialização da energia dos raios beta no alumínio seria de 5×10^{-24} cm.² enquanto que segundo as primeiras experiências ela devia ser de cerca de 10^{-23} cm.². Vê-se portanto que os primeiros valores dados por estes autores devem ser demasiadamente grandes por um factor 2, o que está absolutamente de acôrdo com o resultado das nossas experiências.

b) *Experiências de Staub.*— Outras experiências foram realizadas por Staub (19). O dispositivo empregado era excelente mas o número de expansões foi insuficiente para obter resultados numéricos concludentes.

A fonte estava colocada na extremidade de um solenoide, no qual se fazia passar uma corrente eléctrica de maneira a criar um campo magnético. Este campo magnético tem por efeito curvar os raios beta emitidos pela fonte e focalizá-los num certo ponto. Um cilindro de chumbo de comprimento suficiente colocado no interior do solenoide impedia os raios gama, não desviados de atingir esse ponto. Focalizavam-se assim os raios beta duma determinada energia sobre uma janela praticada na parede de vidro da câmara de Wilson que era fechada pelo alvo que se queria estudar. Com este dispositivo o autor achou que a secção eficaz de materialização no chumbo era inferior a $3,4 \times 10^{-23}$ cm.².

Deve notar-se que uma trajectória cuja curvatura corresponderia a um positão proveniente do alvo foi considerada pelo autor como um electrão negativo dirigindo-se para o alvo e produzido

por efeito fotoeléctrico por fotões difundidos. A razão desta atribuição é que se obteve outros fotoelectrões dirigindo-se para outras partes da parede do cilindro de vidro. Contudo parece-nos que o número de expansões foi insuficiente para que esta atribuição seja segura. Em todo o caso, visto que o valor máximo da secção eficaz indicada por Staub é da mesma ordem de grandesa que a que nós achamos os resultados de Staub e os nossos não podem considerar-se como contraditórios.

c) *Experiências de Champion e Barber.*— Estas experiências foram realizadas com uma câmara de Wilson cheia de uma mistura de 95 % de azoto e 5 % de vapor de mercúrio-dimetilo e atravessada pelos raios beta do Ra E. Tomaram-se cêrca de 1000 fotografias, correspondendo a cêrca de 40^m de trajectória de raios beta de energia compreendida entre 1,0 e 1,3 Me V. Observaram-se dois casos de materialização. Mediu-se o balanço energético do melhor par e obteve-se o seguinte resultado:

Energia do raio beta incidente	1,10 MeV
» do positão.	0,15 »
» do electrão negativo	0,03 »

As energias das duas primeiras partículas foram medidas a partir do raio de curvatura das suas trajectórias, a da última a partir do seu percurso; esta última é muito menos precisa que as outras; em todo o caso o balanço energético parece mostrar que há conservação de energia no fenómeno. Não havia uma segunda trajectória de electrão negativo partindo do ponto de criação do par.

A secção eficaz determinada é da ordem de 10^{-22} cm.²; evidentemente a precisão sobre êste número é muito fraca visto que se obtiveram apenas dois casos de materialização. Em todo o caso ela é da mesma ordem de grandesa dos valores obtidos por Skobeltzyn e por nós.

Os autores não puderam observar materialização no azoto para 200 m. de trajectória fotografados, o que mostra que a secção eficaz decresce com o número atómico sem que destas experiências se possa deduzir uma lei que relacione estas duas grandesas.

2 — *Experiências pelo método de focalização.*— Estas experiências foram realizadas por Alichanow, Alichanian e Kosodaew (8).

Êstes autores estudaram a emissão de positões pelas origens radio-activas e a produção de electões positivos em alvos bombardeados por raios gama; êles não puderam pôr em evidência a criação de positões por materialização da energia cinética dos raios beta. Nós pensamos no entanto que a sua conclusão sôbre êste ponto, que está em desacordo com a nossa é discutível. Com efeito êstes autores notaram que um alvo de alumínio de qualquer espessura diminue sempre o número de positões contados. Êste resultado está de acôrdo com os de Skobeltzyn e Stepanowa e com o nosso (V. curva da figura 3) e resulta do facto que a absorpção pelos alvos dos positões da fonte é mais importante que a criação por materialização. Êstes autores contaram o número de positões interpondo alvos de espessura crescente em frente da fonte e para diferentes valores do campo magnético, correspondendo a partículas de diferentes energias. Os resultados obtidos estão indicados no quadro seguinte:

Energia keV	132	170	210	276	396	497	565	750	930
H ₀	1300	1500	1700	2000	2500	2900	3150	3850	4500
mmAl 0	139	203	203	310	315	319	315	175	180
0,5	52	82	98	135	145	162	127	117	103
1	43	54	60	82	89	88	103	68	46
3	44	48	67		90	119	86	57	53

Nenhum dos positões observados depois da travessia dum alvo de 3 mm. de alumínio pode provir da fonte. Com efeito o espectro de energia dos positões naturais (determinado por êstes mesmos autores) tem um limite de energia de cêrca de 1200 k e V, ao qual corresponde um percurso no alumínio de cêrca de 2 mm. Êles são portanto criados no alvo. Nós vamos mostrar que seria difícil atribuí-los unicamente à materialização dos fotões.

Com efeito, segundo o espectro obtido para os positões provenientes da materialização dos fotões duma fonte de Ra C (estudada empregando como alvo uma fôlha espessa de chumbo) êstes têm

uma energia máxima de cerca de 1200 ke V, ou seja um percurso no alumínio de 0,6 g/cm.² ou 2,2 mm. No alvo de 3 mm. de alumínio tem-se portanto já equilíbrio entre a radiação gama e os positões de materialização. Ora os autores reconheceram que a razão entre o número de positões emitidos por uma fonte de Ra C cercada dum fôlha espessa de chumbo e a mesma fonte nua era de 1,10. Os mesmos autores determinaram a razão entre o número de positões emitidos por uma fonte cercada por uma lâmina espessa de chumbo e por uma lâmina espessa de alumínio e obtiveram o valor 5 (ela devia ser 6,3 se a lei de proporcionalidade ao quadrado do número atômico fôsse rigorosamente satisfeita). Segundo êstes dados devia esperar-se (se estas proporções, que foram estabelecidas para o número total de positões fôsem verificadas para os positões de cada energia) ao número seguinte de positões criados por materialização dos raios gama.

Energia keV	132	170	210	276	396	497	564	750	930
Número de positões	31	45	45		69	70	69	39	40

Vê-se que êstes números são regularmente menores que os números achados pelos autores, o que parece mostrar que ao fenómeno de materialização dos fotões se sobrepõe um outro fenómeno que dá origem a êste excesso de positões, e que seria precisamente a materialização da energia cinética dos raios beta.

Há ainda um outro facto nestas experiências que indica a existência dêste fenómeno. Parece bem estabelecido do ponto de vista experimental que a secção eficaz para a materialização dos fotões cresce proporcionalmente a Z^2 , como prevê a teoria. Irradiando por uma mesma fonte de raios gama fôlhas de chumbo, de alumínio e de berílio de espessura suficiente para que haja equilíbrio entre a radiação gama e os positões criados e contando êstes devia esperar-se encontrar as razões seguintes entre o número de positões

$$\frac{N_{Pb}}{N_{Al}} = 6,3 \qquad \frac{N_{Al}}{N_{Be}} = 3$$

sendo N_{Pb} , N_{Al} e N_{Be} os números de positões que emergem respectivamente das fôlhas de chumbo, de alumínio e de berílio.

Os autores citados efectuaram realmente esta experiência e acharam os números seguintes:

$$\frac{N_{Pb}}{N_{Al}} = 5 \qquad \frac{N_{Al}}{N_{Be}} = 1.5$$

quer dizer um excesso de positões no caso dos elementos leves. Êste desvio, no caso do berílio, parece absolutamente fora do limite dos erros experimentais. Êste facto explicar-se-ia facilmente se no número total de positões houvesse uma parte proveniente da materialização da energia cinética dos raios beta e se para êste fenómeno a secção eficaz fôsse proporcional a Z e não a Z^2 , como o indicam as experiências de Skobeltzyn e Stepanowa e as nossas.

Resulta de todos os argumentos apresentados que os resultados devidos a Alichanow, Alichanian e Kosodaew não parecem poder considerar-se incompatíveis com o fenómeno de materialização da energia cinética dos raios beta.

3 — Experiências pelo método da trochoide. — a) *Experiências de Benedetti* — Os resultados destas experiências (9) foram também negativos. O autor concluiu que se o fenómeno de materialização da energia cinética dos raios beta existia êle devia ser de importância menor que a emissão expontânea da fonte e a materialização dos fotões. Em todo o caso, como os autores anteriores, êle acha uma emissão anormalmente elevada no caso dos elementos leves. Êste excesso de positões, absolutamente fora das flutuações estatísticas não parece poder explicar-se por erros experimentais tais como impurezas dos alvos empregados ou emissão pelas peças polares.

Contudo o gradiente do campo magnético empregado nestas experiências era muito fraco, a decalagem das diferentes espiras da trochoide era muito pequena o que obrigava os positões a atravessar um grande número de vezes os alvos antes de os ultrapassar definitivamente para atingir o contador. Havia portanto uma absorção apreciável que diminuía notavelmente o rendimento.

b) *Experiências de Monadjemi* (21) — Nós assinalamos êste facto a M. Monadjemi que retomou as experiências modificando a

forma das peças polares de maneira a aumentar o gradiente do campo e introduzindo outras modificações no dispositivo experimental afim de aumentar o rendimento. Com o novo dispositivo êle pôde pôr em evidência a existência do fenómeno de materialização da energia cinética dos raios beta e apesar de não ter podido medir com precisão a secção eficaz para êste fenómeno reconheceu em todo o caso que ela era proporcional ao número atómico Z do elemento irradiado.

CAPÍTULO IV

Comparação dos resultados experimentais com as previsões teóricas. Conclusões.

Parece portanto bem estabelecido do ponto de vista experimental que a secção eficaz para o fenómeno da materialização da energia cinética dos raios beta do RaC está compreendida entre 10^{-23} cm² e 10^{-22} cm² para o chumbo e que ela é proporcional ao número atómico Z do núcleo no campo do qual tem lugar a materialização.

Estes resultados estão em completo desacôrdo com as previsões teóricas expostas no capítulo primeiro.

As fórmulas deduzidas para a secção eficaz não são, bem entendido, rigorosas. Nos cálculos os autores limitaram-se à aproximação de Born, quer dizer que a interacção entre as partículas é considerada como uma perturbação. O emprêgo desta aproximação não basta contudo para explicar o desvio enorme que existe entre o valor teórico e o valor experimental da secção eficaz, tanto mais que o mesmo método conduz a um excelente acôrdo entre a teoria e a experiência no caso da materialização dos fotões.

Skobeltzyn e Stepanowa pensaram que êste desvio provinha do facto que êste fenómeno não corresponde à imagem que dele dá a teoria de Dirac, e que por conseqüência se deve encarar uma nova teoria para a sua interpretação. Nós pensamos que há talvez uma maneira de pôr a experiência e a teoria de acôrdo sem ser obrigado a renunciar à teoria de Dirac que rendeu em diversos domínios serviços notáveis.

Com efeito nós vimos no capítulo primeiro que para se chegar a calcular a secção eficaz para a materialização da energia duma partícula carregada se era levado a decompor a transição total das três partículas (partícula incidente, núcleo chocado e electrão no estado de energia negativa), do seu estado inicial ao seu estado final, em duas etapas e que a maneira de fazer esta decomposição não era única.

Com efeito fêz-se o cálculo da secção eficaz admitindo as duas decomposições seguintes:

1.º Supõe-se que o electrão no estado de energia negativa interactua com uma das partículas que se chocam e passa imediatamente ao seu estado final de energia positiva enquanto que a partícula considerada fica num estado intermediário. Esta partícula interactua em seguida com a segunda partícula e ambas passam ao seu estado final.

2.º Supõe-se que uma das partículas que se chocam interactua com o electrão no estado de energia negativa e passa imediatamente ao seu estado final, enquanto que o electrão fica num estado intermediário. Em seguida o electrão sofre a interacção com a outra partícula e ambos passam ao seu estado final.

As fórmulas obtidas para a secção eficaz nas duas hipóteses são respectivamente as seguintes:

$$Q = \left(\frac{1}{137} \right)^2 \left(\frac{e^2}{m_0 c^2} \right)^2 \frac{m_0^2 c^2}{M_1 T_1} Z_1^4 Z_2^2 \left(1 - \frac{M_1 Z_2}{M_2 Z_1} \right)$$

$$Q = \frac{28}{27\pi} \left(\frac{Z_1 Z_2}{137} \right)^2 \left(\frac{e^2}{m_0 c^2} \right)^2 \log^3 \frac{k}{\gamma}$$

Comparando estas duas fórmulas vê-se que elas diferem consideravelmente na sua estrutura.

Com efeito a primeira dá uma secção eficaz inversamente proporcional à energia cinética da partícula chocante, enquanto que a segunda dá uma secção eficaz crescente com esta energia cinética. Além disso, enquanto que na primeira se tem um factor Z_1^4 , na segunda tem-se Z_1^2 .

Se se comparar os valores absolutos das secções eficazes dados pelas duas fórmulas vê-se que para uma energia cinética de 10^8 eV

o valor dado pela segunda fórmula é mais de 1000 vezes superior ao dado pela primeira.

Isto mostra-nos a importância extrema da escolha adoptada para a decomposição do fenómeno, decomposição que não é mais do que um artifício matemático sem relação com a realidade física.

Ora, parece-nos que as duas decomposições encaradas e que foram submetidas ao calculo não são as únicas que se podem fazer. Poder-se-ia por exemplo admitir a decomposição seguinte: as duas particulas que se chocam interactuam entre si uma passando imediatamente ao seu estado final enquanto a outra fica num estado intermediário; em seguida esta reagiria com o electrão no estado de energia negativa e ambas passariam ao seu estado final.

Seria possível que o calculo nesta hipótese conduzisse a resultados de acôrdo com a experiência. Com efeito, quando um raio beta penetra suficientemente no interior da atmosphera electrónica dum átomo êle é atraído para o núcleo. Se a sua energia não é muito grande êle poderá ser fortemente desviado e apróximar-se muito do núcleo ao mesmo tempo que a sua energia cinética aumentará apreciavelmente. Êste facto poderia fazer entrar na zona em que a materialização é possível raios cuja trajectória, se ela fôsse rectilinea, passaria bastante longe desta zona, o que corresponde a um notável aumento da secção eficaz. Poder-se-ia mesmo esperar que a secção eficaz tenha um valor máximo, êste valor não sendo talvez muito afastado do valor mínimo de 1,024 MeV.

Poder-se-ia ainda esperar que particulares cuja energia cinética fôsse um pouco inferior a 1,024 MeV se pudessem materializar graças à aceleração que lhes faz sofrer a acção do núcleo. Com efeito esta aceleração pode fazer com que a particula chegue à zona em que a materialização da sua energia cinética é possível com uma energia suficiente para esta materialização, mesmo se a energia cinética inicial da particula não bastava. Simplesmente neste caso a energia cinética comunicada ao electrão creado não seria suficiente para que êle se possa afastar do núcleo e como não há órbita livre em que êle possa ficar seria necessário que esta materialização fôsse seguida duma desmaterialização. Êste facto ajuntaria uma nova interacção entre o núcleo e a particular incidente que poderia talvez explicar as divergências entre a teoria e a experiência no que diz respeito aos choques entre os raios beta e os núcleos.

Poder-se-ia admitir também que neste caso o electrão seria absorvido pelo núcleo mais isso exigiria que ao mesmo tempo fôsse emitido um neutrino; ter-se-ia portanto uma transmutação. Contudo, a secção eficaz para êste fenómeno é provavelmente extremamente fraca.

CAPÍTULO V

Materialização dum fotão no campo de um electrão

1— Energia necessária para êste fenómeno.— Em 1933 F. Pereira (11) previu e estudou do ponto de vista teórico a possibilidade de materialização de um fotão por interacção com um electrão. Nós vimos no primeiro capítulo que no caso em que a materialização tem lugar no campo do núcleo, a conservação simultânea da energia e da impulsão exige que o núcleo tome uma impulsão considerável, mas que, em razão da sua grande massa, a energia correspondente é desprezível de tal maneira que a materialização é possível desde que a energia do fotão é superior à soma das massas dos dois electrões criados ou seja cerca de 1,024 MeV.

O mesmo fenómeno deve poder ter lugar no campo dum electrão, mas então, a conservação da impulsão exige que êste electrão preexistente tome também uma energia considerável, de tal modo que a energia mínima do fotão incidente para a qual o fenómeno é possível deve ser mais elevada do que no caso precedente.

Um cálculo simples mostra que êste valor mínimo é então de $4 m_0 c^2$, ou seja cerca de 2,048 MeV. Para um fotão de uma tal energia, a metade da energia serve para criar a massa própria dos electrões materializados e a outra metade aparece sob a forma de energia cinética das três partículas. Cada uma delas é projectada na direcção do fotão incidente com uma velocidade $v = \frac{4}{5} c$ que corresponde a uma energia cinética de $\frac{2m_0c^3}{3}$, ou seja cerca de 340 keV. Se a energia do fotão incidente é maior do que êste valor limite a materialização sobre um electrão dará ainda 3 elec-

trões (2 negativos e 1 positivo) projectados para diante mas de energias e de inclinação diversas.

As energias das 3 partículas estarão então compreendidas entre os valores

$$\frac{\alpha^2 - 2\alpha - 2 \pm \alpha \sqrt{\alpha(\alpha - 4)}}{2\alpha + 1} m_0 c^2$$

sendo α a razão $\frac{h\nu}{m_0 c^2}$ entre a energia do fotão e a de um electrão em repouso.

O ângulo máximo de inclinação das trajectórias em relação à do fotão incidente é dado por :

$$\cos \Theta_M = \frac{2}{\sqrt{\alpha}}$$

Para os fotões de 2,65 MeV do ThC'' tem-se $\alpha = 5,17$ o que dá

$$\begin{aligned} E_m &= 0,173 m_0 c^2 = 75 \text{ keV} & \Theta_M &= 29^{\circ},4 \\ E_M &= 2,39 m_0 c^2 = 1225 \text{ keV} \end{aligned}$$

2— Secção eficaz para a materialização dum fotão no campo de um electrão. — As secções eficazes para a materialização dum fotão no campo de um electrão e no campo de um protão devem ser verosimilmente muito próximas, visto que a distribuição dos campos eléctricos nos dois casos é a mesma (salvo para distâncias inferiores ao raio do electrão, o que não deve intervir dum modo importante).

Nós vimos que a secção eficaz para a materialização de um fotão no campo de um núcleo de número atómico Z é proporcional a Z^2 , quer dizer que ela é Z^2 vezes maior que a probabilidade de materialização sôbre um protão. Por outro lado, a secção eficaz de materialização sôbre um qualquer dos Z electrões periféricos é manifestamente Z vezes a secção eficaz de materialização sôbre um electrão, que é a mesma que sôbre um protão.

Conclue-se, portanto, que a secção eficaz para a materialização dum fotão sôbre um qualquer dos electrões periféricos dum átomo de número atómico Z é Z vezes menor que a secção eficaz de materialização sôbre o núcleo.

Visto que se conhecem as fórmulas que dão esta última secção eficaz basta dividi-los por Z para obter as expressões da secção eficaz para a materialização no campo de um electrão.

3 — Observação experimental do fenómeno.— Como a materialização sobre um núcleo, a materialização dum fotão no campo dum electrão pode ser observada numa câmara de Wilson se ela tiver lugar no gás que enche a câmara ou num alvo delgado colocado no interior.

Deve-se então observar a partir dum ponto (no gás ou no alvo delgado) uma forquilha tripla constituída por três trajectórias electrónicas das quais duas correspondentes a electrões negativos e uma a um electrão positivo. Se na câmara reina um campo magnético uniforme estas três trajectórias são circulares e o sentido da curvatura indica imediatamente o sinal da carga da partícula. Êste fenómeno distingue-se, portanto, do da materialização da energia cinética de um electrão em que, no caso que nos interessa agora, não há nenhuma trajectória vindo ter ao vértice comum das outras três, visto que o fotão não deixa rasto da sua passagem no gás da câmara.

Medindo o raio de curvatura das trajectórias e a intensidade do campo magnético pode-se facilmente avaliar a energia das partículas.

Nós observamos efectivamente uma vez uma tal forquilha tripla (22).

O dispositivo experimental era o seguinte: a fonte era constituída por um pequeno cilindro de latão activado sobre uma das suas bases pelo depósito activo do Th. Esta fonte estava colocada num pequeno canalizador de chumbo no exterior do aparelho de Wilson, em frente de uma janela de alumínio de $30\ \mu$ de espessura. No interior da câmara estava colocado, segundo um diâmetro, um alvo de chumbo de 0,05 mm de espessura. A câmara estava cercada por uma bobine destinada a criar um campo magnético.

A forquilha tripla parece ter origem no alvo de chumbo. Segundo os raios de curvatura das três trajectórias deduzem-se para as energias os valores seguintes: para a posição 326 keV, para um dos negatões 223 keV e para o outro 713 keV. Evidentemente nada permite distinguir destes dois negatões qual o que foi criado por materialização e qual o que preexistia. Os valores das energias obtidos têm uma precisão de ordem de 10% .

Somando estas três energias e mais 1,0 MeV necessários para a criação da massa dos dois electrões de materialização obtem-se 2,3 MeV. Êste valor deveria corresponder à energia do fotão. Deve no entanto notar-se que se a materialização teve lugar no interior do alvo de chumbo, as energias medidas são mais fracas que as energias no momento de materialização por causa da perda de energia na travessia do alvo. A travessia completa do alvo por um electrão exige um dispendio de energia de 200 keV.

Pode-se portanto admitir que a energia do fotão materializado é de 2,6 MeV, visto os fotões desta energia serem particularmente abundantes no espectro do Th C".

Vê-se que os resultados quantitativos estão em bom acôrdo com as previsões teóricas, dentro da precisão dos valores experimentais.

Damos na gravura uma reprodução do par de clichés estereográficos da forquilha tripla.

BIBLIOGRAFIA

- 1 — CARL D. ANDERSON — *Phys. Rev.*, **43** (1933), 491.
- 2 — J. CHADWICK, P. M. S. BLACKETT e G. OCCHIALINI — *Nature*, **131** (1933), 473.
- 3 — IRENE CURIE e F. JOLIOT — *Comptes Rendus*, **196** (1933), 1105.
- 4 — J. R. OPPENHEIMER e M. S. PLESSET — *Phys. Rev.*, **44** (1933), 53.
- 5 — W. H. FURRY e J. F. CARLSON — *Phys. Rev.*, **44** (1933), 237.
- 6 — D. SKOBELTZYN — *Nature*, **133** (1934), 23.
- 7 — D. SKOBELTZYN e E. STEPANOWA — *Journ. Phys.* **6** (1935), 1.
- 8 — A. I. ALICHANOW, A. I. ALICHANIAN e M. S. KOSODAEW — *Journ. Phys.* **7** (1936), 163.
- 9 — S. DE BENEDITTI — *Journ. Phys.* **7** (1936), 205.
- 10 — A. MARQUES DA SILVA — *Comptes Rendus*, **202** (1936), 2070.
- 11 — F. PERRIN — *Comptes Rendus*, **197** (1933), 1100.
- 12 — L. DE BROGLIE — *L'électron magnétique*. Hermann et C.^{ie}, Paris 1934.
- 13 — H. BETHE e W. HEITLER — *Proc. Roy. Soc.*, **146** (1934), 83.
- 14 — L. DE BROGLIE — *Une nouvelle conception de la lumière*, Hermann et C.^{ie}, Paris, 1934.
- 15 — W. HEITLER e L. NORDHEIM — *Journ. Phys.* **5** (1934), 449.
- 16 — H. J. BHABHA — *Proc. Roy. Soc.* **152** (1935), 559.
- 17 — F. JOLIOT — *Journ. Phys.* **5** (1934), 216.
- 18 — D. SKOBELTZYN e E. STEPANOWA — *Nature*, **137** (1936), 272.
- 19 — H. STAUB — *Helv. Phys. Acta*, **9** (1936), 306.
- 20 — F. C. CHAMPION e A. BARBER — *Nature*, **140** (1937), 105.
- 21 — M. MONADJEMI — *Journ. Phys.* **8** (1937), 347.
- 22 — A. MARQUES DA SILVA — *Comptes Rendus*, **206** (1938), 1365.

A condutibilidade de soluções muito condutoras

P O R

Dr. Artur de Sousa

SUMÁRIO

I. — *Introdução.* II. — *Considerações de ordem prática.*
III. — *Conclusões.*

RESUMO

O autor estuda dois inconvenientes importantes nas medições de condutibilidade de electrólitos muito condutores: a polarização e o efeito de capacidade da cuva. Após algumas considerações de ordem teórica, o autor descreve uma técnica que permite remediar as referidas anomalias com o fim de obter medições de condutibilidade satisfatórias, no caso de soluções muito pouco resistentes. Graças ao método indicado, podem-se utilizar as cuvas de condutibilidade usuais, com a condição de se modificar ligeiramente a montagem de Kohlrausch.

I.— INTRODUÇÃO

Consideremos uma cuva de condutibilidade em que temos uma polarização dos electrodos, devida ao emprêgo duma fonte de corrente alternativa aplicada aos bornes da cuva, de frequência não bastante elevada ou de forma não-sinusoidal.

Admitindo que a polarização é proporcional à quantidade de electricidade que atravessou a cuva, podemos representar :

$$\sum_0^{T/2} p = 1/K \int_0^{T/2} i dt$$

onde o primeiro membro indica a polarização durante um meio período, e K um factor de proporcionalidade. Manifestando-se a polarização por acções químicas no seio do electrólito, resultará uma força contra-electromotriz e , o que nos permite representar do seguinte modo :

$$e = 1/K \int_0^{T/2} i dt$$

$$e = \frac{Q}{K}$$

Esta última relação é idêntica à fórmula bem conhecida dos condensadores :

$$V = \frac{Q}{C}$$

Podemos, pois, concluir que a força contra-electromotriz devida à polarização poderia ser assemelhada à diferença do potencial entre as armaduras dum condensador. Chamando E a tensão nos bornes da cuva de condutibilidade, r sua resistência, e i a intensidade eficaz da corrente que atravessa a cuva, nós teremos :

$$E = e + r i$$

Esta expressão indica-nos que o condensador está colocado em série com a resistência, fig. 1. Todas as vezes que houver efeitos de polarização, serve esta representação esquemática da cuva. Sómente quando a frequência fôr muito grande, por exemplo: superior a 2000 períodos por segundo, e a corrente estiver desprovida de harmónicas, é que temos o direito de assemelhar a cuva a uma resistência óhmica sem a capacidade em série.

Consideremos agora uma segunda anomalia dos electrólitos muito condutores. Quando, por meio da montagem usual de Kohlrausch, se procura determinar a condutibilidade dum electrólito que tem, como ordem de grandeza, 1 a 4 ohms de resistência, não se consegue equilibrar a ponte. Com efeito, não há silêncio no tele-

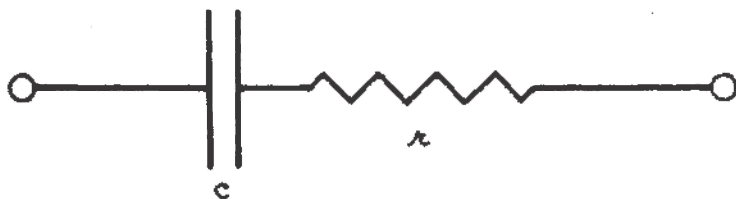


Fig. 1

fone, qualquer que seja a posição do cursor, ou o mais que há é um indistinto «minimum» que se estende sôbre alguns centímetros.

Demonstraremos algures que a causa desta equilibragem defeituosa é um efeito de capacidade muito potente. Basta pensar que quanto mais diminue a condutibilidade dum electrólito, mais aumenta a sua capacidade. Na realidade, um condutor tem uma

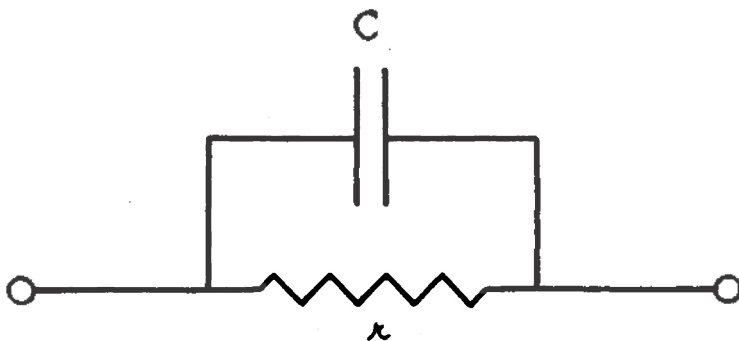


Fig. 2

capacidade infinita. Um electrólito muito pouco resistente tem um poder indutor específico muito grande. A montagem de Kohlrausch, neste caso, não só contém resistências óhmicas, mas também um elemento perturbador importante. Esquemáticamente, a curva de condutibilidade (com electrólito pouco resistente) dese-

nha-se como na fig. 2. E se quisermos generalizar esta esquematização, tendo em conta uma polarização eventual, teremos a fig. 3.

A montagem de Kohlrausch muda de aspecto se introduzir-

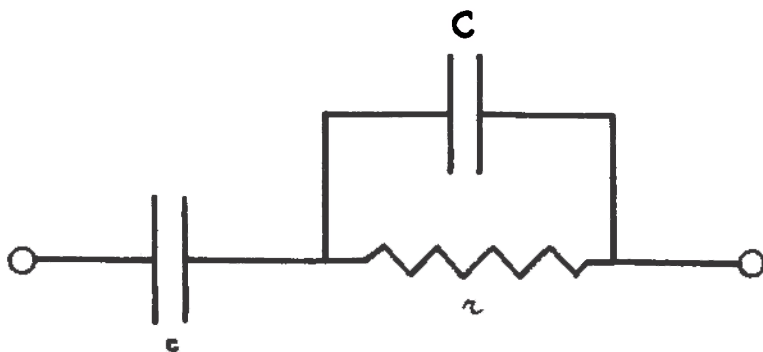


Fig. 3

mos as modificações devidas às capacidades. Neste caso parece absurdo querer compensar um dos braços da ponte, contendo capacidades, por meio duma só resistência ôhmica no outro braço.

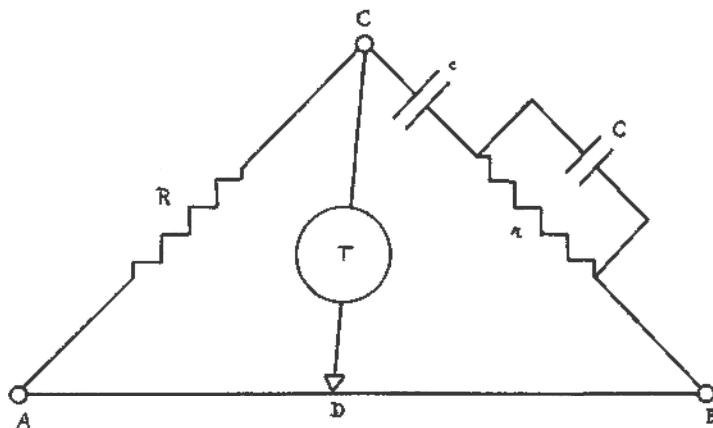


Fig. 4

Examinemos as origens dessas anomalias: Não sendo da mesma natureza os dois braços AC e BC da ponte, haverá sempre uma diferença de fase entre as correntes dêstes dois braços, qual-

quer que seja a posição do cursor em D (vêr fig. 4). É evidente que esta diferença se reduzirá a um mínimo, mas não se anulará. Resultará uma corrente permanente no telefone.

II.— CONSIDERAÇÕES DE ORDEM PRÁTICA

Examinemos como se poderá remediar êsse inconveniente. Começemos por proceder simplificar a montagem da fig. 4, eliminando c. Temos visto que para isso basta trabalhar com uma grande freqüência e com uma corrente desprovida de harmónicas.

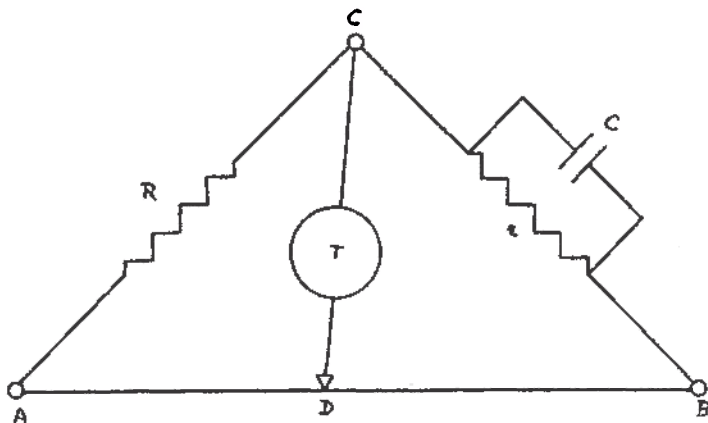


Fig. 5

Mas, no caso dum electrolito muito pouco resistente, é necessário prestar atenção à intensidade da corrente que atravessa a cuva. É indispensável servir-se duma tensão muito fraca nos bornes da cuva para evitar uma corrente muito intensa através do electrólito, pois, do contrário, haverá não sòmente uma polarização mas também um aquecimento. São, pois, estas as duas causas de êrro que se devem evitar. Se estas condições forem satisfeitas, o esquema da fig. 4 se transformará no da fig. 5.

É mais fácil agora compensar o efeito de capacidade: basta, para êsse fim, realizar uma simetria (não necessariamente rigorosa) nos dois braços AC e BC. Para êste fim, liga-se em paralelo sôbre R um condensador C', da mesma ordem de grandeza da capacidade

de C (fig. 6). Como não se conhece o valor desta última, ⁽¹⁾ deve-se proceder por tentativas, observando se a nitidez da equilibragem da ponte vai melhorando. Quando se tiver uma precisão satisfatória com um condensador fixo, não temos senão que ligar em paralelo um condensador variável de T. S. F. e proceder ao ajustamento final. Se o valor do condensador fixo fôr um pouco mais forte, ligaremos o condensador variável em série.

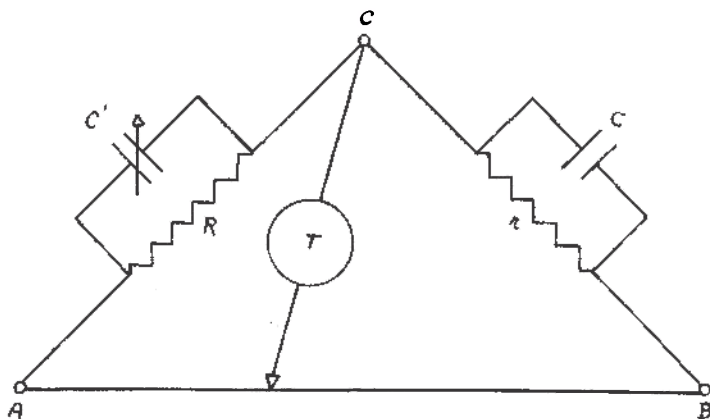


Fig. 6

Examinemos agora as equações de equilíbrio da montagem proposta. Para simplificar as expressões, porque a variável t não figurará, representaremos as condições de equilíbrio por meio da notação simbólica, isto é substituindo nos cálculos $\cos \omega t$ por 1 e $\sin \omega t$ por $-j$ ($j = \sqrt{-1}$). O equilíbrio da ponte (fig. 5) exige que, a cada instante, se tenha :

$$V_c - V_d = 0$$

As tensões V_c e V_d podem ser representadas por :

$$A \cos (\omega + \varphi) \text{ e } A' \cos (\omega + \varphi')$$

(1) Valor que pode variar de 6,01 a 10 microfarads.

As condições de equilíbrio serão:

$$A \cos (\omega + \varphi) = A' \cos (\omega + \varphi')$$

Desenvolvendo, temos:

$$A \cos \omega \cos \varphi - A \sin \omega \sin \varphi = A' \cos \omega \cos \varphi' - A' \sin \omega \sin \varphi'$$

A notação simbólica dá:

$$A (\cos \varphi + i \sin \varphi) = A' (\cos \varphi' + i \sin \varphi')$$

Relação que podemos por:

$$A e^{i\varphi} = A' e^{i\varphi'}$$

Esta igualdade exige as duas condições seguintes:

- 1) $A = A'$ (Impedências iguais)
- 2) $\varphi = \varphi'$ (Diferenças de fases iguais)

As duas condições teóricas que acabamos de obter são precisamente as que procuramos realizar pela associação dum condensador em paralelo com a resistência padrão R. Quanto maior fôr a simetria dos dois lados e quanto mais próximo do meio de AB estiver o ponto D, mais se tende para uma melhor realização das duas condições necessárias. É importante juntar que, em todos os nossos cálculos, temos suposto que não existia self-indução, de que as resistências padrões são geralmente desprovidas.

III.— CONCLUSÕES

Graças à compensação do efeito notável de capacidade que produz um electrolito muito condutor quando é introduzido numa

cua de condutibilidade, podemos chegar a fazer medições satisfatórias. Desnecessário dizer que o método é delicado e um tanto longo; mas logo que o operador conheça a ordem de grandeza da capacidade que é necessária para chegar a uma boa compensação, torna-se uma operação relativamente rápida e fácil a determinação das condutibilidades de electrólitos pouco resistentes.

Parecer sôbre os resultados obtidos pela análise química em 24 amostras de águas ⁽¹⁾

P O R

A. Cardoso Pereira

I

Tôdas as águas (ver quadro anexo), atendendo aos resultados da análise química, são puras, à excepção da do n.º 24 e ainda a do n.º 10 (ver conclusão), sôbre a qual a análise química lança um pouco de suspeição. Com efeito, esta água n.º 10 tem uma força reductora bastante alta e uma cifra um pouco elevada de cloretos; não contém, porém, sais de amónio, nem nitritos; de maneira que é possível que a análise bacteriológica — sempre indispensável — dê esta água também como pura, própria para bebida. Emquanto às restantes (excepto é claro, a do n.º 24) é muitíssimo provável que a análise bacteriológica confirme as conclusões a tirar pela análise química: Sendo assim, tôdas se poderão considerar como potáveis.

Bem sei que higienistas há, dos mais distintos, que não gostam de águas tão pouco mineralizadas, sobretudo quando não contém cálcio — e é o caso das águas n.ºs 7, 9, 14, 15, 21 e 22. O eminente Professor que foi da Faculdade de Medicina de Paris, o Dr. Armando Gautier, num trabalho citado pelo Snr. Dr. Hugo Mastbaum na sua incomparável e monumental monografia sôbre *O abastecimento das águas de Lisboa* (Boletim da Direcção Geral de Agricultura, VI ano, n.º 1, Lisboa, 1895, pg. 161) é de opinião que as melhores águas de consumo são as de fontes e rios, contendo por

(¹) As análises foram-me pedidas pelo Ex.^{mo} Dr. João Paulino de Azevedo e Castro e proveem dos Açores, donde é natural êste meu velho e muito dedicado Amigo.

litro 150 ou 300 miligramas de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; as águas pobres sem cal só poderão servir, como bebida, na opinião de Gautier, em casos excepcionais, para populações sãs e ricas que tenham uma alimentação abundante. Gautier não nega que para populações acostumadas a uma alimentação forte e às vezes excessiva, como em Inglaterra e na Alemanha, a importância da cal nas águas é muito deminuta ou nula, mas conclue que, para prevenir todas as eventualidades, a água de consumo deve ser calcária. (*Eaux potables, Encyclopédie de Hygiene et med. publique*, de Rochard, Paris, 1890, II vol., pág. 343).

Gautier não está isolado.

No bem conhecido e primoroso livro escolar, *Precis de Hygiene*, de J. Courmont, Professor que foi de Higiene na Faculdade de Medicina de Lyon (III ed., por Courmont e Rochaix, Paris, 1925, pg. 385), lê-se que «as águas muito pouco mineralizadas (com menos de 100 mgrs. por litro) são sem inconveniente, se a alimentação for rica em cálcio, mas são más para os marítimos e para os homens das montanhas, que têm uma alimentação pobre. O carbonato de cálcio é indispensável, mesmo para os habitantes das cidades».

A aceitar, portanto, as opiniões de Gautier e Courmont, as águas analisadas (atendendo ao resíduo sólido), particularmente as de n.ºs 4, 5, 6, 7, 8, 9, 14, 21 (as de n.ºs 7, 9, 14 e 21 não contêm cálcio) teriam de ser incriminadas.

Pela minha parte, parece-me que tais exigências não são muito para receber. A êste respeito, acosto-me à opinião do Dr. Mastbaum, quando êle diz que os cálculos de Gautier não são isentos de crítica, parecendo-lhe que são muito baixas as cifras dadas por Gautier para o cálcio introduzido no organismo pela alimentação e, salvo melhor opinião, considero como próprias para bebida as águas que analisei, fazendo-se ouvir previamente, como já disse acima, a análise bacteriológica.

Demais, creio que a opinião hoje geralmente aceite pelos hidrologistas é que a presença de cal nas águas potáveis é inteiramente indiferente — não obstante nestas questões de alimentação pública quási nunca haver perfeita concordância de vistas.

Àquêle respeito citarei duas das mais consideráveis obras de hidrologia sanitária, ultimamente publicadas: a primeira, alemã, de

Ohlmüller & Spitta, *Untersuchung u. Beurteilung des Wassers u. Abwassers*, v ed., Berlin, 1931, refundida por Olszewski & Spitta, pg. 463) e a outra, inglesa, de Thresh, *The examination of water and water supplies*, IV ed., Londres, 1933, revista e ampliada por Beale & Suckling, pg. 98.

Eis aqui o que escrevem os primeiros A.A. (resumo algum tanto o texto): «Segundo a opinião da maioria dos fisiologistas, a alimentação mixta é suficiente para cobrir as perdas em sais do organismo, pela urina, fezes e transpiração. Segundo a opinião de Rubner, hoje em dia, com o receio de se não introduzir no organismo quantidade suficiente de vitaminas, força-se o emprêgo das frutas e de legumes, de forma que há mesmo, com certeza, excesso de cálcio e de outros elementos minerais». E acrescentam os A.A., muito atiladamente, a meu ver: «De mais, as águas de bebida só raras vezes poderão ter importância como veículo dos sais de cálcio, pois que a quantidade de cálcio ingerida pela água (supondo o consumo de 1 litro por dia) é uma quantidade insignificante da quantidade necessária. De maneira que, a não ser a questão de sabor, parece ser indiferente o beber-se uma água muito dura ou pouco dura e não está provado, como se tem dito, que uma água pouco mineralizada seja nociva».

Thresh afina pela mesma nota. Depois de ter examinado a questão profundamente, êste A. diz que «a questão pode ser considerada como liquidada sob o ponto de vista sanitário». Sob o ponto de vista sanitário, diz o A., pois que a dureza de uma água, como é sabido, pode ser prejudicial para outros emprêgos domésticos e industriais.

Em conclusão: à excepção das duas indicadas (as de n.^{os} 10 e 24), parece-me que, baseando-me nos dados actuais da ciência, todas as águas se devem considerar como próprias para bebida (e para usos domésticos e para a grande maioria dos usos industriais).

II

Uma outra questão — bem mais importante — é a referente à agressividade das águas analisadas, especialmente sôbre o chumbo.

Sabendo-se da constituição do solo das Ilhas e que as águas

telúricas têm tudo quanto o solo contiver, haveria, portanto, a esperar que pouca coisa as águas enviadas teriam em solução.

A questão é complexa e a Ciência não deu ainda a última palavra a êste respeito.

Há alguns anos atendia-se apenas à mineralização da água, nesta questão e agressividade sôbre o chumbo (e mesmo sôbre outros metais e o calcário). É um facto altamente conhecido que a água destilada ataca o chumbo rapidamente e uma água ordinária, de consumo, não. Quando da grave epidemia Saturnina do Recife, Thoinot e Pouchet que tinham analisado em Paris as águas de abastecimento daquela cidade, capital de Pernambuco (Brasil), concluíam, atendendo à fraca mineralização das águas, etc., que: — as águas são excelentes, como não as temos em França, mas tenha-se cuidado com as canalizações de chumbo! Os factos vieram mostrar, infelizmente, como era justificada a previsão dos dois professores franceses.

Mais recentemente tem-se ligado muita importância à determinação da acidez real (concentração iônica = pH). No livro de Ohlmüller & Spitta que acima citei diz-se que uma água com pH inferior a 7 atacará o chumbo (na água de abastecimento de Lisboa encontrei pH = 8). Notemos que as cifras de CO₂ estão longe de serem elevadas nas águas agora analisadas; a água de Lisboa (com resíduo bem superior) tem CO₂ livre um pouco mais em abundância; a água do Recife, 24,7 mgrs. por litro (em geral, as águas potáveis contêm ao máximo 19 mgrs.).

A verdade, porém, é que um e outro critério são falíveis.

Com efeito, está provado que águas duras podem ser agressivas para o chumbo; é noção assente para todos os tratadistas e, por outro lado, o valor de pH pode não dar indicações sérias, de toda a confiança, a êste respeito. Thresh, baseando em experiências muito interessantes, diz que do valor de pH se não pode concluir da agressividade ou não agressividade duma água. As cifras obtidas nessas experiências são bem eloqüentes: em uma água com 9 de pH obtinha-se 9,35 de Pb para 100.000 p., enquanto que uma outra com 4,5 de pH dava apenas 1,85 a 2,05 de Pb para 100.000 p.

Falhando, como se vê, êstes dois critérios, como se poderá averiguar, pela análise que esta ou aquela água pode, pela sua agres-

sividade para o chumbo, provocar o envenenamento dos consumidores?

Como acima já disse, a questão ainda não está bem esclarecida, isto é, ainda se não sabe bem a que factores, reveláveis pela análise, se deve atribuir a agressividade plumbica. Sem dúvida muito se sabe, graças aos trabalhos de Paul, Ohlmüller, Heise e Anerbach, mas está-se ainda longe de se saber tudo. As condições são idênticas às das águas minero-medicinais; não obstante os imensos progressos da química analítica, nem sempre esta consegue explicar e muito menos provar a acção medicamentosa duma determinada água medicinal. Há sempre uma incógnita, um *quid* que só a observação clínica directa pode descobrir. Tentar prever, pela composição química, a agressividade ou não agressividade de uma água para o chumbo, é tarefa aleatória.

O Professor Mason, do Instituto Rensaeller, N. J.-Trog, na sua magnífica obra diz que «o melhor para decidir da agressividade é recorrer à experimentação directa, em vez de teorizar sobre a composição da água». (*Water-supply considered principally from a sanitary standpoint* by W. P. Mason, — New-York. 1909, pg. 398).

Estas palavras foram escritas há um quarto de século, mas têm ainda hoje todo o valimento, não obstante todos os importantes progressos da Ciência a este respeito e a que já aludi. O melhor — e o mais simples — é recorrer à experimentação directa e feita esta tomar precisamente em linha de conta essas aquisições científicas, que, se não são absolutamente decisivas, pelo menos são de atender. Ora dêsses trabalhos resulta que os *factores da agressividade dependentes da água* (*dependentes* da água, acentuo, porque há realmente outros) são, uns favoráveis (por ex., CO₂ livre) e outros desfavoráveis à agressividade (hidrocarbonatos, sulfatos e talvez os cloretos). Para as águas agora analisadas não há, pois, a contar muito com factores desfavoráveis à agressividade; ficam o oxigénio e o CO₂ (baixo) factores êstes que, naturalmente, se enfraquecem quando medeia bastante tempo entre a colheita e a análise e ainda mesmo que a colheita tenha sido bem feita, como foi no caso presente. Portanto, as experiências têm de ser feitas *in loco* e não na água transportada, para se obterem resultados de confiança, tendentes a liquidar esta melindrosa questão. São êstes precisamente os conselhos dados por Ohlmüller & Spitta, na obra já citada.

Tais investigações estão longe de serem difíceis e qualquer pessoa inteligente e cuidadosa as poderá executar no próprio local, como se poderá ver nas Instruções que acompanham êste Parecer

Supondo que fique provado que as águas são agressivas para o chumbo, desejo lembrar que podem ser beneficiadas, de forma tal que essa agressividade seja deminuída ou anulada, tratando-as com vários meios químicos (cal, cré e silicato de sódio, etc.).

CONCLUSÕES

Fóra das duas excepções que mencionei, trata-se de águas puras, próprias para bebida (dada audiência prévia, evidentemente, à análise bacteriológica). Enquanto à agressividade sôbre os metais (especialmente para o chumbo) só experimentando com águas recentemente colhidas nas condições indicadas nas Instruções anexas é que se poderá ficar elucidado sôbre esta importante questão. Verificada a agressividade plumbica da água ou águas, nem por isso deverão ser condenadas, pois que, como disse, poderão ser beneficiadas de forma a evitar o perigo de envenenamento por via hídrica,

Instruções para a determinação da agressividade das águas para o chumbo

Tomar frascos de 1 litro, bem lavados e passados umas poucas de vezes pela água a experimentar. Encher e esvasear por 3 vezes consecutivas o frasco que contém a água. Finalmente encher o frasco por completo com a água e introduzir-lhe um tubo de chumbo, dividido ao meio, de espessura 1 a 2 centímetros, e comprimento igual à altura do frasco. O tubo de chumbo deve ser primeiro bem limpo com um pano, depois mergulhado em HNO_3 muito diluido e lavado consecutivamente umas poucas de vezes com água destilada e, finalmente, enxuto com um pano limpo. Assim preparados os dois fragmentos de chumbo são imediatamente mergulhados no frasco e êste rolhado.

Observar cuidadosamente os efeitos produzidos sôbre a superfície brilhante do metal, passadas 24 e 36 horas. Ao fim dêste tempo tirar com uma pinça os fragmentos do tubo, agitando-os na

água para fazer destacar alguns fragmentos de sais insolúveis aderentes ao chumbo, acidular a água, sem filtrar, com alguns cm^3 de HCl e verificar se o H_2S produz algum precipitado ou turvação escura.

É preciso contraprovar se o vidro dos frascos não contém chumbo que poderia ser atacado pela água, falseando os resultados. Por este motivo, convém encher um frasco com água, sem introduzir o tubo de chumbo e verificar se o H_2S produz ou não turvação ou precipitado escuro.

É evidente que no caso de se ter de fazer a análise no Continente, a tarefa consistirá em encher os frascos com a água seguindo os preceitos indicados e mergulhar-lhe os tubos de chumbo, previamente limpos como se indicou, rolar bem com rôlha de cortiça, parafinar com cuidado e fazer a expedição convenientemente.

Quadro das análises João Paulino, dos Açores

N.º de ordem	Caracteres organolépticos	Tornesol	Fenolftaleína	Cloretos	Cálcio	Sulfatos	Amónio	Nitritos	Nitratos	pH	N.º de ordem	Res. seco	Co. livre	Alcal. total	Cloro	Cloreto de sódio	K.MnO ₄
1	Límpida Incolor Inodora	Violeta	O	+	++	O	()	O	+	7.4	1	110	4.8	27	14.2	23.4	2.2
2	»	Violeta fraca	»	»	+	»	»	»	»	7.2	2	105	4.8	27	17.7	29.2	2.2
3	»	»	»	»	»	»	»	»	»	7.1	3	105	4.9	37	14.2	23.4	2.2
4	»	»	»	»	»	»	»	»	++	6.5	4	95	9.2	27	14.2	23.4	1.8
5	»	»	»	»	»	»	»	»	+	7.1	5	90	6.0	25	17.7	29.3	2.6
6	»	»	»	»	»	»	»	»	»	7.0	6	65	3.6	25	17.7	29.3	3.3
7	»	Violeta	»	»	O	»	»	»	»	7.1	7	95	3.6	27	17.7	29.3	2.2
8	»	»	»	»	+	»	»	»	»	7.1	8	75	2.9	30	24.8	40.9	1.9
9	»	»	»	»	O	»	lig. vest	»	»	6.7	9	81	4.3	25	15.9	26.3	2.2
10	»	Viol. azulada	»	»	+	»	O	»	++	7.1	10	155	4.3	35	55.0	90.6	15.6
11	»	Violeta	»	»	»	»	»	»	+	7.4	11	155	4.8	45	24.8	40.9	2.1
12	»	»	»	»	+++	Vest.	»	»	++	7.2	12	100	7.4	50	31.9	52.9	2.6
13	»	Viol. azulada	»	»	+	»	»	»	»	7.6	13	190	6.7	60	26.6	32.2	1.8
14	»	Violeta	»	»	O	»	»	»	+	7.3	14	95	4.8	35	12.4	30.4	1.8
15	»	»	»	»	O	»	»	»	»	7.4	15	120	2.4	35	15.9	26.3	3.9
16	»	»	»	»	+	»	lig. vest.	»	»	6.7	16	120	4.8	35	15.9	26.3	1.9
17	»	»	»	»	+	»	O	»	»	6.7	17	130	5.4	35	35.6	58.5	1.6
18	»	»	»	»	+	+	»	»	»	6.6	18	105	4.8	27	21.5	35.1	2.2
19	»	Viol. azulada	»	»	++	O	»	»	»	7.2	19	110	6.0	40	10.6	17.4	3.3
20	»	»	»	»	»	»	»	»	»	7.3	20	110	4.3	45	14.2	23.4	4.6
21	»	Violeta	»	»	O	»	»	Ten. vest	»	6.6	21	85	4.3	30	15.9	26.3	2.9
22	»	»	»	»	O	»	»	»	»	7.3	22	105	4.8	30	17.7	29.2	2.2
23	»	Viol. azulada	»	»	+	»	»	O	»	6.7	23	100	4.3	35	15.9	26.3	2.9
24	Turva	—	Vermelho	»	++++	++++	»	O	+++	Super. 9	24	595	—	60	205.9	339.3	18.3

Informações

União Internacional de Química.— Métodos unificados para a análise das matérias gordas. Segundo relatório da Comissão Internacional para o estudo das matérias gordas — 1938.

Água e substâncias arrastáveis.

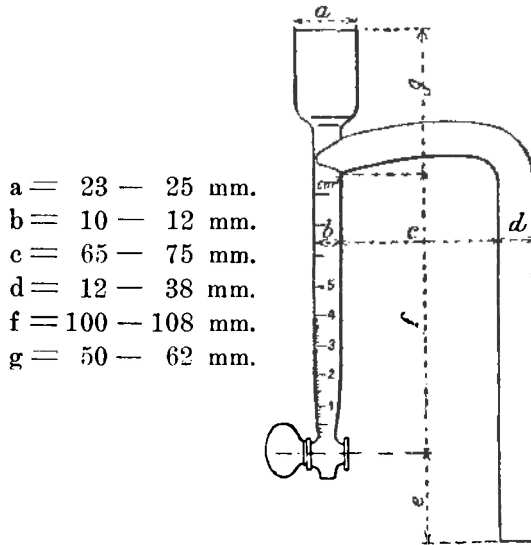
PREÂMBULO.— Por «água e substâncias arrastáveis a 105°C» entende-se todas as substâncias voláteis até 105°C, e a quantidade total de água não combinada que se encontra na matéria gorda.

1) **MÉTODO DE DOSEAMENTO DA ÁGUA E DAS SUBSTÂNCIAS ARRASTÁVEIS.**— Vinte gramas de corpo gordo são pesados numa cápsula tarada de 8 a 9 cm. de diâmetro, de 4 a 5 cm. de profundidade, de preferência de fundo chato, e contendo um pequeno termómetro. Coloca-se sobre um banho de areia com chama fraca, e expulsa-se a humidade, agitando constantemente, por meio do termómetro, sem ultrapassar 105°. Suspende-se no momento em que cessou o desprendimento de bôlhas de vapor de água. Pesa-se após arrefecimento. A perda de pêso dá-nos a «água e substâncias arrastáveis».

2) **MÉTODO DE DOSEAMENTO DA ÁGUA SÓ.**— Pesam-se 20 a 100 gramas de matéria num balão de colo curto. Juntam-se cêrca de 100 cm.³ de xileno e alguns fragmentos de pedra pomes para regularizar a ebulição. Liga-se, por meio duma rôlha de cortiça, o balão esquematizado na figura da página seguinte.

Este aparelho compreende um tubo cilíndrico graduado provido duma torneira de descarga. Liga-se o tubo a um refrigerante de refluxo. Aquece-se o balão progressivamente até à ebulição. A água arrastada é recolhida no tubo graduado. Quando o dissolvente distilado se torna límpido, e dêle não se separe mais água, interrompe-se o aquecimento e deixa-se em repouso durante um tempo suficiente

para que a água se junte perfeitamente e que não haja zona emulsificada (aconselha-se recorrer a um aparelho especial que permite romper rapidamente a emulsão, por centrifugação do tubo graduado — Norma B, 6, 41 da AFNOR). Se as gotas de água aderem à parede do tubo, destacam-se aquecendo prudentemente a parede por meio de uma chama fraca.



- a = 23 — 25 mm.
 b = 10 — 12 mm.
 c = 65 — 75 mm.
 d = 12 — 38 mm.
 f = 100 — 108 mm.
 g = 50 — 62 mm.

Quando a ebulição do xileno produz espumas, aconselha-se juntar 1 a 2 gramas de parafina ou de oleína.

Tem muita importância que o tubo graduado seja limpo cuidadosamente de qualquer vestígio de gordura, antes de cada determinação.

Impurezas.

PREÂMBULO.—Dum modo geral, entende-se por impurezas obtidas por meio dum dissolvente volátil, o conjunto das substâncias não dissolvidas neste dissolvente nas condições da experiência, e que não tenham sido doseadas na determinação «água e substâncias arrastáveis».

No peso total destas substâncias pode ter que se subtrair o peso de algumas delas que, nos termos do acordo das partes ou dos usos, não devem ser consideradas como «impurezas».

Apenas se adoptam os três solventes seguintes :

Óxido de etilo neutro de destilação recente, éter de petróleo (destilado entre 40 e 60°C — índice de Br <1) e sulfureto de carbono de destilação recente.

A sua escolha dependerá da natureza da matéria gorda tratada e da natureza das substâncias que devam ser consideradas como «impurezas».

A escolha poderá ser imposta pelos usos ou pelos acórdos das partes. As impurezas nas matérias gordas comestíveis e nas destinadas a tornarem-se comestíveis após um tratamento ulterior, serão determinadas pelo éter de petróleo.

Nas condições experimentais descritas adiante :

o óxido de etilo deixa insolúveis : impurezas mecânicas (terra, areia, restos diversos . .), substâncias minerais, hidratos de carbono, substâncias azotadas, certas resinas, sabões de cal, sabões alcalinos ;

o éter de petróleo deixa insolúveis : impurezas mecânicas (terra, areia, restos diversos...), substâncias minerais, hidratos de carbono, substâncias azotadas, certas resinas, ácidos oxidados, lactonas, sabões de cal. Não dissolve senão parcialmente : ácidos hidroxilados, os seus glicerídios e os sabões alcalinos ;

o sulfureto de carbono deixa insolúveis : impurezas mecânicas (terra, areia, restos diversos...), matérias minerais, hidratos de carbono, substâncias azotadas, certas resinas, sabões de cal. Não dissolve senão parcialmente os sabões alcalinos. Os sabões de cal serão contados como «impurezas» a não ser que o acôrdo das partes decidam de outro modo. Neste caso, não serão contados como impurezas senão pela cal que contém, expressas em CaO.

Salvo indicação em contrário, os sabões alcalinos não serão contados como impurezas senão pelas bases que contém, expressas em óxidos.

No relatório de análise deve indicar-se o dissolvente utilizado e, eventualmente, os constituintes que se deduziram das impurezas.

MÉTODO.—Vinte gramas de matéria gorda fundida mas não sêca (junta-se, misturando, algumas gotas de água se o produto foi previamente seco), são tratadas por 200 cm.³ do dissolvente escolhido (em alguns casos particulares poderá ser-se conduzido a aumentar o volume do dissolvente), num erlenmeyer que em seguida se rolla. Após agitação, deixa-se em repouso a uma temperatura visinha de 20°C

durante cêrca de 30 minutos se se trata de éter de petróleo ou de óxido de etilo, e durante 12 horas se se trata de sulfureto de carbono.

Filtra-se então através dum filtro duplo equilibrado ou dum filtro sêco tarado. Lava-se cuidadosamente com pequenas quantidades de dissolvente até que o filtrado esteja isento de matéria gorda. As lavagens são limitadas à quantidade de dissolvente estritamente necessário. Seca-se na estufa a 105°C até constância de pêso. O aumento dá as «impurezas».

OBSERVAÇÕES.— 1) Quando se trata duma matéria gorda contendo sabões e no caso dêstes sabões não deverem ser contados como «impurezas» senão pelas bases que contém, separa-se o insolúvel do filtro e trata-se à ebulição sob um refrigerante de refluxo por C1H a 1/5, até que os sabões estejam completamente decompostos. Extrai-se a matéria gorda assim libertada num funil de decantação com o mesmo dissolvente que se empregou na determinação das «impurezas». Depois de pequenas lavagens com água, destinadas a eliminar a acidez mineral, filtração e eliminação do dissolvente, pesam-se os ácidos gordos libertados dos sabões, exprimem-se em anidridos de ácidos gordos e subtrai-se das impurezas a percentagem assim obtida.

2) Quando o resíduo insolúvel nos dissolventes contém ao mesmo tempo sabões de cal e sabões alcalinos, e quando só os sabões de cal devam ser contados na totalidade como «impurezas», incinera-se o filtro a baixa temperatura e dosea-se alcalimêtricamente nas cinzas, em presença da heliantina, o alcali solúvel na água. O alcali assim doseado é o dos sabões alcalinos. O teor de ácidos gordos combinados calcula-se tomando como pêso equivalente dos anidridos de ácidos gordos :

191 para os óleos de copra, palmiste e similares ;

247 para os óleos de palma ;

273 para tôdas as outras matérias gordas.

Este teor é subtraído à percentagem de impurezas.

3) Em alguns casos, a solução de matérias gordas pode conter, mesmo depois da filtração, substâncias minerais cujo quantum deve ser adicionado às impurezas que se encontram no filtro. Basta escorçar o dissolvente e dosear as cinzas tendo em linha de conta as prescrições indicadas para o doseamento das cinzas.

Cinzas.

PREÂMBULO.— As cinzas representam o resíduo mineral das matérias gordas filtradas. A sua percentagem não deve ser adicionada à das impurezas insolúveis num dissolvente, para evitar que alguns elementos venham a ser contados duas vezes. Pelo contrário, como continuação à dosagem das impurezas, pode-se ser conduzido a dosear as cinzas na matéria gorda purificada, depois da expulsão do dissolvente. Num caso destes a percentagem das cinzas será adicionada à das impurezas.

MÉTODO.— Pesam-se 10 a 15 gramas de gordura numa cápsula apropriada. Aquece-se prudentemente até ao ponto de inflamação e deixa-se a substância arder espontaneamente. Para evitar que se volatilizem os sais alcalinos voláteis, lava-se o resíduo carbonoso com água quente e a solução é filtrada por um filtro sem cinzas. O filtro e o carvão são em seguida queimados até à incineração completa. Pode facilitar-se a operação adicionando algumas gotas de água oxigenada ou calcinando numa ligeira corrente de oxigénio.

Após arrefecimento, a parte filtrada é colocada novamente na cápsula e evaporada a banho-maria. Termina-se calcinando tudo.

As cinzas devem ser recarbonatadas, se fôr preciso, adicionando carbonato de amónio ou água saturada de ácido carbónico.

Acidez.

PREÂMBULO.— A acidez, isto é a percentagem de ácidos gordos livres, poderá ser expressa convencionalmente, segundo a natureza dos óleos, em ácido oleico, palmítico ou láurico, de acôrdo com as correspondências seguintes :

Pêso molecular do ácido oleico :	282
» » » » palmítico :	256
» » » » láurico :	200

Sendo p o pêso da matéria gorda tomada, n o volume de líquido alcalino necessário para a neutralização expresso em cm^3 de soluto normal; as diferentes expressões da acidez serão dadas pelas fórmulas :

$$A \text{ (oleica)} = \frac{n \times 0,282 \times 100}{p}$$

$$A \text{ (palmítica)} = \frac{n \times 0,256 \times 100}{p} \text{ (diz respeito particularmente ao óleo de palma).}$$

$$A \text{ (láurica)} = \frac{n \times 0,200 \times 100}{p} \text{ (diz respeito particularmente aos óleos de copra, palmiste e de loureiro).}$$

No caso em que no resultado se faça menção do termo «acidez» sem indicação do modo de expressão, trata-se sempre, por convenção, de acidez expressa em ácido oleico.

A acidez poderá igualmente ser expressa em índice de ácido, isto é em número de miligramas de potassa cáustica necessárias para neutralizar a acidez livre de uma grama de matéria gorda. Ter-se-á então o factor 56,11, que representa o peso molecular de KOH:

$$I A = \frac{n \times 56,11}{p}$$

A acidez, sendo uma característica da matéria gorda, deve ser determinada em percentagem em peso do óleo seco e filtrado.

MÉTODO.— A matéria gorda é previamente privada de água, por decantação e filtração por papel, efectuadas a uma temperatura ligeiramente superior ao ponto de fusão de certos constituintes concretos que possam separar-se da matéria gorda fluida.

Dissolvem-se 5 a 10 gramas do filtrado em cerca de 150 cm.³ duma mistura em partes iguais de álcool a 90° e de óxido de etilo, mistura esta que é previamente neutralizada por um soluto alcalino decinormal. Agita-se e procede-se à titulação com uma solução alcalina aquosa ou melhor alcoólica (potossa ou soda) N/2 (ou N/10 no caso duma fraca acidez), em presença de fenolftaleina.

OBSERVAÇÕES.— Em presença de ácidos minerais livres ou combinados, poderá ser-se conduzido a fazer determinações especiais.

Para os produtos contendo ácidos gordos voláteis, determinar-se-á a acidez sobre o produto tal qual, precisando, à parte, o grau de humidade e referindo-se a acidez ao produto seco.

A título de informação, lembra-se que uma convenção internacional tinha decidido exprimir a acidez das matérias gordas destinadas à alimentação em cm.³ de soluto N/1 por 100 gramas.

Doseamento do insaponificável.

PREÂMBULO.— O insaponificável compreende as substâncias insaponificáveis naturais das matérias gordas (esterinas, hidrocarbonetos) assim como as substâncias orgânicas não voláteis a 100° (óleos minerais...) estranhas às matérias gordas, mas que elas podem conter eventualmente.

Em geral, e visto a percentagem do insaponificável dever ser adicionado, para as reduções do preço, às percentagens de água e de impurezas, o seu doseamento será efectuado sobre a matéria gorda tal qual. Noutros casos e se se procura exprimir o insaponificável em percentagem de matéria gorda pura, corrigir-se-á, por cálculo, a percentagem encontrada tomando em linha de conta o doseamento da água e das impurezas. Neste caso acrescenta-se no resultado a menção: «sobre a matéria gorda pura».

MÉTODO.— (Os certificados das análises deverão mencionar o método que foi empregado. Seria para desejar que os contratos do comércio especifiquem o método que deverá ser utilizado).

a) *Pelo éter de petróleo.*— Num balão munido de refrigerante de refluxo, pesam-se, com precisão, 5 gramas de corpo gordo, juntam-se 50 cm.³ duma solução cêrca de duas vezes normal de potassa cáustica, em álcool a 95°, leva-se a uma ebulição ligeira que se mantém durante uma hora. Adiciona-se então pela extremidade do refrigerante 50 cm.³ de água destilada. Agita-se, deixa-se arrefecer, e transvasa-se o conteúdo do balão para uma ampola de decantação. Lava-se o balão, por diversas vezes, com um total de 50 cm.³ de éter de petróleo (eb. 40-60° C., ind. de Br < 1) redistilado, isento de resíduo, passando-se para a ampola de decantação. Agita-se enêrgicamente durante um minuto para assegurar um contacto íntimo entre o éter de petróleo e a solução de sabão. Deixa-se em repouso e, quando as duas fases estão completamente separadas, separa-se, para uma segunda ampola de decantação, a solução de sabão que se esgota de novo, com 50 cm.³ de éter de petróleo novo, decanta-se e faz-se um terceiro esgotamento da solução em 50 cm.³ de éter de petróleo novo. Emulsionamentos que por excepção se possam apresentar são destruídas pela adição de pequenas quantidades de álcool ou de lixívia de potassa concentrada.

As três porções de éter de petróleo são então reunidas numa

mesma ampola e são lavadas por três vezes com 50 cm.³, de cada vez, de álcool a 50°. Transvasa-se a solução de éter de petróleo para um pequeno balão, escorraça-se o dissolvente por destilação e seca-se a 100°.

Para isso, coloca-se numa estufa regulada a 100° o balão que é mantido em posição horizontal. Depois de um quarto de hora de estufa, deixa-se arrefecer e pesa-se. Fazem-se pesagens de quarto em quarto de hora até que a perda de peso entre duas pesagens consecutivas seja inferior a 0,10 %. Se tal resultado não se obtém após três períodos de secagem, é de supor a presença de matérias insaponificáveis estranhas ao insaponificável natural.

Seguindo rigorosamente esta técnica, o insaponificável fica isento de sabão. Contudo, para evitar causas de erro, que resultariam dum arrastamento accidental, incinera-se o insaponificável obtido e, se êle deixa cinzas, doseia-se a alcalinidade em presença da heliantina com um soluto ácido deci-normal: um centímetro cúbico dêste representa 0,032 gr. de sabão de potassa a subtraír ao resultado.

b) *Pelo óxido de etilo.*— Pesar exactamente 5 gramas de matéria gorda num balão de 250 cm.³ e juntar aproximadamente 50 cm.³ de potassa alcoólica N/1. A côr da potassa alcoólica não deverá ser mais carregada que a coloração amarela palha. Adaptar o frasco a um refrigerante de refluxo, e aquecer num banho-maria fervente durante uma hora, agitando de tempos a tempos.

Retirar o balão do banho. Tirar o refrigerante e transvasar o conteúdo do balão para uma ampola de decantação de 500 cm.³. Lavar com 100 cm.³ de água, ao todo.

Passar o balão com 100 cm.³ de óxido de etilo (D 15°— 0,720-724) e verter o éter na ampola. Rolhar a ampola e agitar vigorosamente enquanto que o conteúdo se encontra ainda ligeiramente quente, e conservar a ampola verticalmente até que as duas camadas de líquido se separem límpidas. (No caso em que persista uma emulsão, causada por uma alcalinidade do meio excessiva, adicionam-se algumas gotas de ácido clorídrico N/1).

Extraír a camada alcoólica aquosa e vertê-la no balão empregado na saponificação. Extraír a camada de éter pela parte superior da ampola e deitar numa segunda ampola de decantação de 500 cm.³, contendo 40 cm.³ de água. Esgotar a solução alcoólica aquosa de sabão, duas vezes ainda, e de cada vez com 100 cm.³ de éter proceden-

do-se do mesmo modo, e reunir as três fracções de éter na segunda ampola de decantação. Se as fracções de éter contiverem matérias sólidas em suspensão, ter-se-á o cuidado de filtrar, lavando o filtro com um pouco de éter. Dar movimentos de rotação à ampola que contém o éter e os 40 cm.³ de água, sem abalos violentos após o que, depois da separação, fazer sair a água de lavagem.

Lavar a solução de éter duas vezes com 40 cm.³ de água agitando vigorosamente de cada vez. Lavar depois sucessivamente com 40 cm.³ de potassa aquosa N/2, 40 cm.³ de água, e de novo 40 cm.³ de potassa aquosa N/2, e ainda pelo menos duas vezes com 40 cm.³ de água. Continuar as lavagens com água até que as águas de lavagem não dêem coloração rósea por adição duma solução de fenolftaleína.

Transvasar a solução de éter para um balão tarado, depois evaporar até volume reduzido. Juntar 6 cm.³ de acetona e tirar completamente o dissolvente volátil do balão com a ajuda duma ligeira corrente de ar, estando o balão quasi completamente imergido num banho de água fervente, conservando-o obliquamente e imprimindo movimentos de rotação. Terminar então a secagem na estufa a 100° nas mesmas condições que se indicaram para o método pelo éter de petróleo.

Dissolver o conteúdo em 20 cm.³ de álcool a 95 ⁰/₁₀ recentemente fervido e neutralizado, e titular com uma solução de potassa alcoólica N/10 em presença da fenolftaleína.

Se a titulação assim obtida não excede 0,1 cm.³, calcular a proporção de matérias insaponificáveis na matéria gorda dividindo o peso do residuo obtido pelo peso de matéria tomada e multiplicando por 100. Mas se a titulação excede 0,1 cm.³ o doseamento deve ser recommçado de novo.

OBSERVAÇÕES.— Para cada um dos métodos, certas comissões nacionais aconselham, quando as matérias gordas contêm insaponificáveis voláteis (particularmente para as matérias gordas de extracção), juntar, antes da secagem, na estufa, do insaponificável, um peso conhecido (cêrca de 2 gr.) dum óleo fixo, afim de impedir a perda de certos insaponificáveis voláteis.

Densidade.

PREÂMBULO.— Em virtude das confusões a que se podem prestar os termos «densidade» e «massa específica» segundo os países, e mesmo por vezes num mesmo país, segundo os textos a que se tenha

de recorrer, entenda-se aqui que pela palavra densidade a t° designamos a densidade absoluta, isto é, a massa da unidade de volume, expressa em gramas por centímetro cúbico, à temperatura indicada t . Expressimos esta grandeza pelo símbolo D_t .

Com uma aproximação de 0,000027, isto é, com uma aproximação que não é atingida nas medidas precisas ordinárias, esta grandeza identifica-se com a densidade em relação à água a 4° : $d \frac{t}{4}$.

A determinação exacta da temperatura tem uma importância considerável, visto a densidade dos corpos gordos variar de cerca de 0,00068 por grau.

As densidades, como os índices de refração, são feitas na matéria gorda seca e filtrada e serão dadas a 20° C (e, eventualmente, a 40° , 60° ,... para os corpos cujo estado se encontra mal definido a 20°).

As medidas poderão ser feitas a uma temperatura t_1 visinha da temperatura de referência t e corrigidas pela fórmula:

$$\begin{aligned} D_t &= D_{t_1} + (t_1 - t) \times 0,00068 & \text{se } t_1 > t \\ D_t &= D_{t_1} - (t - t_1) \times 0,00068 & \text{se } t_1 < t \end{aligned}$$

MÉTODO.— Para a determinação da densidade, quando o picnómetro atingir a temperatura constante do ambiente enche-se até ao bordo superior do tubo capilar. Depois da introdução do termómetro, o picnómetro é pesado, tomando-se nota da temperatura.

A densidade a t° (D_t) é tirada da fórmula seguinte:

$$D_t = \left(\frac{c - a}{b - a} \right) \Delta$$

na qual: a é o peso do picnómetro vazio. b o peso do picnómetro com água a t° . c o peso do picnómetro com o óleo a t° . Δ a densidade da água a t° (dado pelas tabelas).

O valor aproximado de D_t , acima indicado, pode agora ser corrigido em virtude da impulsão do ar por meio da fórmula seguinte:

$$\begin{aligned} \text{se } (D_t \text{ é o valor corrigido e } 0,0012 \text{ a densidade do ar, temos} \\ (D_t) = D_t + 0,0012 (1 - D_t). \end{aligned}$$

Para as gorduras sólidas, operar-se-á como segue:

O picnómetro é cheio até $3/4$ aproximadamente da sua altura com a gordura, e deixa-se durante uma hora na estufa à temperatura

de fusão da gordura, a fim de escorraçar qualquer vestígio de ar que se encontre aprisionado na amostra. Após arrefecimento, pesa-se o picnómetro com a gordura. Junta-se então água a t° até ao bordo do picnómetro, e deixa-se éste durante uma hora num banho a t° .

Limpa-se cuidadosamente e determina-se o pêsso do picnómetro com a gordura e a água.

A densidade da gordura a t° (Dt) resultará da fórmula seguinte :

$$Dt = \left(\frac{c - a}{(b - a) - (d - c)} \right) \Delta$$

na qual: a é o pêsso do picnómetro vasio. b o pêsso do picnómetro com água. c o pêsso do picnómetro com a gordura. d o pêsso do picnómetro em água e gordura. Δ a densidade da água a t° (dado pelas tabelas).

O valor aproximado Dt pode ser corrigido em virtude da impulsão do ar pela fórmula seguinte :

se (Dt) é o valor corrigido e 0,0012 a densidade do ar, temos

$$(Dt) = Dt + 0,0012 (1 - Dt).$$

Índice de refração.

PREÂMBULO.— O índice de refração duma substância, para um comprimento de onda determinado, é a relação dos senos dos ângulos de incidência e de refração que um raio luminoso dêste comprimento de onda faz ao passar do ar para a substância.

Salvo indicação particular, o índice de refração é dado para a radiação D do sódio. A notação n^t diz respeito sempre, a t° , ao índice relativo à risca D. Se a determinação se faz em relação a uma radiação X, a notação é n^{t_x} .

Sendo uma característica física, o índice de refração deve ser determinado na matéria gorda perfeitamente anidra e filtrada.

MÉTODO.— Todos os aparelhos que permitam a medida do índice de refração poderão ser utilizados. Pelo contrário, a Comissão não retém nenhum aparelho que dê indicações empíricas

A observação faz-se, para os corpos líquidos, à temperatura ambiente ($20^\circ C$); e para os corpos gordos concretos, a uma temperatura

superior ao ponto de fusão, mas tanto quanto possível visinho da temperatura de referência. (Insiste-se sôbre a necessidade da medida exacta da temperatura).

O corpo gordo deve encher completamente o espaço compreendido entre os dois prismas. A leitura será feita após pelo menos 5 minutos de contacto, desde que a temperatura esteja bem uniformizada.

Admite-se como temperatura de referência :

20° C para os óleos,

40°-60°-80° C ou acima para as gorduras concretas e para as misturas de ácidos gordos.

A observação faz-se por vezes à luz difusa mas encontra-se referida, pelo dispositivo de acromatismo, à luz do sódio. As determinações de grande precisão fazem-se à luz do sódio.

Os valores observados a temperaturas t_1 , diferentes da temperatura t escolhida para referência, são calculados para esta temperatura utilizando os factores de correcção :

$$F = 0,00035 \text{ para os óleos}$$

$$F = 0,00036 \text{ para as gorduras concretas e ácidos gordos.}$$

Para a temperatura t_1 inferiores à temperatura de referência escolhida t , será :

$$n^t = n^{t_1} - (t - t_1) F,$$

para as temperaturas superiores à temperatura de referência, será :

$$n^t = n^{t_1} + (t_1 - t) F.$$

Exemplo :

$$n = 1,46991 \text{ a } 17,5 \text{ C, será :}$$

$$n^{20} = 1,46991 - (20 - 17,5) \times 0,00035$$

$$n^{20} = 1,46904.$$

OBSERVAÇÕES.— As condições essenciais para a obtenção de valores comparáveis são : constância de temperatura, e matérias gordas perfeitamente anídras e isentas de impurezas.

Na interpretação dos resultados, é necessário ter em linha de conta o facto de que a presença de ácidos gordos livres baixa fortemente o índice de refração.

Preparação dos ácidos gordos insolúveis.

Pesam-se 50 gramas aproximadamente de matéria gorda homogeneizada que se colocam numa cápsula apropriada e de capacidade conveniente (1 litro $\frac{1}{2}$). Funde-se a calor brando e aquece-se a 115-118°.

Em seguida, agitando e rapando constantemente com uma espátula metálica, junta-se potassa alcoólica (cerca de $\frac{1}{3}$ do pêso da gordura, de potassa caustica, dissolvida na menor porção possível de água e 50 cm.³ de álcool a 95°).

Raspa-se e amassa-se constantemente a massa na cápsula mantida sobre uma chama muito fraca até que o sabão se torne suficientemente sêco de modo a formar fragmentos que já não adiram, por simples pressão, à espátula.

Deita-se então, sobre o sabão formado, 1.000 cm.³ de água fervente, mantém-se a ebulição durante 45 minutos de modo a escorracar completamente o álcool e a obter uma solução de sabão límpida.

Retira-se do fogo, prefaz-se aproximadamente, com água fria, a que se evaporou e deita-se com precaução na solução de sabão 70 cm.³ de ácido sulfúrico a 25° Baumé (ácido a 66° Baumé diluído em 4 volumes de água) — (reparar que nenhum vestígio de sabão não decomposto adira às paredes e aos bordos da cápsula).

Leva-se então à ebulição até que os ácidos gordos libertados sobrenadam em camada límpida. (A operação será conduzida a banho-maria fervente quando se trate de matérias gordas contendo glicéridos do ácido laurico).

Separa-se a água sub-jacente o mais completamente possível, lavam-se os ácidos gordos, uma primeira vez, com 500 cm.³ de água destilada fervente (+ 10 % Cl Na) que se separa, depois, uma segunda vez, com outros 500 cm.³ de água fervente (+ 10 % Cl Na).

Filtra-se por um filtro molhado e recolhem-se os ácidos gordos numa cápsula. Depois de se separar por decantação a maior parte da água, secam-se os ácidos gordos por meio do sulfato de sódio anidro, depois filtra-se de novo. Deixam-se cristalisar os ácidos gordos durante 24 horas num exsicador (quando a operação tem por fim a determinação do «título»).

OBSERVAÇÕES.— O operação pode não ser quantitativa, mas é essencial observar rigorosamente as proporções de água indicadas

para a libertação dos ácidos e a sua lavagem, em particular para as substâncias tais como a copra, em virtude da solubilidade parcial de certos constituintes na água.

Os ácidos gordos estão assim prontos para a determinação do título, a determinação do peso molecular médio, ou qualquer outra determinação física ou química.

Se a preparação dos ácidos gordos tem por fim a determinação do peso molecular médio, verificar-se-á que a última água de lavagem seja neutra à heliantina. Assim deve ser, se as lavagens foram bem feitas e se as separações foram completas.

Determinação do título.

PREÂMBULO.— O «título» é o ponto de solidificação dos ácidos gordos. Pode ser determinado pelo método de Dalican ou pelo de Shukoff. Os boletins de análise deverão indicar o método a que se recorreu.

MÉTODO DE DALICAN.— O aparelho para o título compõe-se de um tubo de ensaio de 2,75 cm. de diâmetro interior, cerca de 12 cm. de comprimento, encaixado numa rôlha chata que o suporta e serve de cobertura a um frasco de boca larga de 10 cm. de diâmetro e de 13 cm. de altura. O tubo ultrapassa a rôlha em 3 cm.

No eixo do tubo de ensaio está suspenso um termómetro de precisão, graduado em $\frac{1}{10}$ ou $\frac{1}{5}$ do grau e marcando até cerca de 70°. Este termómetro fica colocado a 1 cm. do fundo. O reservatório tem 2,5 cm. de comprimento e 0,6 cm. de diâmetro.

MEDIDA.— Para fazer uma medida introduz-se no tubo central do aparelho, a uma altura de cerca de 5,5 cm., uma parte dos ácidos gordos (vêr preparação dos ácidos gordos insolúveis) fundidos a uma temperatura de cerca de 10° acima do título provável, e mergulha-se o termómetro bem no centro da massa que se deixa arrefecer sem agitar.

A coluna de mercúrio baixa ao princípio rapidamente, depois cada vez mais lentamente, e chega um momento em que se pode observar pelo menos 4 vezes com intervalos de 5 a 6 segundos, a coluna sem que o seu nível tenha variado.

A temperatura do recipiente em que se encontra o tubo central deve ser inferior de cerca de 20 a 25° ao valor do título provável.

Neste momento, o observador imprime rapidamente ao termómetro um movimento de rotação, três vezes à direita e três vezes à esquerda, tendo o cuidado de quebrar bem os cristais que se formaram no tubo, depois coloca novamente o termómetro no centro e observa de novo o mercúrio.

A coluna, depois de ter baixado bruscamente durante a agitação volta a subir, atinge um máximo, para voltar a descer em seguida. É este máximo, fácil de observar, que constitue «o título».

Recomeça-se a operação até obtenção de valores com uma concordância em que a aproximação seja de 0,2.

MÉTODO DE SHUKOFF.— Fundem-se a calor brando os ácidos gordos insolúveis, de modo a ultrapassar somente 5 a 10° a sua temperatura de fusão, e transvasam-se no aparelho de de Shukoff.

Enche-se quasi completamente o recipiente com os ácidos gordos perfeitamente secos, fundidos e filtrados. Adapta-se, por meio duma rôlha de cortiça, um termómetro graduado em décimos de grau, de modo que o reservatório se encontre exactamente no meio do recipiente. Desde que a massa turve ligeiramente, agita-se por diversas vezes e deixa-se em repouso. Nota-se a temperatura correspondente ao máximo em que pára durante alguns instantes a coluna de mercúrio. O ponto de solidificação dos ácidos gordos insolúveis representa o título da gordura.

Índice de saponificação.

PREÂMBULO.— Entende-se por índice de saponificação a quantidade de potassa cáustica KOH, expressa em miligramas, necessária para saponificar um grama de corpo gordo.

MÉTODO.— Soluções necessárias :

- a) solução N/2 de ácido clorídrico ;
- b) solução cerca de N/2 de potassa em álcool a 90°. Esta solução é decantada após um repouso num frasco de vidro castanho ou amarelo, munido duma rôlha de cautchú.

Para a determinação do índice pesam-se exactamente num balão de cêrca de 200 cm.³, de vidro difficilmente atacável pelos álcalis, cêrca de 2 gramas de matéria gorda. Adicionam-se 25 cm.³, medidos exactamente, de potassa alcoólica, adapta-se um refrigerante de refluxo e leva-se à ebulição que se mantém duraute uma meia hora agitando de tempos a tempos.

A solução de sabão é titulada a quente com CIH N/2 em presença da ftaleína.

Faz-se um ensaio a branco nas mesmas condições para titular o solúto de KOH.

Sejam C_1 e C_2 o número de cm.^3 de soluto clorídrico N/2 utilizado no ensaio a branco e no ensaio com a matéria gorda, e p o pêso tomado. O índice de saponificação é dado pela fórmula

$$IS = \frac{(C_1 - C_2) \times 28,05}{p}$$

Índice de iodo.

PREÂMBULO.— O índice de iodo dum corpo gordo mede o seu grau de insaturação. Na prática determina-se pela fixação de halogénios e exprime-se convencionalmente em gramas de iodo fixado por 100 gramas de corpo gordo.

Sendo uma característica química, o índice de iodo deve, em todos os casos, ser determinado sôbre o corpo sêco e filtrado.

Os métodos de Wijs, de Hanus e de Hübl, são adotados pela Comissão Internacional. Os dois primeiros são preconizados para as análises industriais e comerciais. O método de Hübl é ainda oficial em certos países fora das transações comerciais. Na relação dos resultados deve mencionar-se, pois, o método utilizado.

Na aplicação dos três métodos, conduzir-se-ão as operações a uma temperatura visinha de 20°C e ao abrigo da luz.

MÉTODOS.— Nos três métodos adoptados deve empregar-se sempre uma quantidade do reagente tal que no fim da operação o excesso de halogénio restante seja pelo menos igual à quantidade de halogénio fixado, o que conduz, para os 25 cm.^3 de reagente empregado, a tomar pêsos de corpo gordo da ordem de $\frac{32}{I}$ (para o método de Hanus aconselha-se tomar pesos da ordem de $\frac{25}{I}$) ou seja :

1	gr.	para um índice presumível de	0 a	30
0,6	»	»	»	30 — 50
0,2	»	»	»	50 — 100
0,3	»	»	»	100 — 150
0,15	»	»	»	150 — 200

a) MÉTODO DE WIJS. PREPARAÇÃO DO REAGENTE.— Dissolve-se cerca de 9 gr. de tricloreto de iodo (ICl_3) num litro duma mistura de 700 cm^3 de ácido acético glacial (pelo menos a 99 %) e de 300 cm^3 de tetracloreto de carbono. Determina-se a concentração do halogénio do modo indicado adiante.

Juntam-se em seguida 10 gramas de iodo pulverizado, e agita-se para dissolver, até que o conteúdo em halogénio, determinado do mesmo modo, tenha atingido uma vez e meia o valor da primeira determinação. Convém ultrapassar ligeiramente êste limite, a-fim-de haver a certeza que não resta qualquer vestígio de tricloreto de iodo; êste último torna a solução instável e pode causar reacções secundárias.

Filtra-se ou decanta-se o líquido claro e pode diluir-se com ácido acético glacial ou com uma mistura de ácido acético e de tetracloreto de carbono, até que 5 cm^3 equivalham precisamente a 10 cm^3 de tiosulfato $\frac{1}{10}$ N.

Uma solução bem preparada, guardada ao abrigo da luz e num frasco bem fechado, pode ser utilizada durante anos.

O ácido acético e o tetracloreto de carbono devem ser rigorosamente isentos de substâncias oxidáveis. Controlam-se agitando um ou dois cm^3 do ácido ou do tetracloreto com um pouco de ácido sulfúrico concentrado e uma gota duma solução concentrada de bicromato de potássio; não deve formar-se nenhuma coloração verde.

Determinação do halogénio.— Tomam-se, com o auxílio duma pipeta ou duma bureta, 5 cm^3 do soluto; juntam-se 5 cm^3 dum soluto de iodeto de potássio (cerca de 10 %) e 30 cm^3 de água, e titula-se com tiosulfato $\frac{1}{10}$ N e com o amido como indicador.

Uma solução de amido que pode ser empregada durante muito tempo sem se alterar, é preparado da seguinte maneira:

Uma mistura de 5 gr. de amido solúvel com 10 mgr. de iodeto de mercúrio e 30 cm^3 de água é lançada num litro de água fervente; mantém-se à temperatura de ebulição durante 3 minutos.

Determinação do índice de iodo.— Toma-se uma quantidade de matéria gorda, de tal modo que após a reacção fique por absorver uma quantidade de iodo pelo menos 70 % da quantidade de iodo adicionado.

Introduz-se esta quantidade, pesada exactamente, num frasco de cerca de 300 a 500 cm^3 , com rôlha esmerilada, previamente lavado e

sêco, e dissolve-se em 15 cm.³ de tetracloreto de carbono; depois juntam-se, de preferência com o auxílio duma bureta, 20 cm.³ muito exactamente medidos do reagente. Fecha-se, agita-se ligeiramente e coloca-se o frasco ao abrigo da luz durante 1 a 2 horas. (Na maior parte dos casos uma hora é suficiente; para os óleos polimerizados ou oxidados são necessárias duas horas). Ao fim dêste tempo, juntam-se 20 cm.³ duma solução a 10 % de iodeto de potássio puro (isento de iodo e de iodatos) e cerca de 150 cm.³ de água. Agita-se e titula-se com o tiosulfato de sódio N/10, e com uma solução de amido como indicador; no fim da titulação é preciso agitar vivamente.

Faz-se um ensaio a branco, ao mesmo tempo que o ensaio definitivo.

Sejam *b* e *a* os volumes em cm.³ de licôr de tiosulfato N/10 gasto no ensaio com o óleo e no ensaio a branco, *p* o pêso de óleo em experiência; o índice de iodo procurado será:

$$I I = \frac{a - b}{p} \times 1,269.$$

b) MÉTODO DE HANUS.— 10 gramas de monobrometo de iodo são dissolvidos em 500 cm.³ de ácido acético cristalizado, puro, isento de álcool, num frasco com rolha esmerilhada, de preferência amarelo.

Num frasco de cerca de 200 cm.³, de boca larga, rolha esmerilhada, previamente lavado e sêco, introduz-se a porção ensaiada da matéria gorda. Dissolve-se o corpo gordo em 10 cm.³ de clorofórmio ou de tetracloreto de carbono e juntam-se-lhe 25 cm.³, medidos exactamente, de licôr de Hanus. Arrolha-se, agita-se, abandona-se uma hora na obscuridade, em seguida juntam-se 20 cm.³ dum soluto a 10 % de iodeto de potássio puro, isento de iodo livre e de iodato, cerca de 100 cm.³ de água destilada e titula-se o iodo livre com um soluto de tiosulfato N/10.

Simultaneamente, efectua-se um ensaio testemunha sem óleo.

Esta titulação e o cálculo do índice de iodo fazem-se como no método de Wijs.

c) MÉTODO DE HÜBL.— Dissolvem-se, duma parte, 25 gramas de iodo, em 500 cm.³ de álcool puro a 96°, e de outra parte, 30 gramas de bicloreto de mercúrio na mesma quantidade de álcool (filtra-se, se é necessário, a última solução). Cerca de 24 horas antes de serem

usadas, as duas soluções são misturadas. A mistura não pode ser conservada para ser empregada além de 48 horas.

A porção a ensaiar é introduzida num frasco de 500 a 800 cm.³, de rôlha esmerilada. Dissolve-se o corpo gordo em 10 cm.³ de clorofórmio ou de tetracloreto de carbono e juntam-se 25 cm.³ de licôr de iodo exactamente medidos. Arrolha-se, agita-se e abandona-se na obscuridade durante 12 a 24 horas, segundo o valor provável do índice; a duração de 24 horas aplica-se aos óleos sicativos. Ao fim dêste tempo juntam-se 20 cm.³ duma solução a 30 % de iodeto de potássio puro, isento de iodo livre e de iodatos (no caso de se formar um precipitado de iodeto mercúrico, juntar-se-á de novo iodeto de potássio), 300 cm.³ aproximadamente de água destilada e titula-se com o licôr de tiosulfato N/10.

Simultaneamente efectua-se em ensaio testemunha sem óleo.

A titulação e os cálculos fazem-se como nos métodos precedentes.

Índice de hidroxilo.

1) DEFINIÇÃO.— O índice de hidroxilo é o pêso em miligramas de potassa cáustica KOH, necessário para saturar o ácido acético que se combina por acetilação com um grama de matéria gorda.

2) REAGENTE UTILISADO.— O anidrido acético e a piridina utilizados devem ser puros e secos.

Num balão graduado de 100 cm.³ dissolvem-se 25 gramas de anidrido acético na piridina completando o volume com êstê último produto. Mistura-se cuidadosamente por agitação.

O reagente assim preparado deve ser conservado ao abrigo da humidade, do ácido carbónico ou de vapores ácidos.

Uma ligeira coloração, devida à acção da luz, não altera o reagente.

É no entanto preferível conservá-lo em frascos de vidro amarelo acastanhado.

3) MÉTODO.— Utilizam-se balões de vidro duma capacidade cerca de 150 cm.³, sendo o colo das seguintes dimensões: comprimento 55 mm., diâmetro 20 mm.

Num balão destes, pesa-se exactamente uma quantidade de matéria gorda variável segundo o índice de hidroxilo provável e deduzido das tabelas aqui presentes.

Junta-se o volume, muito exactamente medido, do reagente, deduzido da mesma tabela.

Tapa-se o balão com um pequeno funil, que servirá de refrigerante de refluxo.

(Nota — Pode-se também utilizar uma ampola para acetilação adaptada por uma ligação esmerilhada a um tubo formando refrigerante de refluxo. Neste caso, o aquecimento poderá ser feito sobre um banho-maria fervente; a água necessária para a decomposição dos anidridos será adicionada pela parte superior do refrigerante. O mesmo acontece com o álcool que serve para limpar o refrigerante e o colo da ampola).

O balão é então colocado num banho de glicerina aquecido a 95-100°. O balão deve mergulhar somente um centímetro no banho. Além disso o seu colo deve ser protegido contra o aquecimento por uma rodela de cartão munida de um orifício circular pelo qual passa o colo.

Ao fim de uma hora, tira-se o balão do banho. Após o arrefecimento junta-se pelo funil um cm.³ de água destilada. (A adição de água pode produzir turvação. Torna-se então o líquido homogéneo juntando-se um pouco de piridina). Agita-se. A mistura aquece em virtude da transformação do anidrido em ácido. Com o fim de terminar e de decompor os anidridos gordos e mixtos que se possam ter formado, coloca-se novamente o balão no banho de glicerina durante 10 minutos. Por fim deixa-se arrefecer à temperatura ambiente.

Juntam-se então 5 cm.³ de álcool a 95 neutralizado, lavando as paredes do funil e o colo do balão. Titula-se com a ajuda dum licôr alcoólico de potassa N/2 em presença da fenolftaleidfa (ou do azul alcalino 6 B quando o meio está fortemente corado de castanho). Seja *b* o número de cm.³ de licôr N/2 utilizados para a titulação.

Simultaneamente, faz-se em condições idênticas e utilizando o mesmo indicador, mas sem matéria gorda, um ensaio a branco que leve à utilização de *a* cm.³ de licor N/2.

4) CÁLCULO.— Seja *e* o pêsso em gramas da porção ensaiada de matéria gorda.

Ter-se-á:

$$\text{Índice de hidroxilo} = \frac{28,055 \times (a - b)}{e} + \text{índice de ácido.}$$

Observar-se-á que o primeiro termo da soma pode ser negativo.

5) Quantidades a usar nos ensaios:

Índice provável	Volume de reagente em cm. ³	Porções usadas em gramas
10 — 100	5	2,0
100 — 150	5	1,5
150 — 200	5	1,0
200 — 250	5	0,75
250 — 300	5	0,6
	ou 10	1,2
300 — 350	10	1,0
— 700	15	0,75
— 950	15	0,50
— 1.500	15	0,30
— 2.000	15	0,20

Ácidos oxidados.

1) DEFINIÇÃO.— Por convenção, chamam-se ácidos oxidados às matérias gordas insolúveis no éter de petróleo nas condições seguintes:

2) MÉTODO.— *a)* Saponificação e extracção do insaponificável.

5 gramas de matéria são tratadas como é indicado no método de dosagem do insaponificável pelo óxido de etilo, até ao último esgotamento da solução hidro-alcoólica de sabão pelo óxido de etilo e às duas primeiras lavagens do óxido de etilo.

Levar à ebulição de modo a escorraçar os vestígios de óxido de etilo dissolvido e a totalidade do álcool.

b) Decomposição dos sabões pelo ácido clorídrico.

Deitar o conteúdo da cápsula numa ampola de decantação de 500 cm.³, passando a cápsula por pequenas adições de água para que o volume total do líquido na ampola seja de cerca de 150 cm.³.

Juntar ácido clorídrico N/1 em excesso ligeiro: 51 cm.³.

Agitar durante 2 minutos; assegurar-se que após agitação não fique espuma; caso contrário juntar um pouco de ácido clorídrico.

c) Separação dos ácidos oxidados pelo éter de petróleo 35-50.

Juntar à solução precedente éter de petróleo 35-50: 100 cm.³.

Agitar um minuto abrindo 2 ou 3 vezes a ampola para fazer cair a pressão.

Repouso: uma noite.

Decantar a água ácida.

Filtrar a solução de éter de petróleo por um filtro sem pregas n.º 122 laranja de 90 mm. de diâmetro.

Os ácidos oxidados aderem geralmente às paredes da ampola e aparecem sob a forma de uma massa castanho-avermelhada.

No caso de serem abundantes, tirar o éter de petróleo pela parte superior da ampola para evitar que entupam a torneira.

Lavar duas vezes a ampola com 25 cm.³ de cada vez de éter de petróleo que se faz passar pelo filtro.

Lavar com éter de petróleo:

— o tubo de escoamento da ampola e o funil: 10 cm.³.

— o filtro: 10 cm.³

— a haste do funil: 5 cm.³.

Limpar a parte exterior da haste do funil e do tubo de escoamento da ampola.

d) Dissolução dos ácidos oxidados pelo álcool.

Dissolver em álcool quente os ácidos oxidados contidos na ampola:

uma vez: 50 cm.³ de álcool quente,

uma vez: 25 cm.³ de álcool quente.

Passar sucessivamente cada solução quente pelo filtro.

Depois, lavar o tubo de escoamento da ampola, o filtro e o pé do funil, com 5 cm.³ de álcool quente de cada vez. Recolher as soluções alcoólicas num gobelet de electrolise de 350 cm.³.

e) Evaporação do álcool. Pesagem dos ácidos oxidados.

Evaporar o álcool sob um capitel-recoperador. Vigiar a evaporação e concentrar até volume pequeno (alguns cm.³).

Passar o resíduo para um cadinho de porcelana cilíndrico, tarado (altura: 45 mm., diâmetro: 40 mm.) utilizando pequenas porções de óxido de etilo.

Evitam-se assim as dificuldades da evaporação do álcool, visto que este dissolvente tem tendência a subir pelas paredes do cadinho.

Começar a evaporação ao ar livre e terminar a banho-maria; evapora-se até desaparecimento do cheiro do éter e do álcool, e aparecimento dum cheiro acre.

Colocar o cadinho na estufa a 100°, 1/2 hora.

Pesar.

Continua-se assim até péso constante com demoras de meia hora na estufa a 100°.

A última pesagem dá um certo pêso, p , que representa o pêso dos ácidos oxidados mais os sais minerais arrastados pelos ácidos oxidados. Para os eliminar, calcina-se e pesa-se.

Seja p' o pêso dos sais minerais.

O pêso dos ácidos oxidados é $p-p'$.

Calcula-se para 100 gramas de óleo analisado.

Índice dos polibromêtos

1) DEFINIÇÃO. — O índice dos polibromêtos é o pêso dos polibromêtos obtidos pelo método que se segue, sendo êste pêso referido a 100 gramas da matéria gorda submetida à análise.

2) RECOMENDAÇÕES. — 1.º O bromo e o óxido de etilo utilizados devem ser quimicamente puros e sêcos.

2.º A bromação deve ser feita sem que a temperatura a que se faz o ensaio se eleve a mais de 1º a 2º.

3.º A bromação deve ser feita num meio prèviamente saturado de polibromêto. Êste resultado é obtido juntando ao ensaio antes da bromação uma pequena quantidade de polibromêtos.

4.º As lavagens devem ser feitas com o óxido de etilo a 0º contendo em soluçãõ 0,06 gramas de polibrometos por 100 cm³.

5.º A mistura refrigerante deve ser uma mistura de gêlo finamente triturado e de água, afim de que o arrefecimento seja rapidamente assegurado.

3) PREPARAÇÃO DOS ÁCIDOS GÔRDOS. — 5 gramas de óleo são saponificados por 25 cm³ de potassa alcoólica $N/1$ por aquecimento à ebulição com chama fraca durante 30 minutos e com refrigerante de refluxo. Ao principio do aquecimento, ter-se-á cuidado de agitar até ao momento em que o meio parece homogêneo, afim de evitar o sobreaquecimento do óleo.

A soluçãõ de sabão é tratada por 50 cm³ de água e transvasada para uma ampola de decantação utilizando ainda 80 cm³ de água por diversas vezes para as lavagens. Adicionam-se então 50 cm³ de óxido de etilo e decompõe-se o sabão por um ligeiro excesso de ácido clorídrico, cêrca de $N/1$ em presença da heliantina.

Agita-se vigorosamente de maneira a dissolver bem os ácidos gôrdos libertados. Após decantação, separa-se o líquido hidro-alcoólico para uma outra ampola e procede-se a uma segunda extracção com 50 cm³ de óxido de etilo.

As duas porções de óxido de etilo reunidas na mesma ampola são lavadas 3 vezes por agitação vigorosa, com 50 cm³ de cada vez de água contendo 10 % de cloreto de sódio.

O óxido de etilo é então deitado num balão graduado de 100 cm³. Completa-se com óxido de etilo. Adiciona-se a quantidade de sulfato de sódio anidro suficiente para a desidratação. Arrolha-se e agita-se para misturar.

No caso da bromação não se fazer imediatamente, convém substituir o ar contido no colo do balão por CO², rolar novamente o balão e colocar ao abrigo da luz.

4) BROMAÇÃO — A bromação efectua-se com uma solução de bromo no éter, obtido juntando 4 cm³ de bromo arrefecido a cerca de 0° em 100 cm³ de éter sêco mantido à mesma temperatura. A adição do bromo faz-se por pequenas porções ao longó das paredes e agitando. A solução assim obtida é mantida a 0° antes e durante a sua utilização.

Tara-se um matraz duma capacidade de cerca de 80 cm³ no qual se introduziu prèviamente uma quantidade de polibrometos na visinhança de 0,1 gr., proveniente quer do mesmo óleo quer dum óleo da mesma natureza. Os polibrometos devem ser divididos em pó muito fino. Lançam-se então no matraz 20 cm³ exactamente medidos da solução eterea de ácidos górdos. Agita-se para pôr em suspensão os polibrometos. Rolha-se o matraz e leva-se ao gêlo fundente durante cerca de 15 minutos agitando suficientemente para saturar o líquido em polibrometos.

Ao fim dêste tempo, juntam-se 20 cm³ de solução de bromo por pequenas porções, sobretudo ao principio, agitando constantemente e mantendo o matraz no gêlo fundente, de maneira que a temperatura do meio não exceda 1 a 2°.

Quando os 2/3 de éter bromado se juntaram, pode-se juntar o resto mais rapidamente, as últimas porções servem para limpar as paredes do matraz.

Rolha-se o matraz e deixa-se no gêlo fundente durante 3 horas.

Paralelamente, faz-se um ensaio a branco com um matraz semelhante contendo os mesmos potibrometos, no qual se juntam 40 cm³ de éter depois de ter tarado (compreendendo os polibrometos). O matraz é colocado no gêlo fundente e agitado suficientemente para que o éter se sature de polibrometos.

5) FILTRAÇÃO E LAVAGEM — A filtração é feita por um cadinho de massa de vidro tarado, envolvido em gelo fundente. Facilita-se a filtração com um vacuo muito fraco que deve ser parado antes do fim de cada lavagem para evitar que a massa dos polibrometos se fenda.

O óxido de etilo utilizado para as lavagens deve ser levado e mantido a 0° e deve conter em dissolução 0,06 gr. de polibrometo por 100 cm^3 .

As lavagens compreendem:

- 1.º Lavagem com 20 cm^3 dêste éter.
- 2.º Lavagem com 20 cm^3 dêste éter.
- 3.º Lavagem com 10 cm^3 dêste éter.
- 4.º Lavagem com 10 cm^3 dêste éter.

Depois de cada adição de éter de lavagem que se faz passar pelas paredes interiores do matraz é necessário agitar o matraz enérgicamente para lavar bem os polibrometos que aderem às paredes. Antes de deitar no cadinho deixa-se arrefecer a 0° .

A operação é feita de maneira idêntica para o matraz do ensaio testemunha.

Quando se opera sobre óleos dando quantidades pequenas de polibrometos, o volume de cada lavagem pode ser de 10 cm^3 e o seu número de 3.

6) LAVAGEM E PESAGEM — Os cadinhos e os matrizes são levados a uma estufa cuja temperatura se eleva progressivamente até $95-109^{\circ}$. Deixa-se 30 minutos a esta temperatura, depois pesa-se após arrefecimento.

Nota-se o aumento de pêso A do conjunto, cadinho e matraz, que serviu ao ensaio. Nota-se a perda de pêso A' do conjunto, cadinho e matraz, que serviram ao ensaio testemunha.

(A + A') representa o pêso de polibrometos obtido a partir da porção ensaiada. Êste pêso é referido a 100 gr. da matéria gôrda.

(Os métodos propostos para a análise dos sabões serão indicados no próximo número desta Revista).

Sociedade Portuguesa de Química e Física

ACTAS DAS SESSÕES

NÚCLEO DE LISBOA

Sessão ordinária de 5 de Dezembro de 1939

Presidente — Snr. General Achilles Machado.

Secretário — Eng. Coelho Gonçalves.

Sócios presentes — Professores Charles Lepierre e Dr. Pereira Forjaz, Drs. Custódio Valente, Marques da Silva e Manuel Valadares, Prof. Dr. Amorim Ferreira, Drs. Duarte Silva, Borges de Almeida, Francisco Mendes, Amaro Monteiro, Kurt Jacobsohn e Teles Antunes.

Aberta a sessão, foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Lido o expediente, passou-se à ordem do dia que constava duma comunicação do Sr. Dr. Manuel Valadares acerca de pesquisas sobre o número atómico 85.

O sr. Dr. Valadares começou por expôr as razões que o levaram, desde 1934, a admitir a hipótese da existência dum novo elemento, de número atómico 85, na família do rádio. Reproduziu em seguida, as principais passagens do projecto de investigação que nessa época apresentou ao Instituto para a Alta Cultura,

A primeira parte deste projecto pode realizar-se, tendo sido montadas no Laboratório de Física da Faculdade de Ciências de Lisboa as instalações correspondentes; as investigações em curso tiveram porém, que ser suspensas, em meados de 1935, por o Instituto Português de Oncologia se ter recusado a fornecer tubos de emissão de rádio ao Laboratório de Física. Foi só em 1938 que, graças a um subsidio do Instituto para a Alta Cultura, foi possível recommençar essas experiências mas, aliás, em condições particularmente difíceis.

Em Junho do ano corrente dois investigadores, trabalhando no

Laboratório do Prof. Perrin, em Paris, descobriram — seguindo precisamente o caminho que havia sido preconizado entre nós desde 1934 — o elemento de número atômico 85.

A última parte da exposição foi consagrada à apresentação dos resultados obtidos em Lisboa e à necessidade que há, para se poderem empreender investigações em condições aceitáveis, dos laboratórios serem convenientemente apetrechados.

O sr. Presidente felicitou o sr. Dr. Valadares pela sua comunicação importante que representa muito trabalho original e que muito interessa à Sociedade de Química e Física.

O sr. Prof. Dr. Amorim Ferreira manifestou o seu apreço pelas qualidades do investigador que se reúnem no sr. Dr. Valadares e incitou-o a que não desanimasse, pois a todos nós interessa que consigam trabalhar no País, aquêles que tiveram êxito no Estrangeiro.

O sr. Dr. Marques da Silva salientou que o trabalho poderia ser realizado em três meses e foi tentado em 1934 ao passo que as investigações estrangeiras apareceram em Junho de 1939. A falta de meios de que dispomos conduz a tempos de investigação de tal modo longos que investigadores estrangeiros começando muito mais tarde poderão ser os primeiros a concluir. É este o caso presente.

Por isso afirma que é preciso insistir junto das instâncias superiores para dotarem convenientemente os laboratórios de investigação.

Não havendo mais nenhum sócio inscrito para usar da palavra sobre este assunto, foram encerrados os trabalhos.

Nesta sessão, e por proposta do sr. Dr. Custódio Valente, foi aprovado um voto de profundo pesar pelo falecimento da Ex.^{ma} esposa do sr. General Achilles Machado.

Lisboa, 26 de Fevereiro de 1940.

Sessão de 26 de Fevereiro de 1940

Presidente — Sr. Prof. Dr. Cirilo Soares.

Secretários — Eng. Coelho Gonçalves e Dr. Manuel Soares.

Sócios presentes — Srs. Prof. Charles Lepierre e Drs. Custódio Valente, Marques da Silva, Borges de Almeida e Kurt Jacobsohn.

Aberta a sessão foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Lido o expediente foi, por proposta do senhor Prof. Lepierre, aprovado um voto pelo rápido restabelecimento da saúde do senhor General Achilles Machado.

Passando-se à ordem do dia, foram aprovadas as contas do Núcleo que apresentavam um saldo de três mil quatrocentos e catorze escudos e sessenta e cinco centavos.

Abordou-se depois o problema da rápida publicação das comunicações apresentadas à Sociedade, tendo-se reconhecido que o atraso da Revista de Química Pura e Aplicada pode causar grandes prejuízos aos autores dos trabalhos.

Sobre o assunto usaram da palavra alguns dos sócios presentes tendo sido resolvido que, para o futuro, as comunicações apresentadas no Núcleo de Lisboa seriam impressas na Capital e enviadas depois para o Pôrto a fim de serem adicionadas às comunicações que haja desse Núcleo e do de Coimbra e publicadas rapidamente.

Procedeu-se depois à eleição do Conselho de Direcção para 1940 que deu o seguinte resultado :

Presidente — Prof. General Achilles Machado.

Vice-presidentes — Prof. Dr. Cirilo Soares e Prof. Eng. Charles Lepierre.

1.º Secretário — Dr. Coelho Gonçalves.

2.º Secretário — Dr. Manuel Soares.

Vogais efectivos — Prof. Dr. Pereira Forjaz, Prof. Dr. Amorim Ferreira e Prof. Eng. Herculano de Carvalho.

Vogais substitutos — Dr. Manuel Valadares, Dr. Kurt Jacobsohn e Dr. Borges de Almeida.

Foi também votado para diversos cargos o sr. Dr. Marques da Silva.

Finalmente foi encerrada a sessão.

Lisboa, 16 de Abril de 1940.

BIBLIOTECA

Livros recebidos :

«Anuário Académico» da Academia das Ciências de Lisboa — 1940.

«Studio (Lo) della personalità umana» por Fra Agostino Gemelli, O. F.

M. — Publicação da Academia das Ciências de Lisboa. — Biblioteca de Altos Estudos.

Revistas recebidas :

«Agros» — Ano XXIII — N.ºs 1 a 6 — Janeiro a Dezembro de 1940.

«Anais da Faculdade de Farmácia do Pôrto» — Vol. II — 1940.

- «Anais da Sociedade de Medicina e Cirurgia». Rio de Janeiro — Ano LIII — Fasc. 1, 2, 3, e 6 — 1940.
- «Anales de Farmacia y Bioquímica» — Tomo XI — N.º 1 — 1940.
- «Anales de Farmacia y Bioquímica — Suplemento» — Tomo XI — N.ºs 1 a 4 — 1940.
- «Atti» — Beale Istituto Veneto di Scienze Lettere ed Arti-Venezia» — Tomo xcviII — Parte seconda — Dispensa prima e seconda — Tomo xcix, Dispensa prima e Indice General — 1938.
- «Berichte Des Instituts Für Chemie» — Akademie Der Wissenschaften der UKR. SSR — Tomo vi, n.ºs 3-4 e Tomo vii, n.ºs 1 a 3 — 1940.
- «Berichte Des Instituts Für Physikalische Chemie» — Akademie Der Wissenschaften Der Ukrainischen SSR — Tomo xii — 1940.
- «Boletim da Academia das Ciências de Lisboa» — Nova Série — Vol. xii Janeiro a Julho e Outubro a Dezembro — 1940.
- «Boletim da Associação Central da Agricultura Portuguesa» — Ano xxxiii — N.ºs 1 a 5 — Janeiro a Dezembro — 1940.
- «Boletim da Direcção Geral da Indústria» — 2.ª Série — Ano i — N.ºs 1 e 2 — 1940.
- «Boletim da Escola de Regentes Agrícolas de Coimbra» — Ano vii — 1940.
- «Boletim da Ordem dos Engenheiros» — Ano iv — N.ºs 37 a 48 — Janeiro a Dezembro — 1940.
- «Boletim da Sociedade de Geografia de Lisboa» — Série 58 — N.ºs 1 a 4 e 7 a 12 — Janeiro a Abril e Julho a Dezembro — 1940.
- «Boletim de la Sociedad Quimica del Peru» — Vol. vi — N.ºs 1 a 3 — Março a Setembro — 1940.
- «Bolletino Chimico-Farmaceutico» — Ano 79 — Fasc. 1 a 14 e 16 a 22 — 1940.
- «British Chemical Abstracts»
- A., I — General Physical and Inorganic Chemistry — Janeiro a Dezembro — 1940.
- A., II — Organic Chemistry — Janeiro a Dezembro — 1940.
- A., III — Biochemistry — Janeiro a Dezembro — 1940.
- «Bulletin de l'Académie de Médecine de Roumanie» — v ano — N.º 1-2 — Tomo ix e N.º 5-6 — Tomo x.
- «Bulletin de la Section Scientifique» — Académie Roumaine — Tomo xxii, n.ºs 8 a 10.

- «Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux» —
Ano 78 — Fasc. 1 — 1940.
- «Consejo General do los Colegios Médicos de Espana» — Ano I — N.ºs
2 a 8 — 1940.
- «Industrial and Engineering Chemistry» — Vol. 32 — N.ºs 1 a 12 —
Janeiro a Dezembro — 1940.
- «Journal of the Faculty of Science Hokkaido Imperial University» —
Série III — Química — Vol. III — N.ºs 1 e 2 — 1940.
- «Journal (The) of the Society of Chemical Industry, Japan» — Vol. 43
— N.ºs 1 a 9 — Janeiro a Setembro — 1940.
- «Photographie und Forschung» — Vol. 3 — Fasc. 5, Dezembro — 1940.
- «Portugal Medico» — Vol. XXIV — N.ºs 1 a 12 — Janeiro a Dezembro —
1940.
- «Publicações Pharmaceuticas» — Ano V — N.ºs 20 a 22 — 1940.
- «Rendiconti del Seminario della Facoltà di Scienze della R. Università
di Cagliari» — Vol. X — Fasc. 1 e 2 — 1940.
- «Revista Agronómica» — Vol. XXVIII — N.ºs 1 a 3 — 1940.
- «Revista Brasileira de Química» — Vol. X — N.ºs 49 a 60 — Janeiro a
Dezembro — 1940.
- «Revista da Faculdade de Ciências» (Universidade de Coimbra) — Vol.
VIII — N.ºs 1 e 2 — 1939-1940.
- «Revista de Química e Farmácia» — Brasil — Vol. V — N.ºs 5 e 6 —
1940.
- «Revista da Sociedade Brasileira de Química» — Vol. IX — N.º 4 — 1940.

RELATÓRIO E CONTAS DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

Referentes ao ano de 1939

EX.^{MOS} CONSÓCIOS:

Em cumprimento do disposto no art. 11.º dos Estatutos da nossa Sociedade, temos a honra de apresentar e submeter à vossa apreciação o Relatório e Contas da gerência que dizem respeito ao ano de 1939 e no qual se mencionam, sumariamente, os factos relativos à actividade da Sociedade durante o período a que se refere este relatório.

Núcleo de Lisboa*Sessões científicas e administrativas: 6*

Os assuntos versados constam das respectivas actas publicadas na Revista de Química Pura e Aplicada.

Conferências:

«A fotografia, sua evolução até à actualidade» pelo Ex.^{mo} Snr. Bernardino Saraiva (Sessão de 29-4-939).

«Grandezas físicas e suas unidades» pelo Ex.^{mo} Snr. Dr. Amorim Ferreira (Sessão de 25-5-939).

Comunicações:

«Contribuição para o estudo da materialização da energia» pelo Ex.^{mo} Snr. Dr. Marques da Silva (Sessão de 28-2-939).

«Um novo fermento que actua sobre o ácido cítrico» pelo Ex.^{mo} Snr. Dr. Kurt Jacobsohn (Sessão de 28-2-939).

«Pesquisas sobre o número atómico 85» pelo Ex.^{mo} Snr. Dr. Manuel Valadares (Sessão de 5-12-939).

Movimento de sócios

Total de sócios em 31 de Dezembro de 1938	144
Desistiram	10
Total de sócios em 31 de Dezembro de 1939	134

Biblioteca

Durante o ano da nossa gerência, foram oferecidos à Sociedade alguns livros a que já fizemos referência na secção respectiva do órgão da Sociedade, assim como continuámos a receber várias publicações periódicas portuguesas e estrangeiras por permuta com a Revista de Química Pura e Aplicada.

Sociedade Portuguesa de Química e Física, 31 de Dezembro de 1939.

A DIRECÇÃO.

**MAPA DO MOVIMENTO DE RECEITAS E DESPESAS
NO ANO DE 1939**

R E C E I T A S

Saldo de 1938		4.833\$60
Recebido do Núcleo de Lisboa:		
Saldo de Contas		2.809\$50
		<hr/>
		7.643\$10

D E S P E S A S

Pago ao desenhador	70\$00	
Pago por despesas diversas.	777\$35	
Pago de ordenado ao empregado (Pôrto)	360\$00	
Pago à Enciclopédia Portuguesa, Limitada (fact. de Outubro)	2.515\$90	3.723\$25
		<hr/>
Saldo para 1940		3.919\$85
		<hr/>
		7.643\$10

Sociedade Portuguesa de Química e Física, 31 de Dezembro de 1939.

O 1.º Secretário,
Henrique Serrano

O Tesoureiro,
J. J. Ferreira da Silva

CONSELHOS DE DIRECÇÃO PARA O ANO DE 1940

Núcleo de Lisboa

Presidente . . . — Prof. General Achilles Machado

Vice-Presidentes . . — Prof. Eng.º Charles Lepierre
Prof. Dr. Cirilo Soares

Primeiro Secretário — Eng.º Coelho Gonçalves

Segundo Secretário — Dr. Manuel Soares

Vogais Efectivos . . — Prof. Dr. Pereira Forjaz
Prof. Eng.º Herculano de Carvalho
Prof. Dr. Amorim Ferreira

Vogais Substitutos . — Dr. Manuel Valadares
Dr. Kurt Jacobsohn
Dr. Borges de Almeida

Núcleo do Pôrto

Presidente — Prof. Dr. Alberto de Aguiar

Vice-Presidentes . . — Prof. Dr. Alexandre de Sousa Pinto
Prof. Dr. Abílio da Silva Barreiro

Primeiro Secretário — Eng.º Henrique Serrano

Segundo Secretário — Dr. Alberto de Brito

Tesoureiro — Eng.º José Joaquim Ferreira da Silva

Vogais Efectivos . . — Prof. Dr. Tomaz Joaquim Dias
Prof. Dr. Álvaro Rodrigues Machado
Dr. Armando Larose Rocha

Vogais Substitutos . — Dr. António Mendonça Monteiro
Dr. Humberto de Almeida
Dr. António Cardoso Fânzeres

Secretário geral

Prof. Dr. José Pereira Salgado

ÍNDICE ALFABÉTICO DOS AUTORES NO XXX VOL.

(III série, XV ano, 1940)

DA

«REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA»

	Pág. ⁽¹⁾
PEREIRA (A. Cardoso)	46
SILVA (A. Marques da)	1
SOUSA (Artur de)	38

(¹) Os números das páginas escritos em normando referem-se a trabalhos originais.

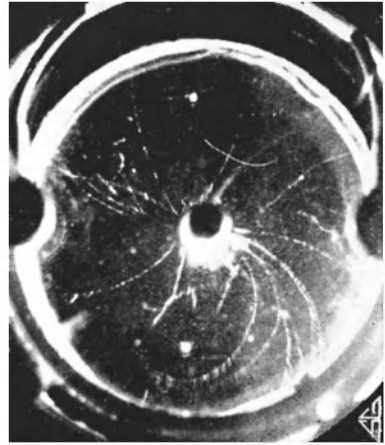
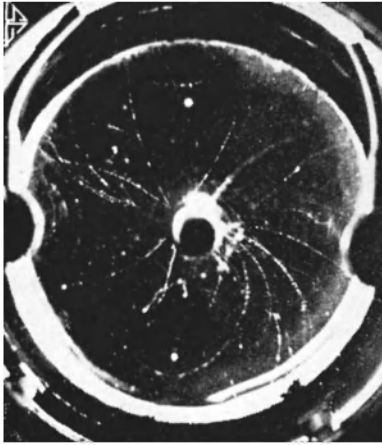
ÍNDICE ALFABÉTICO DAS MATÉRIAS DO XXX VOL.
(III série, XV ano, 1940)

DA
«REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA»

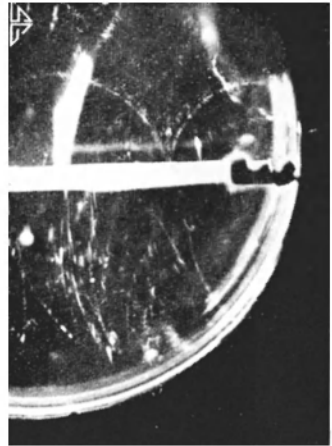
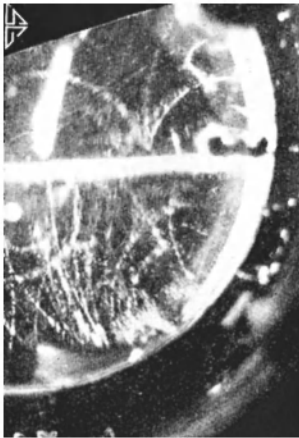
	Pág. ⁽¹⁾
A	
Águas (Parecer sôbre os resultados obtidos pela análise química em 24 amostras de)	46
C	
Condutibilidade (A) de soluções muito condutoras	38
Contribuição para o estudo da materialização da energia	I
E	
Energia (Contribuição para o estudo da materialização da)	I
I	
Informações	54
M	
Materialização da energia (Contribuição para o estudo da).	I
Matérias gordas (Métodos unificados para a análise das)	54
Matérias gordas (Segundo relatório da Comissão Internacional para o estudo das)	54
Métodos unificados para a análise das matérias gordas	54
P	
Parecer sôbre os resultados obtidos pela análise química em 24 amostras de águas	46
S	
Segundo relatório da Comissão Internacional para o estudo das matérias gordas — 1938	54
Sociedade Portuguesa de Química e Física	
Actas das sessões do Núcleo de Lisboa :	
Sessão ordinária de 5 de Dezembro de 1939	79
» » » 26 » Fevereiro de 1940	80
Biblioteca	81
Relatório e Contas, referentes ao ano de 1939	83
Soluções (A condutibilidade de) muito condutoras	38
U	
União Internacional de Química. — Métodos unificados para a análise das matérias gordas. Segundo relatório da Comissão Internacional para o estudo das matérias gordas — 1938.	54

(¹) Os números das páginas escritos em normando referem-se a trabalhos originaes.

T Á B U A I



Posição proveniente dum alvo de chumbo



Forquilha tripla produzida pela materialização dum fóton no campo de um electrão