

# Novos dados sobre o comportamento do polónio em meio ácido

POR

*Branca Edmée Marques (de Sousa Torres), Dr. Sc.,*

Professor-agregado da Faculdade de Ciências de Lisboa

Ao generalizar uma hipótese de P. LANGEVIN (1) sobre a adesão de átomos a superfícies sólidas, C. CHAMIÉ (2) disse que, numa solução ou num gás, se átomos ou moléculas ficarem livres e de sua natureza forem sólidos, tendem a unir-se entre si ou a fixar-se quaisquer superfícies desse estado de agregação. Na prática de laboratório é frequente manifestar-se aquela tendência, pela facilidade com que os radioelementos, em solução coloidal, aderem a superfícies diversas, o que se dá só em muito menor grau nas que sejam iónicas.

Ora notou-se que (3) e (4), em solução fortemente ácida, o polónio origina o «efeito Chamié», facto esse que bem se evidencia pelo método fotográfico. Uma tal descoberta suscitou grande interesse por haver sido afirmado que, nas soluções aquosas neutras e sem grande excesso de sais, o polónio está em agregados micelares, mas que se encontra sob a forma iónica nas soluções normais e várias vezes normais em ácido clorídrico.

Tentando interpretar o referido fenómeno, pensámos que ele poderia derivar da captura de iões radioactivos, dessas soluções, por átomos ou por moléculas da parafina, a qual não interviria aqui meramente como suporte. Sabido que não há superfícies sólidas

idealmente lisas, o campo residual de qualquer superfície plana não terá o mesmo valor em todos os seus pontos. E já mui vasta a bibliografia sobre casos de adsorção deste género, ocorrendo somente em certas regiões das superfícies (5), e a catálise heterogênea disso nos faculta numerosos exemplos.

Não menos admissível é que a fixação do polónio, sobre a parafina, resulte simultâneamente da capacidade adsortiva deste produto e da tendência das moléculas de certos compostos de polónio a passarem ao estado sólido, como se encontrariam se estivessem em quantidade ponderável. Nestas condições, tais moléculas ao colidirem entre si, nas soluções, ou ao chocarem contra partículas estranhas aí existentes, irão produzindo micelas, pois não há motivo para que a tendência de passagem ao estado sólido se manifeste unicamente em presença da parafina. A tão evocada insuficiência de matéria, para dar soluções sobresaturadas, não invalida o novo ponto de vista e, ao contrário do que se tem dito, as soluções clorídricas de polónio, normais em ácido, seriam sistemas polidispersados, aí se encontrando as micelas peptizadas pelos hidrogeniões ou pelos aniões do ácido.

De resto, difícil não é discorrer sobre a natureza daquelas moléculas. Por transformação hidrolítica, os sais de polónio IV devem dar diversos compostos (hidroxissais e hidróxidos), preponderando uns ou outros segundo o pH das soluções, e porventura com solubilidades de mui diferente ordem de grandeza.

Mas, em boa verdade, ignoramos quais elas sejam e até quais serão os compostos predominantes em cada caso; e, mesmo que assim não fosse, a intensa radiação, emitida pelo polónio, deverá provocar reacção secundárias no meio líquido, em que se propaga, das quais advenha uma sensível diminuição da solubilidade de alguns desses compostos radioactivos.

Na carência de todas estas informações, injustificado parece afirmar, ao lado de vários autores, a não-obediência de tais sistemas às leis clássicas da Química-Física. É contudo possível que as soluções de polónio em ácido clorídrico ou em ácido azótico, normais, constituam sistemas polidispersados e em evolução, nos quais a lei da acção da massa não esteja patenteada.

Em última análise, considerando as soluções ácidas de polónio como sistemas de diferentes graus de dispersão relativamente aos

compostos deste radioelemento, a sua fixação pela parafina poderá ser devida: *a)* ou à adsorção de iões radioactivos que atinjam as singularidades das superfícies; *b)* ou à adsorção de micelas sem núcleo estranho, ou com ele, que nos seus movimentos se aproximem o bastante para que essas superfícies as retenham; *c)* ou à adsorção de partículas destes dois géneros; *d)* ou enfim a uma simples precipitação de micelas que irão sendo abandonadas pelo sistema polidispersado, instável, e em evolução continuada e mais ou menos lenta.

Tentámos esclarecer este assunto mediante uma larga colheita de dados experimentais, visto que só eles justificariam a preferência por qualquer das hipóteses apresentadas. Porém, simples não foi ali-cercá-la; basta lembrar que além da própria complexidade dos sistemas coloidais, raramente reprodutíveis com inteira fidelidade, e do incompleto conhecimento dos fenómenos adsorptivos, ainda houve de atender-se a todos os cuidados inerentes a delicadas técnicas da Radioquímica.

A presente contribuição consta duma parte desse nosso estudo, que foi realizado no Laboratório de Radioquímica da Faculdade de Ciências de Lisboa. Afora o principal objectivo, acima indicado, o nosso trabalho permitiu-nos recolher subsídios sobre a adsorção, num domínio ainda não explorado, e também sobre o mais provável estado de dispersão do polónio nas soluções ácidas de variados títulos.

Mesmo quando, além destes últimos, outros não fossem os resultados obtidos, inegável seria o alcance da nossa investigação, visto saber-se mui pouco sobre o modo como se comportam quantidades infinitesimais de matéria em solução, e de conhecer-se o estado em que a matéria se encontre dependerá, sem dúvida alguma, a valia de muitas aplicações.

## EXPERIÊNCIAS E SEUS RESULTADOS

1. Procedimento. — Chamamos «técnica da gota livre» e «técnica da gota protegida» a cada um dos modos como fizemos activar as superfícies por soluções ácidas de polónio. Nas suas linhas gerais, ambas se basearam na experiência que levou C. CHAMIE a descobrir o fenómeno de que nos estamos ocupando.

Na «técnica da gota livre» cada experiência consistiu essencialmente em fazer contactar, durante algum tempo, uma grande gota da solução ácida de polónio, de composição determinada, com uma dada superfície sólida, escoando em seguida todo o líquido utilizado. Depois, verificávamos se aquela superfície se activara e, no caso afirmativo, avaliávamos a quantidade de matéria radioactiva, e procurávamos qual era o modo da sua distribuição. Para isto reconhecer aplicávamos, premendo-a sobre a dita superfície, a emulsão sensível duma chapa fotográfica, e, após uma certa exposição e ser revelada a chapa, examinávamos as imagens produzidas.

Quando uma grande gota de solução esteja livre, não é fácil mantê-la sempre na mesma área duma dada superfície, sobretudo se pretendermos agitar o seu líquido, embora brandamente. Este facto foi tido em conta nas experiências de carácter quantitativo, para as quais estabelecemos a «técnica da gota protegida». Esta difere da anterior em estar limitada na superfície, por meio de um anel, uma área que venha a ser inteiramente coberta pela quantidade de líquido empregada, o qual terá de ser ali vertido por maneira a atingir, no instante inicial do contacto, praticamente todos os pontos daquela área.

O dissolvente essencial foi, em todos os casos, uma água de condutibilidade (cerca de  $10^{-5}$  mhos/cm), e as soluções de substâncias, purificadas segundo os melhores preceitos (6), conservaram-se em frascos revestidos internamente de parafina, excepto as de polónio, sempre mantidas em cadinhos de quarço por ser este mais resistente do que o vidro ao efeito desagregante da radiação  $\alpha$ .

Determinámos as quantidades de radioelementos aplicando técnicas (6) de uso corrente no Serviço oficial de Medições do Instituto do Rádio de Paris, visto o nosso Laboratório possuir, para 'isso, instalações iguais às desse Serviço.

**2. Natureza da superfície sólida.** — Utilizámos superfícies, tão planas quanto possível, de diversos materiais, que vieram a constituir dois grupos distintos, quanto à sua molhabilidade pelas soluções aquosas.

As superfícies de vidro, as de mica e as de quarço, molháveis por esses líquidos, retém muito pequena percentagem de polónio,

cuja repartição se mostra uniforme em toda a área de contacto, não só à vista desarmada, mas ainda ao microscópio.

Nessas superfícies, a despeito de quaisquer precauções, ficará sempre aderente uma tenuíssima camada de líquido ( $\text{NO}_3\text{H}$  aq.,  $\text{ClH}$  aq.) que, por evaporação espontânea, abandonará os compostos de polónio que lá estejam ou dissolvidos ou disseminados. Isto equivale a dizer que, mesmo não havendo tendência para a fixação das moléculas ou dos iões radioactivos pelas superfícies consideradas, eles poderão ali encontrar-se depositados por efeito de certas circunstâncias.

A distribuição uniforme dá porém motivo a que, de preferência, a atribuamos a uma adsorção de moléculas ou de iões, visto a prática nos ter mostrado que evaporando a seco, sobre lâmina de vidro, uma gota duma solução verdadeira, muito diluída, o dissolvido não forma, em geral, uma camada contínua. O mesmo sucede com as soluções coloidais.

Quer o fenómeno seja adsortivo, quer o não seja, parece contudo fora de dúvida que somente a matéria radioactiva, dispersada em escala molecular, provocará um semelhante aspecto. Por isso julgamos ter posto em evidência, dum modo «bem visível», ser esse o estado em que, pelo menos em parte, se encontra o polónio nas soluções de ácido clorídrico normal, ou nas de ácido azótico de igual título.

Esta asserção parece tanto mais fundada quanto é certo as fotografias apresentarem, sobre um fundo negro contínuo, também imagens de agregados radioactivos em diminuto número, no entanto superior ao que nos levaria a atribuí-las a causas accidentais (vide fig. 1, estampa I). A existência de tais agregados sobre o vidro, a mica e o quarço dá bastante apoio à ideia de, nas referidas soluções ácidas, estarem também micelas, captáveis pelos citados materiais. Verificada tal hipótese, depreender-se-á que foi descoberto um processo muito sensível para reconhecer quando o polónio se encontra em solução coloidal.

Com o ouro puro e polido, molhável pelas soluções aquosas, igualmente se produz um enegrecimento contínuo das emulsões fotográficas; todavia, aqui a distribuição uniforme do polónio terá por causa uma electrodeposição, similar daquela que se verifica sobre a

prata. O lugar do polónio, na série das tensões electrolíticas, justifica esta explicação, e ela só é possível se as soluções normais em ácido contiverem iões, onde figure aquele radioelemento.

Um aspecto inteiramente diverso se produz com as superfícies de parafina, de ácido esteárico e de estearina, materiais estes que não são molháveis pelas ditas soluções. Então as emulsões registram uma distribuição descontínua do polónio, que nos aparece unicamente sob a forma de agregados de variadas dimensões (estampas I, II e III); esses aspectos lembram fotografias de uma parte do firmamento.

Nos casos que vimos de aludir, tudo se apresenta como se as soluções encerrassem micelas radioactivas, que tivessem caído sobre as superfícies, ou que por estas tivessem sido capturadas, ou como se a parafina possuísse zonas privilegiadas, sobre as quais os iões ou as moléculas se aglomerassem.

Ensaio a branco, feitos com todos estes materiais de contacto, deram sempre resultados negativos. Assim se provou não derivar o enegrecimento contínuo nem de reacções químicas entre aqueles materiais e os produtos sensíveis das emulsões fotográficas, nem ainda de qualquer acção puramente mecânica.

3. Natureza do radioelemento. — Perante a dúvida de ser, ou não, o notado aspecto um consequência de ficarem gotas microscópicas da solução em minúsculas cavidades das superfícies, são esclarecedores os resultados obtidos com o tório X e com o rádio. Segundo experiências de C. CHAMIÉ (3), realizadas com soluções azóticas do depósito activo do tório, equivalente em raios  $\gamma$  a 5 mg. de rádio, e pelas que também fizemos (4) com soluções azóticas de rádio, privado da emanção e do seu depósito activo, o tório X e o rádio deixaram sobre a parafina apenas um número mui reduzido de pontuações (no caso do rádio, uma a quatro por 12 cm<sup>2</sup> de área), certamente devidas a causas acidentais.

4. Exame das superfícies de parafina. — De resto, logo após o escoamento das soluções, sempre observámos aquelas superfícies ao microscópio, sob ampliações e uma iluminação convenientes. O número de gotículas, que ficaram na parafina, atingiu raramente uma dezena; e este número apareceu quando da aplicação da técnica

da gota protegida, na linha de união do anel com a superfície. Apenas avistadas, essas gotículas foram logo retiradas.

Por outro lado, um exame atento ao microscópio, sob ampliações até 200 diâmetros, não nos revelou, em qualquer das áreas a aproveitar, irregularidades, às quais pudéssemos atribuir a fixação da matéria radioactiva. Por toda a parte era perceptível uma análoga estrutura microcristalina, que dava às superfícies um aspecto levemente rugoso. Contudo sabemos que a parafina, dura e opaca, é um produto complexo, em que entram hidrocarbonetos saturados, desde  $C_{22}H_{46}$  até  $C_{29}H_{60}$ , e uma fraca percentagem de hidrocarbonetos de fórmula geral  $C_nH_{2n}$ . Por conseguinte, as superfícies deverão ser quimicamente heterogéneas.

Diagramas de raios X, obsequiosamente feitos pelo Dr. A. GUINIER, mostraram, segundo opinião deste cientista e a da professora da Faculdade de Ciências de Paris, Dr.<sup>a</sup> YVETTE CAUCHOIS <sup>(1)</sup>, que, nas placas por nós utilizadas, a parafina se distribui em camadas paralelas à superfície do vidro de suporte, mas que, numa direcção perpendicular a essa superfície, a desorientação é completa.

Em suma, nas superfícies empregadas, os minúsculos cristais que ora serão de uns compostos, ora de outros constituintes da parafina, acham-se dispostos numa orientação de acaso e, por isso, as suas diversas faces, arestas e vértices, poderão ser oferecidos ao contacto das soluções.

**5. Imagens dos agregados radioactivos.** — Algumas dezenas de fotografias, relativas a preparações de parafina activada, mostraram que, nas superfícies perfeitas, os agregados de matéria radioactiva não se fixam segundo direcções definidas; a sua distribuição deve ser absolutamente de acaso (figs. 2, 3, 4 e 5 da estampa I), o que estabelece uma similitude com o que já ficou dito.

Quando a superfície de parafina apresente incisões ou outras quebras de continuidade, os agregados radioactivos acumulam-se de preferência ao longo delas (fig. 1 da estampa II). Este facto consti-

---

(1) Ao Dr. A. Guinier e à minha amiga Dr.<sup>a</sup> Yvette Cauchois, muito me apraz deixar aqui expresso o meu agradecimento.

tui mais uma prova de que as forças atractivas da superfície contribuem para a fixação das partículas (iões, moléculas ou micelas) contidas nas soluções, pois é de crer que, nas orlas de cada incisão, aquelas forças se façam sentir mais do que na região plana e continua duma superfície da mesma natureza química.

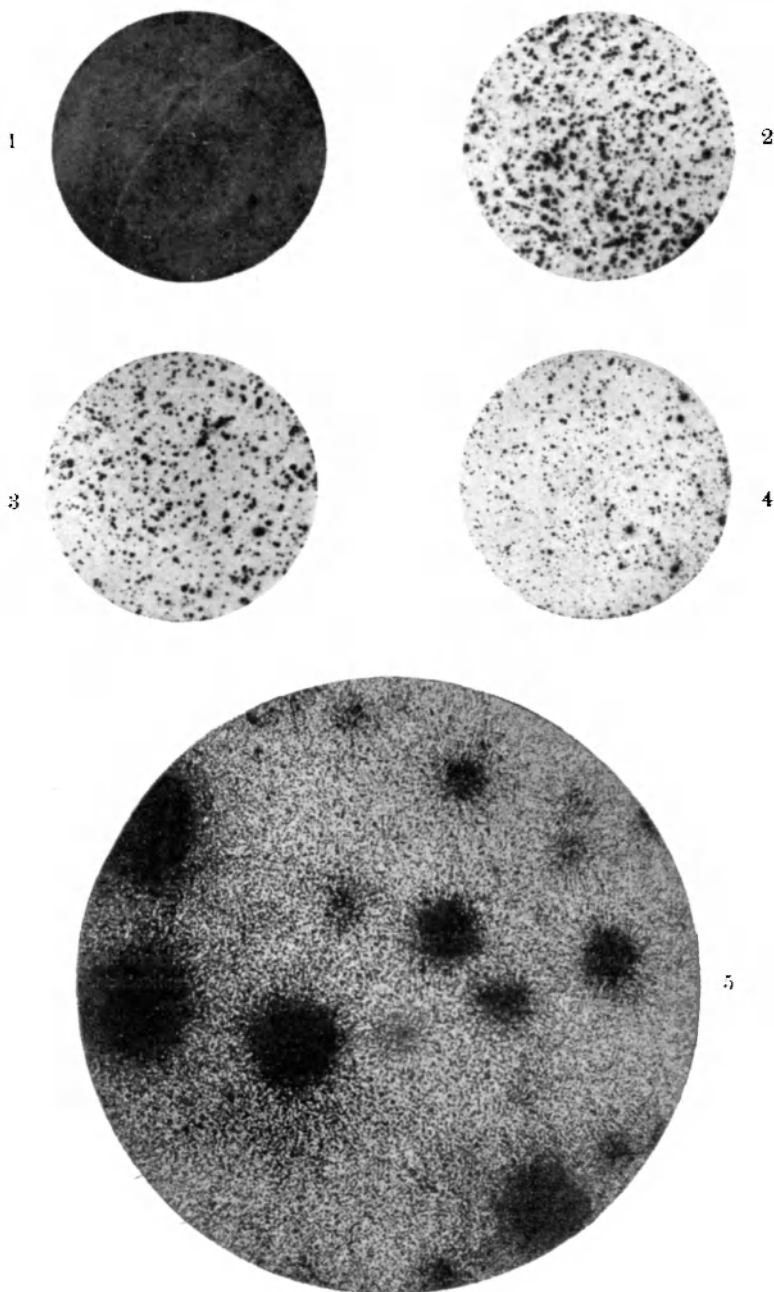
Além disso, comparando as imagens dos vários agregados, vê-se que muitos se situaram nos mais altos cumes das rugosidades das superfícies cristalinas, ao passo que outros se instalaram abaixo desse nível, ainda em cimos, ou em reentrâncias, ou em posições intermediárias. Os primeiros deram imagens esteliformes com raios bem definidos e todos iguais, cujo comprimento é o do percurso dos raios  $\alpha$  do polónio na emulsão fot. gráfica. Para os restantes, a extensão destes segmentos varia um pouco de um para outro grupamento, e as imagens são menos nítidas (vide estampas I, II e III). Casos se notam até em que melhor se evidencia a localização de partículas poloníferas abaixo do plano de mais elevada cumieira, pois que um ou mais cristais vizinhos, ou a própria face onde o agregado se encontra, provocaram a absorção dos raios  $\alpha$  sob um determinado ângulo sólido (fig. da estampa III). Faces, arestas e vértices, de igual nome, pertencentes a cristais da mesma composição, podem, na camada superficial da parafina, encontrar-se a diferentes cotas em relação ao vidro suporte e, além disso, terem selectividade atractiva para determinadas espécies químicas, existentes na solução.

Recentemente, ainda se afirmou que, mesmo nas faces perfeitas de um cristal, a área detentora das partículas variará muito segundo a direcção com que estas venham embater nos átomos ou nos iões da malha cristalina.

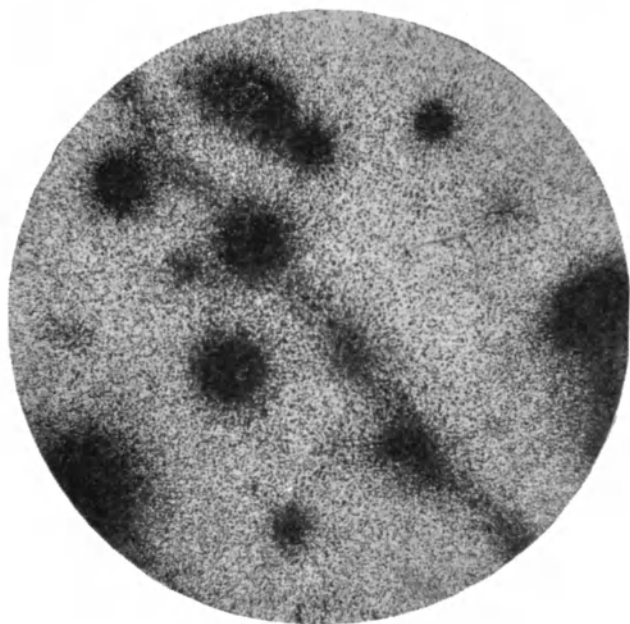
6. Polónio fixado, em função da área exposta às soluções. — Apesar de não serem as superfícies de parafina nem geometricamente planas, nem de igual composição química em todos os seus pontos, nem os vários elementos cristalinos nelas se orientarem do mesmo modo, as fotografias obtidas, com numerosos discos dessa matéria activada, mostram uma impressionante analogia, desde que sejam mantidas todas as condições de trabalho.

Este facto nos levou a crer que podia estudar-se o fenómeno sob o ponto de vista quantitativo.

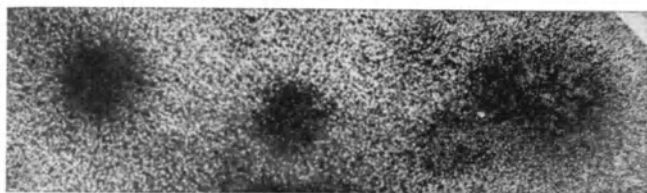




1) Activação complexa do vidro, por uma solução de polónio em ácido azótico normal (680 u. e. s./g de solução). 2) Activação descontinua da parafina, por uma solução de polónio em ácido azótico normal (700 u. e. s./g de solução). 3) Idem, por uma solução de polónio em ácido azótico dinormal (700 u. e. s./g de solução). 4) Idem, por uma solução de polónio em ácido azótico pentanormal (700 u. e. s./g de solução). 5) Pequena área da fotografia 2, ampliada cerca de 130 vezes.

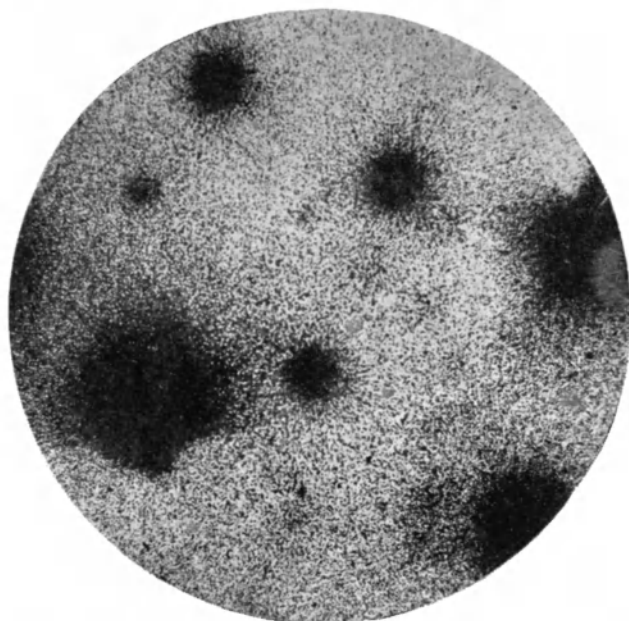


1



2

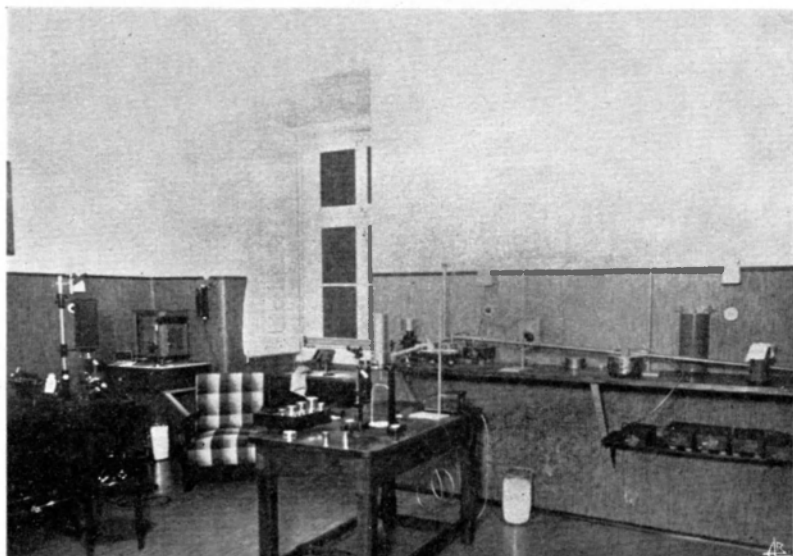
1) Polônio fixado ao longo de uma leve incisão, feita na parafina. Na parte superior da fotografia, mostra-se o aspecto de duas partículas em coalescência. Soluções em ácido azótico normal. Imagens ampliadas cerca de 130 vezes. 2) Micelas fixadas quando estavam em coalescência. Solução de polônio em ácido azótico normal. Fotografia aumentada cerca de 130 vezes.



1

1) Polônio fixado a diferentes cotas, em relação ao vidro suporte. Soluções de polônio em ácido azotico normal. Imagens ampliadas cerca de 130 vezes.

\* Ao Sr. Dr. Antônio de Souza Torres afirmo agradecimento pelo auxilio que me prestou durante a execução das ampliações fotográficas inseridas neste artigo.



Uma das instalações para a dosagem de radioelementos, no Laboratório de Radioquímica da Faculdade de Ciências de Lisboa

Para tal verificar, determinámos a totalidade do polónio que aderira às superfícies de diferentes áreas (11 a 30 cm<sup>2</sup>). As experiências provaram haver proporcionalidade entre a quantidade do polónio fixado e a área exposta (6). Mas é evidente que, não obstante se verifique a reprodutibilidade numérica dos resultados, estes apenas dão uma ordem de grandeza, visto a superfície ser rugosa e a área ter sido calculada pelo diâmetro do anel de protecção.

**7. Influência do pH das soluções.** — É bem notória esta acção (Quadro I). A percentagem de polónio, fixado pela parafina, diminui quando nas soluções aumenta a concentração em ácido, o que provirá talvez dum menor número de agregados que então aderem à superfície, mas principalmente de haver, em média, um menor número de núcleos de átomos de polónio em cada um deles (comparem-se as figuras 2, 3 e 4 da estampa I).

Experiências feitas com as soluções de ácido clorídrico e com as de ácido sulfúrico, nas mesmas normalidades, conduziram a resultados análogos gerais.

#### QUADRO I

Percentagem de polónio, fixado pela parafina, em função das concentrações em ácido das soluções

| Massa da solução,<br>em gramas | Concentração do ácido,<br>em normalidade | Radioactividade<br>da solução, em u. e. s. | Percentagem de polónio,<br>na parafina |
|--------------------------------|--|--|--|
| 2,6957                         | 1  | 39,5                                       | 0,069                                  |
| 2,7130                         | 2  | 39,8                                       | 0,037                                  |
| 2,9974                         | 5  | 40,2                                       | 0,0048                                 |
| 2,6016                         | 1  | 50,14                                      | 0,084                                  |
| 3,1552                         | 5  | 50,34                                      | 0,0099                                 |
| 2,6873                         | 1  | 454,70                                     | 0,045                                  |
| 2,7095                         | 2  | 463,20                                     | 0,017                                  |
| 3,0088                         | 5  | 470,41                                     | 0,0025                                 |

8. **Influência da pureza das soluções.** — A adsorção tem sido considerada (7) factor primacial na formação de sistemas coloidais radioactivos. Por séries sistemáticas de experiências, com água meticolosamente purificada para as soluções, ou somente de compostos radioactivos, ou adicionados de substâncias de vária natureza (8), provou-se não se modificar qualitativamente a conduta desses compostos pelo facto de estarem em presença produtos estranhos, mas sim que estes podiam intervir de maneira quantitativa quando, nas condições de meio em que se encontrem, tais compostos tivessem tendência a passar ao estado sólido.

Se a activação da parafina fosse, pelo menos em parte, devida à adsorção de micelas, existentes nas soluções fortemente ácidas, haveriam de obter-se com soluções, em água destilada vulgar, resultados diferentes dos que se recolhem com soluções em água rigorosamente purificada. A experiência mostrou-nos (6) que, na verdade assim succede. As soluções de ácido em água de condutibilidade e, depois de introduzida o polónio, ainda centrifugadas durante uma hora, a 6.000 rotações por minuto, deram percentagens de polónio, retidas na parafina, sempre inferiores àquelas que se encontram nas outras condições.

Estes resultados testemunham que, nas soluções fortemente ácidas, é possível haver micelas onde entre o polónio, e que a existência de tais partículas, tendo ou não um núcleo estranho, pode contribuir para a activação da parafina.

9. **Aderência do polónio à parafina.** — Se dois a três gramas de uma solução normal em ácido azótico forem mantidos durante alguns minutos, sobre uma superfície de parafina, previamente activada como foi dito no § 1, reconheceremos que praticamente todo o polónio se lhe conserva fixado. A agitação, prolongada durante uma hora, de uma solução normal de ácido azótico sobre a dita superfície, não altera muito o seu teor em radioelemento, nem o modo como se faz a sua distribuição, que subsistirá descontinua.

Comparando as imagens fotográficas da mesma superfície activada, antes e depois de prolongada lavagem com a solução normal de ácido azótico, nota-se que a diminuição da radioactividade provém mais do decréscimo em núcleos de átomos de polónio de cada agru-

pamento, do que do desaparecimento de tais agregados. É este, pelo menos, o facto mais aparente, numa observação de conjunto.

Mas, acima de tudo, o que interessa para o objectivo que temos em vista, é havermos com estas experiências reconhecido que a parafina desempenha um papel importante no fenómeno, actuando com forças próprias, que podem manter sólidamente fixadas numerosas partículas radioactivas. Trata-se portanto de um fenómeno de «adsorção», embora aqui o adsorvente não esteja envolvido por uma camada monomolecular de matéria radioactiva, nem mesmo à saturação venha a ser recoberto por ela (§ 12), contrariamente às ideias directrizes da teoria de LANGMUIR (9) e de PERRIN (10). Também não há motivo para aqui se considerar a existência duma «atmosfera de adsorção» radioactiva, paralelamente ao que figuram EUCKEN (11) e POLÁNYI (12) na sua teoria.

Empregamos o termo adsorção no seu mais lato significado, isto é, sem que se faça qualquer presunção acerca da natureza das forças que intervieram.

**10. Precipitação de compostos de polónio, sobre uma superfície de parafina.** — Aquela actuação de forças manifesta-se também para com os minúsculos grânulos de certos precipitados em que entra o polónio.

Isto reconhecemos com os produtos da reacção entre o cloreto de estanho II e os compostos de polónio em ácido clorídrico, cerca de cinco vezes normal, e também com os da reacção entre o ácido sulfídrico e os compostos daquele radioelemento, em solução de ácido clorídrico 0,7 normal.

Para esse efeito, juntávamos umas gotas da solução concentrada do reagente (0,070 a 0,095 g) a uma outra de polónio no ácido clorídrico, previamente colocada sobre uma superfície de parafina, e, decorrido algum tempo, escoávamos todo o líquido que sobre ela estava. Como era de esperar, encontrou-se radioelemento distribuído descontinuamente sobre a superfície, e uma ulterior lavagem desta, com ácido clorídrico normal, pouco lhe modificou a radioactividade.

Ora é bem sabido que, em soluções de ácido clorídrico daqueles títulos, são pouco solúveis os compostos de polónio que se produzem nas referidas reacções. Além disso, como para idênticas soluções ini-

ciais, a percentagem do radioelemento é sempre superior no caso de intervir o reagente precipitante (6), concluimos que uma parte dos agregados radioactivos existentes sobre a parafina serão agora os grânulos do precipitado que sobre ela tenham caído ou os que, havendo-se dispersado coloidalmente nas soluções, tenham entrado na esfera de acção de certos átomos da superfície.

#### 11. Passagem de uma solução por várias superfícies iguais.

— Das anteriores experiências apuramos que, nas soluções normais em ácido azótico, o polónio ainda contribui para a formação de micelas, facto este pela primeira vez constatado. Também reconhecemos haver nas superfícies de parafina, forças susceptíveis de reterem aquelas partículas.

Mas isto de forma alguma significará que todos os agregados duma superfície sejam o resultado duma fixação deste género.

Com o objectivo de estabelecer distinção entre ela e a que derive duma adsorção de iões ou de moléculas, efectuamos uma série de experiências em que fizemos passar uma dada solução por várias superfícies idênticas, e de igual área. Num disco de parafina, deitamos uma solução de polónio em ácido azótico normal, logo após a centrifugação de uma hora, a 6.000 rotações por minuto, e ali a mantivemos apenas um minuto; passado esse, transferimos o líquido para outra superfície de parafina igual à primeira, aí o conservando também um minuto, e assim procedemos seguidamente com mais três discos iguais e preparados nas mesmas condições.

Nalguns casos prolongámos, a ritmo diferente, a série de experiências, fazendo durar 90 minutos o contacto da solução com a parafina. Outras vezes, a série compôs-se ou apenas de experiências de curta, ou de longa duração, encontrando-se o polónio em ácido azótico normal, ou em soluções 5N do mesmo ácido.

Por fim, determinámos a radioactividade das diversas superfícies, assim expostas ao contacto das soluções (quadro II).



## QUADRO II

| Radioactividade<br>da solução<br>em u. e. s. |   | Duração, em minutos, do contacto da solução com a parafina |       |       |       |       |       |       | Concentração<br>do ácido,<br>em normalidade |
|--|---|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---|
|  |   | 1  | 1     | 1     | 1     | 1     | 90    | 90    |   |
| 20,30  | Quantidade de polónio fixado<br>à parafina, em u. e. s. $\times 10^2$ | 2,80   | 2,84  | 2,57  | 2,83  | 2,78  | 4,06  | 3,99  | 1   |
| 41,80  |   | —  | —     | —     | —     | —     | 4,72  | 4,38  | 1   |
| 50,51  |   | —  | —     | —     | —     | —     | 6,66  | 6,02  | 1   |
| 122,40                                       |   | 9,92   | 9,17  | 8,80  | 9,41  | 8,37  | —     | —     | 1   |
| 122,40                                       |   | 0,84   | 0,87  | 0,79  | 0,85  | 0,87  | —     | —     | 5   |
| 200,11                                       |   | 0,86   | 1,00  | 0,72  | 0,94  | 0,96  | —     | —     | 5   |
| 13.493,02                                    |   | 20,24  | 22,94 | 23,03 | 21,55 | 22,41 | 31,03 | 33,07 | 5   |

Num primeiro exame dos resultados obtidos, nota-se que a porção do polónio, fixado pela parafina, depende não só da duração do contacto com as soluções, mas ainda da quantidade de polónio que elas encerram.

Também se vê que, nas soluções normais de ácido azótico e para as menores concentrações em polónio (20,30 u. e. s., por exemplo), a parafina recolhe da solução, acabada de centrifugar, uma quantidade desse elemento sensivelmente igual àquela que é retida pelos discos depois empregados.

Para maiores quantidades de polónio nas soluções (entre 41,80 e 122,44 u. e. s.) nota-se um pequeno decréscimo na porção desse radioelemento fixado à parafina, tanto para curtas durações de contacto, como para aquelas que se prolongaram por 90 minutos.

Nas soluções 5N de ácido, e para quantidades de polónio entre 122,44 e 13.493,02 u. e. s., não se manifestaram estes indícios de uma variação sistemática.

Examinando em conjunto os valores reunidos no quadro II, depreende-se que são múltiplas as causas da activação da parafina. Com efeito, por as soluções de polónio em ácido azótico normal conterem micelas (§§ 2, 8 e 10), haverá sempre ali as que, pelas suas características, persistem após centrifugação no dispositivo usado (6) e uma parte dessas partículas poderá intervir como acti-

vadora. Se tal suceder, o contacto das soluções com a parafina fará nelas baixar a concentração micelar; a essa quebra no número de micelas, corresponderá uma gradual diminuição da radioactividade fixada às superfícies, sucessivamente expostas à solução, a não ser que novas micelas se construam rapidamente à custa da matéria disseminada no estado iónico ou no molecular.

Aquela deverá ser a ilação a tirar dos valores obtidos com as soluções normais que encerram de  $\pm 1,80$  a  $122,44$  u. e. s. de polónio; por conseguinte, as respectivas experiências vêm corroborar as conclusões a que anteriormente chegámos.

Mas a adsorção micelar não é única, visto já não poder o mesmo raciocínio aplicar-se às soluções mais pobres em radioelemento, ou seja precisamente quando uma perda de micelas decerto mais se fará sentir no valor da sua concentração na fase líquida e, portanto, na quantidade de polónio fixado pelas superfícies. Afora isso, não é de crer que, nestas soluções mais diluídas, as partículas radioactivas se agreguem, em novas micelas, mais rapidamente do que nas outras, pois nelas há menor probabilidade de encontro dos iões ou das moléculas radioactivas. As experiências de 90 minutos de exposição confirmam este modo de pensar.

Aceitando que, em solução azótica normal, o polónio esteja dispersado em escala molecular (§ 2), torna-se fácil interpretar estes resultados. Basta admitir que a parafina tem regiões com selectividade para certas espécies moleculares ou iónicas, de que participe o polónio. Percebe-se então que a diminuta percentagem deste elemento, fixado a cada uma das superfícies, em pouco irá alterar a quantidade de polónio da solução, e as diferenças, que porventura se produzam, poderão cair dentro dos limites dos erros experimentais. De modo análogo poderá explicar-se a constância de valores, registados no quadro II, para as soluções 5N de ácido azótico.

A diversidade de comportamento em meio azótico normal poderá sugerir que mudanças de composição, de umas para outras superfícies de parafina, motivaram a compensação das pequenas diferenças que se dessem, nas sucessivas experiências de um determinado grupo. A parafina decerto nos não oferece superfícies rigorosamente iguais umas às outras; mas também não é de crer que, tomando ao acaso oito placas desse produto, dentre algumas dezenas, a nossa colheita

fosse justamente incidir naquelas que possuísem anomalias semelhantes.

Também não é provável que erros fortuitos imprimam o mesmo incremento a todos os resultados duma série de várias experiências.

Acresce que, embora a distribuição dos constituintes da parafina se faça ao acaso, é fora de dúvida que a radioactividade, fixada a este produto, apresenta valores suficientemente reprodutíveis para que possamos, dentro de certos limites, dar conta de variações sistemáticas.

Ora estas também não se distinguiram nas soluções pentanormais de ácido azótico, nem mesmo empregando uma avultada quantidade de polónio, o que sem dúvida facilita o encontro das partículas radioactivas.

A interpretação acima apresentada apoia-se nas diversas experiências já descritas, mas não esclarecendo completamente os resultados obtidos (quadro II), é evidente que novos subsidios serão precisos para a podermos confirmar ou para a invalidarmos.

**12. Variação da percentagem de polónio aderente à superfície, em função do tempo que sobre ela permanece a solução.** — Segundo vimos, a percentagem de polónio fixado à parafina depende da duração do seu contacto com as soluções. Para determinarmos a influência do factor «tempo», realizámos experiências conduzidas pela maneira geral já descrita, mas em que fizemos variar, desde um a 360 minutos, o tempo de permanência das soluções sobre as superfícies.

Os resultados obtidos com as soluções normais de ácido azótico traduzem-se por curvas (fig. 1) que se assemelham a curvas de saturação.

A velocidade com que o polónio adere à parafina é muito grande nos primeiros minutos de contacto, notando-se que a percentagem do radioelemento fixado varia quase linearmente com o tempo. Depois esta lei modifica-se, visto essa velocidade diminuir cada vez mais, à medida que aumenta a duração do referido contacto e, decorridos 360 minutos, ainda não é nula.

Com as soluções de polónio em ácido sulfúrico normal, e em ácido azótico 5N, obtêm-se análogos resultados.

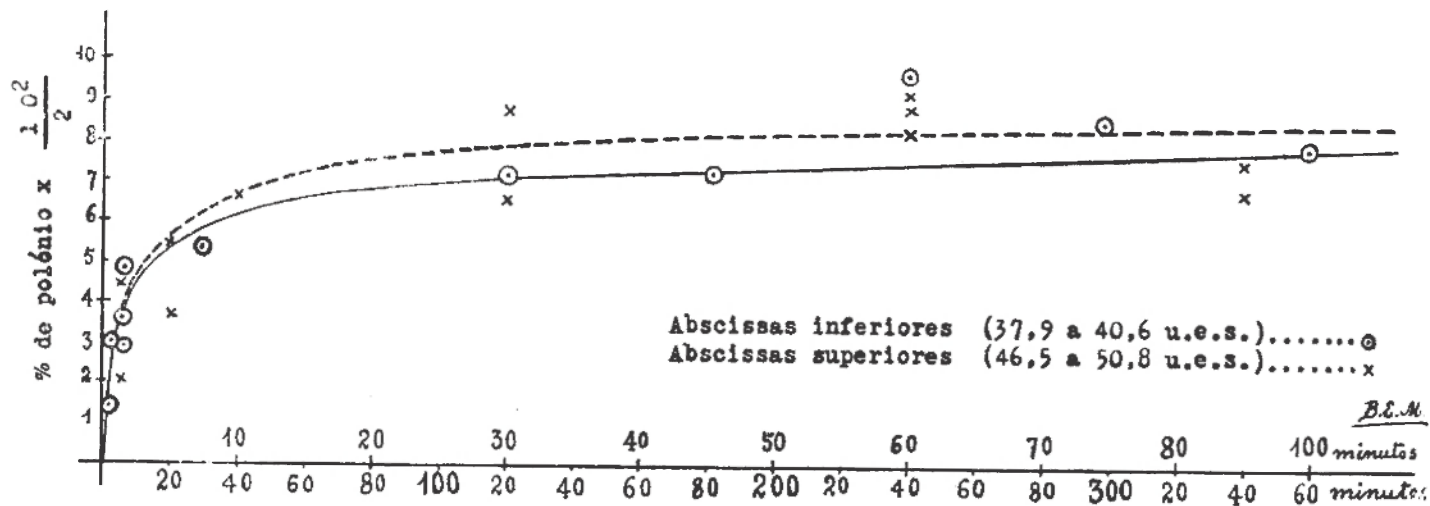


Fig. 1 Duração do contacto das soluções com a parafina.

Do exame da curva tira-se também que, ao fim de 15 minutos, está praticamente atingido o equilíbrio de adsorção; mas que, em seguida, vai a matéria radioactiva penetrando, lenta e continuamente na parafina. Para compensar as perdas assim produzidas na superfície-limite, novas porções de matéria radioactiva ali se fixam, restabelecendo, em cada momento o dito equilíbrio.

A distância percorrida, durante seis horas, pela matéria radioactiva, na parafina, é contudo muito pequena, visto o polónio continuar a ser revelado por medição directa das superfícies.

**13. Relação entre a quantidade de polónio fixado à parafina e a que fica nas soluções normais em ácido azótico.** — Para estabelecer as leis que traduzem esta dependência, efectuámos umas 60 experiências, procurando introduzir como variável única uma quantidade de polónio desde cerca de seis até umas 2.000 u. e. s., em cada solução.

Quando em abscissas figurem os logaritmos destas quantidades e em ordenadas as percentagens de radioelemento fixado, durante 15 minutos, a iguais áreas aparentes da parafina, os resultados deste nosso estudo conduziram a uma curva, com dois máximos muito acentuados (6) e decomponível em duas outras, semelhantes a curvas de probabilidade GAUSS. Um análogo aspecto gráfico foi encontrado por STARIK (13), ao representar a percentagem de polónio, que fica aderente ao vidro e ao pergaminho, em função do título em ácido, até à normalidade.

Adoptando outras unidades, marcámos em ordenadas as concentrações superficiais (gramas por unidade aparente de superfície) e, em abscissas, as concentrações de equilíbrio (§ 12) do radioelemento; então aparecem dois ramos de parábola, ambos de concavidade voltada para o eixo das abscissas, e que se encontram sob determinado ângulo.

Fazendo intervir não estas coordenadas, mas sim o logaritmo do número de átomos-grama, respectivamente por  $\text{cm}^2$  da superfície, e por grama da solução, os resultados das nossas experiências distribuem-se por duas rectas de diferente coeficiente angular (fig. 2).

Interessante nos parece comparar a descontinuidade, por este modo revelada, com as que, no domínio do macroscópico, tem recen-

temente sido achadas após alguns meticolosos trabalhos sobre adsorção.

Quando representaram a quantidade de substância adsorvida, em função da tensão de vapor, ALLMAND e sobretudo CHAPLIN e BURRAGE (14) obtiveram, para o tetracloreto de carbono e carvão, curvas de aspecto análogo ao das nossas, onde vários ramos se sucedem uns aos outros, ligando-se por pontos que formam vértices de ângulos mais ou menos salientes. O mesmo sucedeu a CHAMBERS

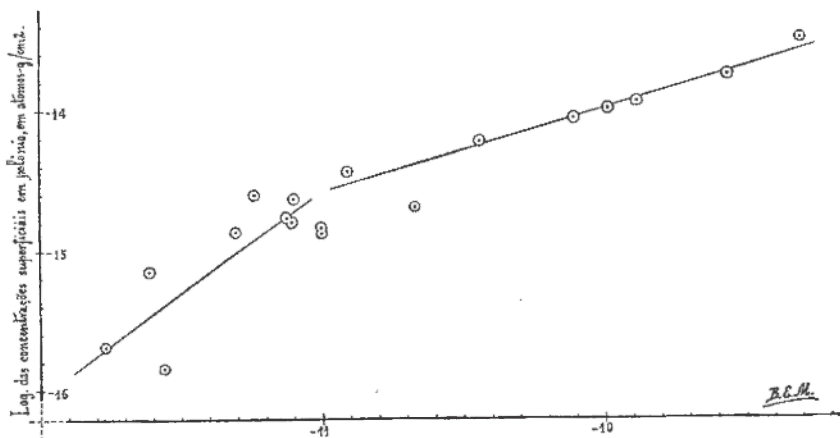


Fig. 2 Logaritmos das concentrações em polônio, em atomos-grama / grama da solução.

e KING (15) com idêntico sistema e também na adsorção de água pelo carvão ou pela sílica, e na do clorofórmio pelo óxido de crômio III.

BENTON e WHITE (16) notaram algumas descontinuidades na adsorção do hidrogénio e na de outros gases por diversos metais. BENGHAM e MOSELLAM (17) descobriram-nas ainda na fixação do tetracloreto de carbono às superfícies de mica.

Para explicar esses comportamentos, aqueles investigadores formularam hipóteses, primando a da heterogeneidade das superfícies, aliás nunca por eles directamente verificada.

Quanto ao que nos respeita, constatou-se devidamente essa heterogeneidade. Mas outro factor, de influência, decerto será o de existirem, nas soluções, partículas radioactivas de diversa natureza.

Ora, dentre os fenómenos adsortivos, não é fácil classificar aquele de que nos estamos ocupando, pois deve tratar-se em parte de uma fixação de iões ou de moléculas e, para certos valores de pH, também de uma fixação de micelas.

Este facto, aliado à referida irregularidade das superfícies de parafina, e ao imperfeito conhecimento das soluções ácidas de polónio, cria dificuldades para uma integral interpretação dos resultados. Acresce a circunstância de nada de exacto se saber acerca da adsorção de micelas por uma superfície; e, mesmo para outro género de partículas (moléculas e iões), a bibliografia não nos faculta leis válidas em todos os casos, e nem todas as leis apresentadas estão em rigor confirmadas.

Contudo, por via matemática, pudemos demonstrar (6) que, seja qual for o tipo de adsorção e o mecanismo pelo qual ela se produza, sempre se chega a expressões que, para quantidades infinitesimais de matéria, praticamente se confundem com a de FREUNDLICH. Na verdade, se  $x_1$  designar a concentração em moléculas radioactivas, na solução,  $x_2$  a das micelas, e  $\partial_1$  e  $\partial_2$  as concentrações superficiais, em átomos-grama de polónio por  $\text{cm}^2$ , nessas referidas espécies de partículas, lógico será aceitar que:

$$\partial = \partial_1 + \partial_2 = K_1 x_1^{p_1} + K_2 x_2^{p_2}$$

tendo  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $p_1$  e  $p_2$  valores constantes.

Não obstante, alguns investigadores, entre eles GUSTAFER (18), afirmam que somente depois de saturada uma das espécies de zonas adsortivas, terá início a acção das que pertençam a outro grupo.

Por conseguinte, os nossos resultados (fig. 2 e parágrafos anteriores) revelam a existência, nas soluções de polónio, normais em ácido, de duas espécies de partículas, que são fixadas pela parafina.

Subsídios complementares servem-nos o apoio preciso para desvendarmos qual deva ser a natureza dessas partículas. Por trabalhos precedentes (19) aceitou-se que, em ácido clorídrico de N a 3 N, o polónio se encontra dissolvido na forma de cloreto de polónio,  $\text{Cl}_4\text{Po}$ , e também na de cloreto de polonilo,  $\text{Cl}_2(\text{PoO})$ , resultante de uma hidrólise, sem precipitação, do tetracloreto. Mas se a acidez diminui, a hidrólise acentua-se, aparecendo sais mais básicos, insolúveis, que

apresentam um comportamento coloidal. Em ácido azótico normal, o polónio dá igualmente compostos solúveis, decerto o azotato de polónio  $(\text{NO}_3)_4\text{Po}$  e talvez o azotato de polonilo  $(\text{NO}_3)_2(\text{PoO})$ .

Ora nós reconhecemos que, neste meio, o dito radioelemento ainda contribui para a formação de micelas. Como o processo que nos revelou este facto é de uma extrema sensibilidade, somos levados a pensar que, nas ditas soluções, também há uma diminuta percentagem de compostos, cujas moléculas possuem tendência para se fixarem à matéria sólida, e portanto para se reunirem em agregados micelares. Tais compostos são decerto sais básicos, o hidroxazotato de polonilo ou o próprio azotato de polonilo, caso ele seja menos solúvel do que o sal correspondente do ácido clorídrico. De acordo com a lei da acção da massa, a concentração nestes compostos irá aumentando, nas soluções, à medida que se faça aumentar a quantidade de polónio que nelas se introduza.

É impossível distinguir entre os agregados de micelas e aqueles que se tenham produzido por fixação individual de moléculas, ou de iões; também não se conhece meio algum para reconhecer numa superfície, como a da parafina, as regiões de diferente selectividade adsortiva. Todavia, é incontestável que sobre as superfícies deste produto, activadas como foi dito, há agregados de diferente ordem de grandeza e que, numa ou em outra preparação, se encontram por vezes alguns, cujas imagens parecem representar duas micelas que tivessem sido fixadas no momento da sua coalescência numa partícula de maior complexidade (figs. 1 e 2 da estampa II).

Contudo, para soluções da mesma idade e composição, predominam imagens de uma ou de duas ordens de grandeza. Se uma das espécies de imagens em preponderância, ou mesmo uma fracção delas, corresponder às micelas, dar-se-á uma relação de proporcionalidade, embora grosseira, entre o número de micelas fixadas e a radioactividade de que são causadores os átomos de polónio que nelas entram. Este facto justificará que a lei de FREUNDLICH traduza os resultados dos dois géneros de adsorção que se dá com as soluções de polónio em ácido azótico, normal, e a parafina.



14. Polónio aderente à parafina, em função do que fica nas soluções pentanormais de ácido azótico. — Apesar de muitos factos em abono da interpretação que fizemos, pareceu-nos de bom critério contraporá-la. Não sendo, porém, fácil obter confirmações experimentais directas, e inconfundíveis, tentamos reunir mais alguns subsídios. Pensamos que impedindo a hidrólise do azotato de polónio os conseguiríamos alcançar.

Com efeito, se a adsorção micelar tiver provocado a activação da parafina, aumentando o título em ácido deverão encontrar-se curvas

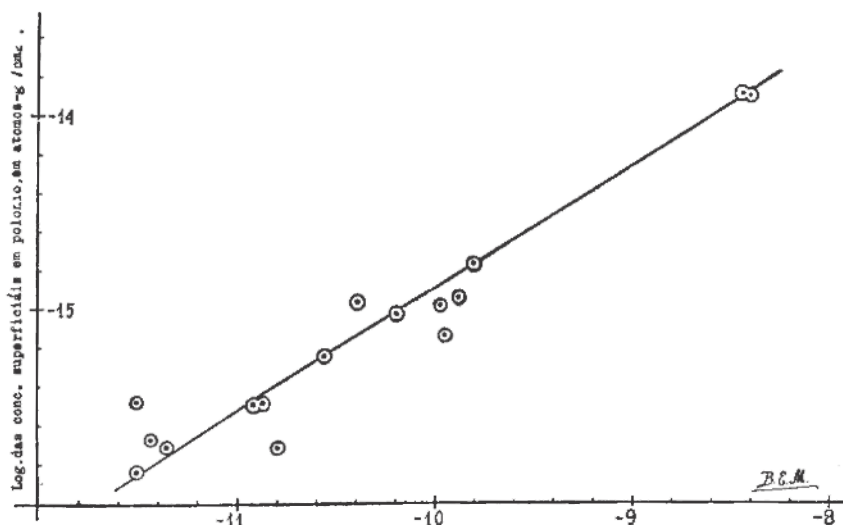


Fig. 3 — Logaritmos das concentrações em polonio, em atomos-grama / grama de solução

de aspecto diferente quando, para cada título, se represente a quantidade de polónio fixado em função do que se encontra em solução.

Escolhemos a pentanormalidade do ácido e reconhecemos que só uma diminuta percentagem de polónio se fixa à parafina, não obstante havermos chegado a empregar até cerca de 14.500 u. e. s. desse radioelemento por cada experiência. Além disso, as representações gráficas dos resultados (fig. 3) não manifestam qualquer descontinuidade.

A diferença de aspecto das figuras 2 e 3 não deriva da parafina, porque em todo o trabalho se usou substância do mesmo bloco; a diferença prova que, nas soluções 5 N, já não existem partículas

com acentuada tendência para aderirem a qualquer superfície sólida e para constituírem micelas.

A pequeníssima porção de polónio fixado à parafina, após contacto de 15 minutos com as soluções ( $1,5 \times 10^{-14}$  a  $6,8 \times 10^{-12}$  gramas por  $\text{cm}^2$ , para soluções contendo de  $5,6 \times 10^{-10}$  a  $7,8 \times 10^{-7}$  gramas de polónio, por grama), poderá corresponder à diminuta capacidade de fixação dos iões  $\text{Po}^{++++}$ , se estes ainda a possuírem num meio já tão fortemente ácido. Mais verosímil é que, num tal meio, sejam adsorvidos iões  $[(\text{NO}_3)_6\text{Po}]^{--}$ , formados à custa dos primeiros e que, na solução, devem encontrar-se em equilíbrio com eles. Sabe-se que, sendo grande a concentração em ácidos, ou até mesmo nos seus aniões (adição de sais), os iões  $\text{Po}^{++++}$  combinam-se com eles, dando iões complexos de índice de coordenação 6 (20).

Provado está pois que uma parte da radioactivação da parafina, pelas soluções de polónio em ácido azótico normal, provém da fixação de micelas.

### SÚMULA E CONCLUSÕES

Reconhecemos que as soluções ácidas de polónio radiactivam as superfícies de parafina, e determinámos as causas dessa propriedade, que pode ser aproveitada como base dum «novo método» para saber-se em que estado de dispersão se encontra a matéria radioactiva nas soluções. Também indicamos os compostos que motivam o comportamento coloidal do polónio em ácido azótico normal. O método fotográfico facilitou muito a interpretação dos resultados.

Além disso indicámos as leis que devem regular a fixação do polónio as superfícies sólidas.

Chegamos às seguintes conclusões:

1 — A radioactivação das superfícies é um fenómeno adsortivo, mesmo no caso em que o radioelemento se encontre no estado coloidal;

2 — O modo de distribuição da matéria radioactiva, em superfícies molháveis, elucida-nos sobre o estado de dispersão em que ela se encontra na fase líquida, que esteve em contacto com essas superfícies;

3 — A simples observação de imagens fotográficas obtidas com superfícies molháveis, como as da parafina, não nos faculta uma tal vantagem, pois a deposição individual de moléculas ou de iões, lado a lado, em certas áreas, oferece aspecto semelhante ao da fixação adsortiva de micelas. Porém, determinando as quantidades de matéria radioactiva que as superfícies retiram de soluções com diferente teor em radioelemento, não só é possível essa apreciação, mas até encontrar as condições exactas de meio em que, das soluções desapparecem as substâncias da categoria dos compostos insolúveis;

É manifesto o alcance destes factos, principalmente para o estudo das propriedades dos radioelementos sem isótopos estáveis. Basta lembrar que nem a ultramicroscopia tem revelado a existência de micelas poloníferas em soluções onde tudo indica existirem tais partículas;

4 — Verificámos que, em ácido azótico normal, a hidrólise do azotato de polonilo dá compostos da categoria dos insolúveis, decerto hidroxazotatos de polonilo, a não ser que o próprio azotato de polonilo seja menos solúvel do que se tem julgado. Dada a tendência que têm as moléculas de tais compostos a tomar o estado sólido, uma parte delas aglomera-se em micelas, cuja massa é, no entanto, inferior àquela que bastaria para estas partículas serem reveladas pelos métodos de pesquisa até agora usados. O «método da activação das superfícies sólidas» mostra-se, para esse objectivo, especialmente sensível;

5 — A activação das superfícies sólidas, por soluções azóticas de polónio, obedece à lei de FREUNDLICH, qualquer que seja o género de adsorção que se produza. Este facto tem o incontestável alcance de provar que esta lei é válida no domínio de quantidades imponderáveis de matéria, até concentrações superficiais do adsorvido de cerca de  $10^{-16}$  moles/cm<sup>2</sup>, pelo menos;

6 — A uma rápida distribuição de polónio, na superfície da parafina, segue-se uma outra em volume. Dá-se contudo mui lentamente a difusão das partículas radioactivas nessa matéria sólida.

## BIBLIOGRAFIA

- ( 1 ) P. LANGEVIN: Journ. Phys. et Radim, 5 (1934), 57.
- ( 2 ) C. CHAMIÉ: Journ. Phys. et Radium, 7 (1946), 345.
- ( 3 ) C. CHAMIÉ: C. R. de l'Ac. Sc., Paris, 208 (1939), 1300.
- ( 4 ) C. CHAMIÉ et B. E. MARQUES: C. R. de l'Ac. Sc., Paris, 209 (1939) 877.
- ( 5 ) GAUBERT: Recherches sur le facies des cristaux, Paris, 1911; C. R. de l'Ac. Sc., Paris, 132 (1906), 936; 147 (198), 632; 180 (1925), 378.  
SAYLOR: 5.<sup>th</sup> Colloid Symposium Monograph (1927), 49.  
FRANCE: Journ. Amer. Ceram. Soc., 10 (1927), 579 e 871; 11 (1928), 31;  
7.<sup>th</sup> Symposium Monograph (1930), 59.  
BUCKLEY: Z. Krist., 75 (1930), 15; 80 (1931), 238; 81 (1932), 157;  
82 (1932), 31; 85 (1933), 58; 88 (1934), 248 e 381; 91 (1935), 375.  
ROYER: C. R. de l'Ac. Sc., Paris, 198 (1934), 185, 585 e 1868.
- ( 6 ) B. EDMÉE MARQUES: Dissert. de Concurso para professor Agregado da Fac. de Ciências de Lisboa, 1948.
- ( 7 ) OTTO HAHN: Applied Radiochemistry, Nova York, 1936; HAHN et WERNER: Die Naturwiss, 17 (1929), 961; WERNER: Z. Phys. Chem., A-156 (1931), 89; A. KORVEZES: J. Chimie Phys., 30 (1933), 130; etc.
- ( 8 ) O. WERNER: Z. physik. Chem., A-156 (1931), 89; OTTO HAHN: loc. cit.
- ( 9 ) LANGMUIR: Journ. Amer. Chem. Soc., 30 (1916), 2221; 39 (1917), 1883; 40 (1918), 1361; The Phys. Rev., 8 (1916), 149.
- (10) J. PERRIN: Journ. Chim. Phys., 20 (1923), 508.
- (11) EUCKEN: Ber., 16 (1914), 345.
- (12) POLÁNYI: Ber., 16 (1914), 1012; 18 (1916), 55; Zeit. Elektrochem., 26 (1920), 370.

- (13) J. E. STARIK: Z, Phys. Chem., A-157 (1931), 269; Trav. Inst. Rad. Lenín, 1 (1930), 29-74; 2 (1933), 91-103.
- (14) CHAPLIN e BURRAGE: Proc. Roy. Soc., A-129 (1930), 335 e 252; 130 (1930), 210 e 610; 134 (1931), 554; Journ. Phys. Chem., 34 (1930), 2202; 35 (1931), 1692; 36 (1932), 2272; Trans. Faraday Soc., 28 (1932), 218.
- (15) CHAMBERS e KING: Journ. Chem. Soc. (1940), 156.
- (16) BENTON e WHITE: Journ. Amer. Chem. Soc. (1930), 2330; (1931), 2807 e 3301; Trans. Far. Soc., 28 (1932), 213.
- (17) BENGHAM e MOSALLAM: Journ. Chem. Soc., 149 (1935), 247.
- (18) GUSTAV: Kolloidchem., Beih., 15 (1922), 185.
- (19) HEVESY: Phil. Mag., 27 (1914), 599; Phys. Zeit., 14 (1913), 55.  
F. JOLIO: Tese de doutoramento, Paris, 1930.  
C. CHAMIE e M. GUILLOT: C. R. de l'Ac. Sc., Paris, 190 (1930), 1187.  
M. GUILLOT: Journ. Chim. Phys., 28 (1931), 14.
- (20) PANETH e BENJAMIN: Z. f. Elektrochem., 31 (1926), 575.  
M. GUILLOT: loc. cit.  
M. HAISSINSKY: C. R. de l'Ac. Sc., Paris, 195 (1931), 117.  
B. EDMÉE MARQUES: Com. do quarto Congresso da As. Port. para o Prog. das Ciências, IV (1945), 137.