



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



I Anno - n.º 2

1950



REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA

Orgão da SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

Fundada em 1905 pelos Professores: A. J. Ferrelra da Silva, Alberto de Agular
e José Perelra Salgado

SÉRIE IV — ANO I — ABRIL A JUNHO — 1950 — N.º 2

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

SUMÁRIO

A CIÊNCIA E A SOCIEDADE: PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS — E. F. CALDIN.

UM PROCESSO DE CÁLCULO DE CO₂ LIVRE NAS ÁGUAS — PROF. A. HERCULANO DE CARVALHO.

NOVOS DADOS SOBRE O COMPORTAMENTO DO POLÓNIO EM MEIO ÁCIDO — BRANCA EDMÉE MARQUES (DE SOUSA TORRES), DR. SC.

THEORIE MODERNE DE LA VALENCE (conferência) par MADELEINE CORDIER.

INFORMAÇÕES:

Revista das Revistas.

Biblioteca.

Comissão Técnica dos Métodos Químico-Analíticos.

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

LABORATÓRIO FERREIRA DA SILVA — FACULDADE DE CIÊNCIAS

PORTO



REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA

IV SÉRIE — I ANO — 1950
(VOL. XXXIII DA COLEÇÃO)

A ciência e a sociedade: Princípios fundamentais

FOR

E. F. Caldin

A exemplo de FERREIRA DA SILVA, que no terceiro ano desta Revista publicou «no lugar de honra» do primeiro número de 1907, dirigindo-o ao nosso País, o artigo de CARRACIDO de que falamos no Editorial, a pág. 2 do número anterior, vamos transcrever do Endeavour, de Abril de 1946, um artigo do professor de química-física da Universidade de Leeds, E. F. CALDIN, com o título acima e que, embora dedicado aos ingleses, não tem menos oportunidade entre nós, não tanto porque aqui se verifique «a confusão habitual entre a ciência e as suas aplicações», mas, sobretudo, porque, dos três domínios da actividade científica de que fala o autor, 1) ciência pura, 2) ciência aplicada e 3) tecnologia, o primeiro, ciência pura, e, portanto, investigação científica fundamental, é praticamente ignorado, porque é obstinadamente alheado da experiência. E, quando se fala de investigação científica, encaram-se apenas os outros dois domínios: o da ciência aplicada e, sobretudo, o da tecnologia.

E, todavia, é apenas à ciência pura e à investigação científica fundamental, desinteressada, que se referia CARRACIDO, no seu artigo de 1906, GILBERT na sua célebre frase citada a pág. 11, FERREIRA DA SILVA, na Oração Inaugural da Universidade do Porto em 1911, ÁLVARO BASTO no discurso de homenagem a FERREIRA DA SILVA em 1922, os Catedráticos de Química e Física de Lisboa nas suas

representações em 1934 e 1939 e, provavelmente também, o Sr. Prof. A. CÂMARA na sua comunicação à Academia de Ciências em 1947, ao poder afirmar, «sem a mais leve sombra de exagero, que estamos pior do que qualquer outro país europeu». A experiência é a única lâmpada que pode conduzir e iluminar a ciência pura, tanto como a ciência aplicada.

É para esclarecer o sentido das expressões «ciência pura» e «investigação científica desinteressada» ou «fundamental» que reproduzimos o belo artigo de CALDIN, com as palavras de apresentação redactorial e alguns sublinhados de nossa conta, que é preciso gritar mais alto, na esperança de criar um ambiente de aceitação onde essa ciência e essa investigação possam desenvolver-se e frutificar, saciando a curiosidade faminta dos seus leais cultores, inspirando, como novo ponto de honra, a confiança ardente da mocidade e temperando, na água lustral de novos descobrimentos, o velho sangue português.

Da Redacção do Endeavour: «Quase toda a literatura recente sobre o papel social da ciência é desprovida de valor em razão do preconceito político dos autores. M. CALDIN soube, neste artigo, evitar este escolho sem todavia pôr de lado os problemas fundamentais. Ele sustenta a tese sólida, mas tantas vezes passada em silêncio, segundo a qual a ciência é uma fonte de verdade tanto como um meio de melhorar as nossas condições da existência. Todos os homens de ciência encontrarão aqui matéria para profunda reflexão».

Do Prof. E. F. CALDIN: «No momento em que a Grã-Bretanha estabelece os seus programas para um vasto desenvolvimento da pesquisa científica, parece particularmente importante definir exactamente os valores fundamentais da ciência a fim de atrair o pessoal desejado e de manter a sua confiança favorável. O ponto de partida é reconhecer-lhe os dois aspectos: a) é uma fonte de conhecimentos e b) a sua aplicação permite modificar as condições materiais da existência. A ciência deve o seu actual prestígio aos resultados obtidos neste último papel; mas para que ela possa progredir, é sobre o primeiro que é preciso insistir. É a importância da ciência como fonte de verdade que é necessário discutir.

A confusão habitual entre a ciência e as suas aplicações, isto é, entre o conhecimento da natureza e a acção sobre a natureza para

fins utilitários, torna esta discussão irritante. Mas esta confusão não é sem desculpa: na nossa organização económica industrial e mais ainda na mobilização dos cientistas em tempo de guerra, uma proporção importante dos jovens que deixam a Universidade com uma formação científica deve utilizar os seus conhecimentos teóricos para actuar sobre a matéria com um fim técnico utilitário. Ora este é um dos casos em que uma falta mínima nas permissas conduz a um erro grosseiro nas conclusões: não fazer desde o princípio as distinções necessárias conduz a uma falsa concepção do papel da ciência na sociedade. A maior parte dos autores que tratam deste assunto pensam no papel da tecnologia, e não consideram a ciência senão nas suas relações com a tecnologia. Parece-nos pois indispensável formular as bases racionais de certas distinções necessárias.

Pode-se distinguir três domínios em que um homem com uma formação científica pode exercer a sua actividade: 1) a ciência pura, 2) a ciência aplicada e 3) a tecnologia. A «ciência pura» é o estudo da natureza para benefício exclusivamente intelectual fora de toda a aplicação material. O seu método é baseado sobre a observação e a experiência, cujos resultados são interpretados sob a forma de hipóteses que, bem que provisórias, permitem melhor compreensão dos fenómenos naturais. A «ciência aplicada» utiliza o mesmo método e chega a resultados semelhantes; mas procura o conhecimento sobretudo com fins de aplicações práticas. As semelhanças entre a ciência pura e a ciência aplicada são numerosas: ambas trabalham sobre os mesmos assuntos, empregam os mesmos métodos, e emitem hipóteses semelhantes. Nem a formação ou a competência dos investigadores, nem a organização dos seus trabalhos, nem o seu método, que é sempre o método científico próprio das ciências naturais, nem os resultados dos trabalhos, que são sempre no fim de contas um melhor conhecimento da natureza, nos dão pois um critério de distinção entre a ciência pura e a ciência aplicada. E entretanto as vistas gerais dos representantes da ciência pura e dos da ciência aplicada diferem muito sensivelmente, e a razão encontra-se na diferença dos fins que se propõem nos seus trabalhos. O fim da ciência pura é o benefício intelectual que fornece à humanidade o conhecimento do mundo e é o progresso para a verdade e o valor moral possível para os homens que se consagram ao

estudo científico da natureza. O fim da ciência aplicada é o domínio da natureza para aumentar o bem-estar material da humanidade. A distinção entre estes fins corresponde à que existe entre as faculdades especulativas e as faculdades práticas do espírito humano.

Longe de ser gratuita, esta distinção entre os fins prosseguidos corresponde a uma diferença profunda entre as vistas gerais dos homens de ciência em questão, a uma orientação diferente na escolha dos assuntos de investigação, a uma apreciação diferente dos pontos importantes e, enfim, a diferenças de opinião sobre a direcção que deve tomar a investigação fundamental, decidindo se esta deve procurar o desenvolvimento lógico dos conhecimentos já adquiridos, ou pelo contrário, estudar questões de importância técnica provável. E também nos seus fins que diferem a ciência e a tecnologia; a tecnologia aplica os conhecimentos adquiridos pela ciência pura e a ciência aplicada na elaboração e na prática de técnicas de controle do mundo material; e enquanto a investigação científica se consagra ao progresso e à organização dos conhecimentos adquiridos, a investigação tecnológica visa a aplicação destes conhecimentos a fins não científicos.

Muita gente e mesmo homens de ciências têm dificuldade em descobrir as bases da diferença entre a tecnologia e as ciências pura e aplicada. Estudando o mundo com as mesmas armas intelectuais, utilizando na investigação métodos experimentais e partilhando o mesmo vocabulário, têm evidentemente grandes afinidades. A tecnologia depende da ciência pelos conhecimentos que aplica, e fornece-lhe por vezes matéria para progressos sob a forma de novas observações ou pondo-lhe novos problemas. Seria impossível actualmente separar da tecnologia o próprio estudo da ciência, que depende intimamente daquela, tanto pelas suas matérias-primas como pelos seus aparelhos. E entretanto, se as palavras « distinção racional » têm um sentido, é impossível não as diferenciar. Aqui ainda a primeira diferença é a dos fins; as qualificações discutidas acima para a ciência aplicada são válidas para a tecnologia, mas as diferenças de ponto de vista geral e de organização do trabalho são ainda mais notáveis; à tecnologia, por exemplo, impõe-se o problema de que ela deve fornecer a solução, enquanto em ciência pura é essencial que a investigação seja livre. A segunda diferença

é uma diferença de método: o da pesquisa tecnológica moderna consiste em aplicar resultados científicos conhecidos e, se estes são incompletos, em fazer algumas experiências suplementares ad hoc. Se a questão é relativamente simples e os nossos conhecimentos suficientemente avançados, é necessário apenas verificar um resultado já previsto sobre a base desses conhecimentos. Mas sucede muitas vezes que vários factores desconhecidos entram em jogo, que os dados científicos não existem num gama suficiente ou que vários fenómenos, desenrolando-se simultaneamente, reagem entre si: o tecnólogo então deve experimentar vários processos antes de terminar no resultado procurado.

Estas pesquisas experimentais apresentam várias analogias importantes com as experiências científicas. Examinam-se aí factores variáveis cuja correlação se estuda. Mas este método no seu conjunto difere profundamente do método científico. A experiência científica, que tem por fim uma compreensão melhor do sistema estudado, é intimamente ligada a outro aspecto do método científico, que consiste em enunciar hipóteses explicativas; uma experiência que não faz compreender melhor um fenómeno é um malogro e as experiências são destinadas geralmente a verificar uma dada hipótese. A tecnologia experimental, pelo contrário, excepto na medida em que os resultados científicos já conhecidos são utilizados, procede por apalpadelas e não leva a uma compreensão melhor da natureza. A tecnologia contenta-se geralmente com classificar as suas observações sob uma forma cómoda que permita chegar a certos fins práticos e não procura compreender as suas relações. A tecnologia supõe o conhecimento científico mas normalmente não contribui para ele: colecções de dados mesmo numerosos e precisos não constituem um conhecimento científico, bem que possam fornecer-lhe a matéria. Encontra-se enfim uma terceira diferença no número mais restrito de assuntos que interessam à tecnologia: muitos fenómenos de interesse científico poderoso, tais como os eclipses, são-lhe inúteis e ela ignora-os.

Dadas estas diferenças de fim, de métodos e de assuntos, não parece possível sustentar, como alguns querem, que a ciência e tecnologia são indivisíveis e não diferenciáveis. A literatura recente sobre o lugar da ciência na sociedade moderna refere-se sobretudo

à tecnologia e considera a ciência unicamente como uma base essencial desta. *Ninguém negará que a tecnologia seja de importância vital para a Grã-Bretanha, mas o seu lugar na sociedade moderna é um problema de ordem completamente diferente do lugar da ciência. Além disso, se os homens de ciência são especialmente qualificados para tratar o segundo, não têm mais títulos que o resto dos seus concidadãos para tratar o primeiro. É do segundo problema que nos vamos ocupar presentemente.*

O problema importante para os homens de ciência e aqueles que têm alguns conhecimentos científicos é o da influência da ciência sobre o seu pensamento e a sua vida prática e por aí sobre os seus concidadãos. *Porque a parte da nossa vida que reservamos à ciência influi no resto; o seu trabalho científico fará do homem de ciência um homem melhor ou pior e a sua influência nos seus contemporâneos será paralelamente útil ou nociva. É pois importante compreender como a ciência deve integrar-se na vida do homem de ciência e qual é a consequência disso em face da sua influência social.*

Esta integração é baseada sobre o facto de que a actividade científica é um aspecto da actividade racional, ou a adaptação a uma certa proporção dos princípios comuns a toda a vida racional. O desenvolvimento normal desta actividade deve reforçar as qualidades que tornam a vida racional possível em todos os domínios. A actividade científica é essencialmente um tipo de actividade submetido às leis da razão pura. Primeiramente, baseia-se no testemunho dos nossos sentidos: não um testemunho ao acaso, ou em segunda mão, mas o que obtém, por observações pacientes e pesquisas inteligentes, um espírito ávido de novos conhecimentos, mas habituado a verificações minuciosas. Em segundo lugar, ela pede que estas observações sejam interpretadas pela nossa razão que classifica os dados sensoriais: isto, por seu turno, exige uma lógica rigorosa, uma imaginação disciplinada, faculdades de intuição, de análise e de síntese: devemos aprender pela experiência em lugar de inventar explicações animistas, e interpretar razoavelmente esta experiência em lugar de nos contentarmos com registá-la ou aplicá-la. Em terceiro lugar, ela é caracterizada pela passagem contínua da experiência à teoria e da teoria à experiência; as experiências

*sugere*m hipóteses que por si mesmo devem ser verificadas por novas experiências. A vida científica demanda uma unidade de acção e de pensamento. Em quarto lugar, é uma tradição viva e não um conjunto de regras imutáveis, nem uma reunião informe de factos de autenticidade variável desprovidos de critério permitindo apreciar os progressos realizados; o espírito científico não tolera nem uma imobilidade estéril, nem a instabilidade; as proposições científicas devem ser revistas periodicamente e constantemente postas em dia. Em quinto lugar, a actividade científica exige por consequência a liberdade: liberdade de pensamento e de discussão, de publicação e de pesquisa. Em sexto lugar, o trabalho científico tem um carácter social tanto como pessoal. O homem de ciência deve aceitar um grande número de factos estabelecidos pelos seus predecessores e seus colegas, e é raro que um domínio importante da ciência fique muito tempo um monopólio dum só investigador. Por consequência a prática da ciência exige ao mesmo tempo uma perfeita honestidade intelectual e o respeito dos seus colegas, a aceitação das opiniões dos outros e a vontade de completar a sua, e a medida tanto na exposição das suas próprias teorias como na crítica das dos outros. A attitude mental ideal é aquela em que a aprovação e a crítica se equilibram.

Estes seis princípios gerais governam os outros domínios intellectuais e mesmo toda a actividade racionalmente dirigida, quer se trate da pesquisa filosófica, quer do trabalho do camponês. Cada um reconhecerá aí os princípios em honra na sua especialidade. Mas nas ciências naturais nós utilizamos uma certa versão destes princípios, uma certa forma do método racional. Os historiadores, os filósofos, utilizam outro; e os artistas, os homens de negócios e as donas de casa têm também o seu método racional adaptado ao seu trabalho. O método das ciências naturais não é o único meio racional de chegar à verdade, mas é um aspecto dum método racional adaptado a um certo conjunto de verdades. Sublinhar este ponto permite revelar e corrigir um erro comum. Muitos pensam sem-razão que os métodos das ciências naturais são os únicos que levam à verdade absoluta em todos os domínios; que só é verdade o que pode ser provado pela ciência e que as proposições metafísicas, por exemplo, são sem significação ou pelo menos indemonstráveis.

O erro aqui é tomar a parte pelo todo e o método científico pelo único método racional. A verdade todavia é que a actividade científica é inseparável das outras actividades racionais, e que ela é não somente um aspecto mas também um resumo delas. Estudando a ciência e familiarizando-se com esta forma de actividade racional chega-se a compreender a actividade racional em geral: realizam-se os princípios gerais de todo o processo racional pela aplicação duma das suas formas. Deveria pois ser fácil adaptá-los a outros estudos ou à vida em geral. A ciência é, numa palavra, uma escola da vida racional.

Abramos aqui um parêntese para insistir sobre a necessidade de definir claramente na vida científica e intelectual contemporânea as analogias e diferenças entre os métodos da ciência, da filosofia, da história, da literatura, etc. E tempo de pôr em dia o estudo comparativo dos métodos racionais. Seria preciso proceder a um estudo destinado a mostrar exactamente que os métodos destas diversas disciplinas são todos aspectos do mesmo método geral em que a razão se baseia nos resultados da experiência, eles apresentam entretanto diferenças legítimas. Esta obra construtiva reduziria a perturbação intelectual moderna, que provém da ausência de síntese. Sem esta, tende-se a elevar a sistemas gerais os aspectos particulares — por exemplo a encontrar no estudo do elemento económico uma base suficiente para a interpretação da história — ou a contentarmo-nos com vistas superficiais sobre o problema das relações entre diferentes disciplinas — por exemplo distinguindo a ciência da filosofia na base duma distinção excessivamente fácil entre objectivo e subjectivo, ou realista e idealista. Evitar-se-ia esta confusão considerando que, em consequência do seu próprio método, a ciência limita-se a estudar um domínio limitado dum ponto de vista particular e não é qualificada para resolver os problemas de ética ou a questão do livre arbítrio; estes pertencem à filosofia cujo domínio é mais largo, o ponto de vista mais geral e os métodos diferentes. Numa palavra, a vida científica é um aspecto, não a totalidade, da nossa vida racional.

Estes dados esclarecem o problema do papel social da ciência. Dois métodos distintos bem que inseparáveis se oferecem aos homens de ciência para satisfazer os seus deveres em face dos seus conci-

dados. A utilização da ciência para melhorar o nosso nível de vida constitui o primeiro destes deveres. Mas a ciência é tantas vezes e tão facilmente aplicada a fins nocivos que esta justificação da sua existência é completamente inadequada. A ciência é uma força social não porque é útil, mas porque leva à verdade. Aqueles cujo trabalho é essencialmente científico, quer se trate de ensino, quer de pesquisa, podem desempenhar um papel social importante votando-se à protecção, ao progresso e à difusão da ciência. Se se pode fazer da ciência uma escola de vida racional, porque ela é o modelo dos métodos racionais, ela deverá necessariamente contribuir para o progresso intelectual e moral daqueles que seguirem os seus métodos.

Observando o desenvolvimento intelectual resultante do ensino científico universitário bem conduzido, admitir-se-á que o professor de ciência contribui numa larga medida para a formação geral dos jovens. Toda a sociedade aproveita com estes progressos individuais, visto a sua vitalidade depender do entusiasmo intelectual e moral de cada um. Por outra parte, quem negará que os nossos valores fundamentais, e sobretudo o respeito da verdade e da dignidade da pessoa humana, têm grandemente necessidade de serem reafirmadas? Ora, a ciência pode ser um dos seus mais sólidos sustentáculos porque tem sobre a história, a filosofia ou a literatura a vantagem de que, enquanto ela for viva, não pode ser de modo algum irracional. A falsa ciência é facilmente desmascarada por experiência fácil de reproduzir, como pelos resultados negativos dos ensaios de aplicação. Não se pode forçar a natureza; a nossa vontade nem a nossa imaginação têm influência sobre ela. Muitas outras disciplinas podem pelo contrário ser viciadas por erros mais dificilmente elimináveis e podem arruinar o trabalho de escolas inteiras ou de gerações de eruditos. Em todo o caso o prestígio de que actualmente goza a ciência aos olhos da multidão impõe aos homens de ciência o dever de conservar a atitude racional em face de todos os problemas científicos ou outros.

Examinemos como estas ideias se aplicam aos projectos de desenvolvimento da ciência. Um programa de ciência pura é essencialmente diferente dum programa de aplicação da ciência. As pesquisas de tecnologia e em certa medida de ciência aplicada são

destinadas à solução de problemas postos por uma autoridade independente — problemas de saúde pública ou de defesa nacional por exemplo. Mas o fim da ciência pura sendo a aquisição dos conhecimentos, e não a sua utilização, ela deve seguir a sua lógica interior e não ser submetida a nenhuma autoridade estranha; toda a tentativa de constrangimento será fatal à qualidade do trabalho. O papel das autoridades é fornecer facilidades, não dar ordens. Isto aplica-se mesmo aos programas estabelecidos pelas próprias autoridades científicas: projectos comportando uma repartição precisa de trabalho e suprimindo toda a sobreposição não correspondem ao espírito da ciência».

Endeavour de Abril de 1946.

Um processo de cálculo de CO₂ livre nas águas

PELO

Prof. A. Herculano de Carvalho

I

INTRODUÇÃO

Em nota apresentada ao 2.º Congresso de Engenharia (1), referimo-nos a um processo de cálculo de CO₂ livre nas águas que tem sobre outros processos até hoje propostos a vantagem de mais solidamente se alicerçar na actual teoria das soluções. Os seus fundamentos e modo de aplicação foram expostos por Mc KINNEY (2), tendo especialmente em vista o caso das águas das caldeiras. Mas com idêntica base e aproveitando a tabela, calculada pelo A., que acompanha o artigo original, é possível adaptar o cálculo à solução do problema que agora nos ocupa. As modificações que introduzimos em nada alteram a essência do processo.

Recentemente propusemo-nos comparar os resultados assim obtidos com os da titulação neutrimétrica directa de CO₂, aproveitando o ensejo para elucidar algumas dificuldades de ordem prática ou teórica inerentes às determinações que têm de fazer-se.

Fundamentos e modo de aplicação do cálculo. — Para o nosso caso (águas de pH < 8,4), supomos conhecidas as seguintes características da água: pH, alcalinidade, composição iónica geral (1),

(1) Sem erro apreciável para o fim em vista, o teor de Na⁺ pode determinar-se simplesmente por diferença entre a soma de mvalés dos aniões (Cl⁻, SO₄⁼, CO₃H⁻, NO₃⁻) e a dos catiões (Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Fe⁺⁺) doseados.

que são hoje determinadas obrigatoriamente em quase todos os casos (estudo de agressividade, comportamento nas caldeiras, etc.).

A alcalinidade dá-nos com suficiente rigor a concentração em CO_3H^- .

Ora os valores das actividades relativas, por exemplo:

$$\frac{(\text{CO}_3\text{H}_2)}{(\text{CO}_3\text{H}_2) + (\text{CO}_3\text{H}^-) + (\text{CO}_3^{=})}$$

onde (x) é a actividade de x (= concentração \times coef. de actividade = $f_x \cdot [x]$) podem obter-se em função de pH a partir das duas equações:

$$K_1 = \frac{(\text{CO}_3\text{H}^-) \cdot (\text{H}^+)}{(\text{CO}_3\text{H}_2)}$$

$$K_2 = \frac{(\text{CO}_3^{=}) \cdot (\text{H}^+)}{(\text{CO}_3\text{H}^-)}$$

onde K_1 e K_2 são as constantes de dissociações «verdadeiras» do ácido, di-ácido, CO_3H_2 , cujos valores são conhecidos. As funções resultantes são trabalhosas de calcular mas, como se disse acima, Mc KINNEY dá-nos os valores, em tabelas, para $\Delta\text{pH} = 0,1$.

Podemos admitir que $(\text{CO}_3\text{H}_2) = [\text{CO}_3\text{H}_2]$ e, para o nosso caso (águas de $\text{pH} < 8,4$), teremos praticamente $(\text{CO}_3^{=}) = 0$.

Façamos então:

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

onde [] são as concentrações em milimoles por litro e f_1 , o coeficiente de actividade dos iões monovalentes, calculado como adiante se dirá. Se designarmos por A a alcalinidade de água, expressa em ml de solução N por litro e determinada por titulação com $\text{ClHN}/10$ em presença do alaranjado de metilo, teremos:

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

e, portanto:

$$2) \quad R = \frac{x}{x + f_1 A} \quad \text{onde } x = [\text{CO}_3\text{H}_2].$$

Tirando o valor de x e sendo y a concentração de CO₂ expressa em mg/l, teremos:

$$3) \quad y = 44 \cdot f_1 \cdot \frac{R}{1 - R}.$$

Para maior rapidez do cálculo representamos, nos gráficos I e II, $\log \frac{R}{1 - R} = \varphi(\text{pH})$ em escala suficiente para nos dar com exactidão 0,02 pH, sensibilidade exigida pelo nosso problema e que experimentalmente facilmente se atinge, aliada a suficiente precisão, usando um bom eléctrodo de vidro e potenciómetro de confiança.

Na expressão 3) falta apenas conhecer f_1 . Adoptando-se também a fórmula de DEBYE-HÜCKEL, temos, atendendo a que se trata de ião monovalente:

$$4) \quad \log f_1 = -0,3 \sqrt{2\mu} = -0,3 \sqrt{\sum_i c_i z_i^2}.$$

Construindo um gráfico com os valores da tabela I, que abrangem a zona até cerca de 1.200 mg/litro de resíduo, obtêm-se imediatamente os valores de f_1 em função do dobro da força iónica, 2μ ; esta calcula-se somando os produtos da concentração de cada ião, expresso em moles/litro pelo quadrado da sua valência.

TABELA I (1)

$2\mu = \sum_i c_i z_i^2$	$\sqrt{2\mu}$	$\log f_1$	f_1
0	0	0	1
0,9 . 10 ⁻³	3 . 10 ⁻²	1,9910	0,980
2,5 . >	5 . >	1,9848	0,966
10,0 . >	10 . >	1,9700	0,934
19,6 . >	14 . >	1,9582	0,908
30,63 . >	17,5 . >	1,9478	0,887

(1) Convém, para obter uma recta, representar no gráfico $\log f_1$ em função de $\sqrt{2\mu}$, duplicando a indicação das coordenadas com os valores respectivamente de f_1 e 2μ em intervalos convenientes para a interpolação.

Como temos para cada caso o quadro da composição iónica da água em mvaes/litro, podemos fazer simplesmente, chamando S à soma dos mvaes dos catiões e dos aniões:

$$5) \quad 2\mu = \sum_i c_i z_i^2 = (S + \{Ca^{++}\} + \{Mg^{++}\} + \{SO_4^-\} + \{Fe^{++}\}) \cdot 10^{-3} \quad (1).$$

Entra-se com este valor de 2μ (2) no gráfico deduzido da tabela I para achar f_1 que depois entrará na fórmula 3), onde já conhecemos $\frac{R}{1-R}$ pelos gráficos I e II e A pela titulação da alcalinidade.

Uma vez terminada a análise da água e representados os resultados nos quadros iónicos, o cálculo que indicamos para CO_2 livre faz-se apenas em poucos minutos e tem vantagem sobre a titulação directa.

Estudo teórico da titulação de CO_2 . — As conclusões deste estudo são favoráveis ao método corrente cujas dificuldades, como veremos adiante, são de ordem prática.

O ácido carbónico é considerado como ácido fraco e a sua 1.^a constante de dissociação tem, para $\mu=0$, o valor $4,37 \cdot 10^{-7}$ (a 25°), sendo a segunda, $K_2 = 4,57 \cdot 10^{-11}$. É apenas uma hipótese simplificativa, aliás justificável, que não introduz erros na aplicação. Mas na realidade trata-se de constantes aparentes pois que, como é sabido, só uma parte mínima de CO_2 dissolvido é que está no estado de CO_3H_2 .

O equilíbrio: $CO_2 \text{ diss.} + OH_2 \rightleftharpoons CO_3H_2$ está fortemente deslocado para a esquerda, o que é a causa dum dos defeitos do método de titulação de CO_2 livre: a lentidão da viragem do indicador.

Para a constante:

$$K = \frac{[CO_3H_2]}{[CO_2] \cdot [OH_2]},$$

(1) Representamos por $\{x\}$ a concentração em mvaes de x.

(2) Na falta duma análise completa, quando não se possa estabelecer o quadro iónico dos iões mais importantes, pode obter-se grosseiramente μ , sendo Rs o resíduo seco: $\mu = 0,25 \cdot 10^{-4} \cdot Rs$.

GRÁFICO 1

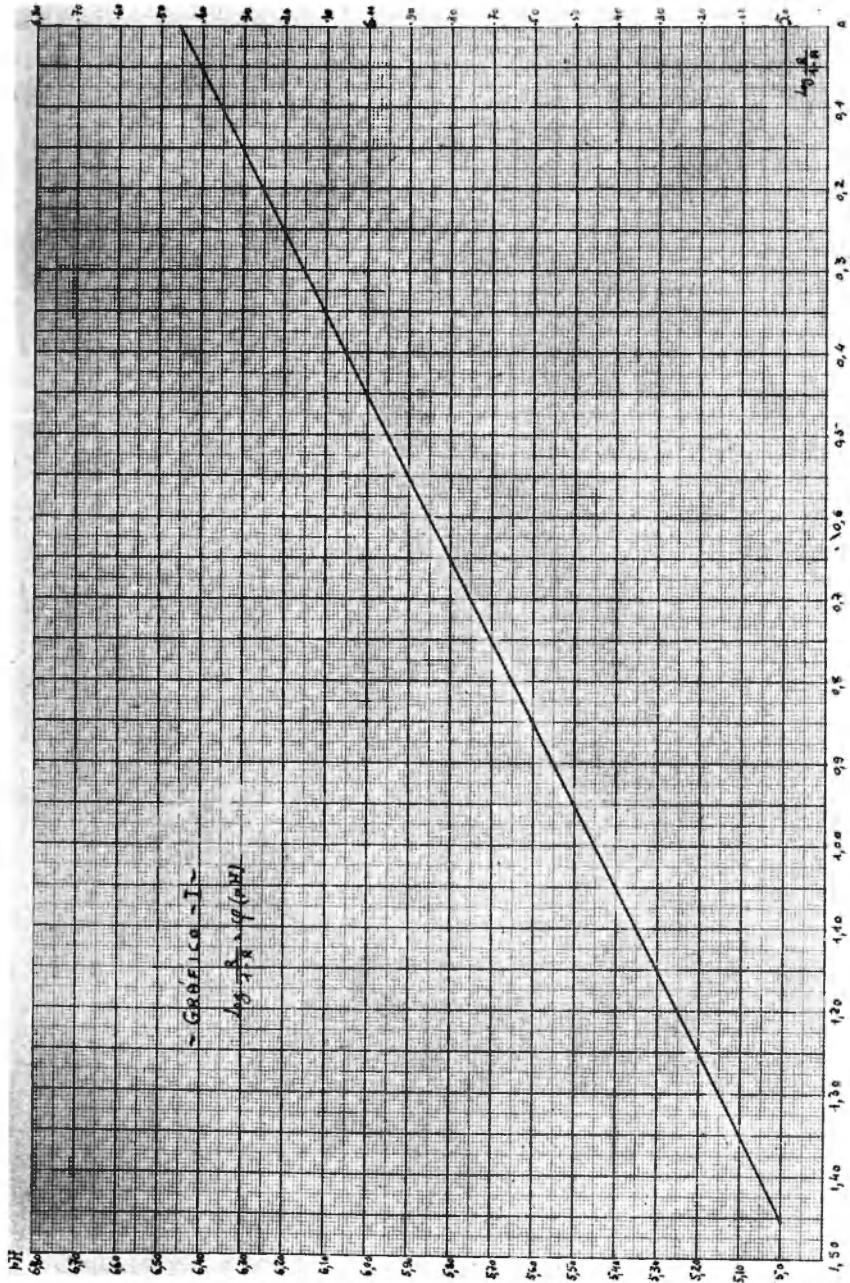
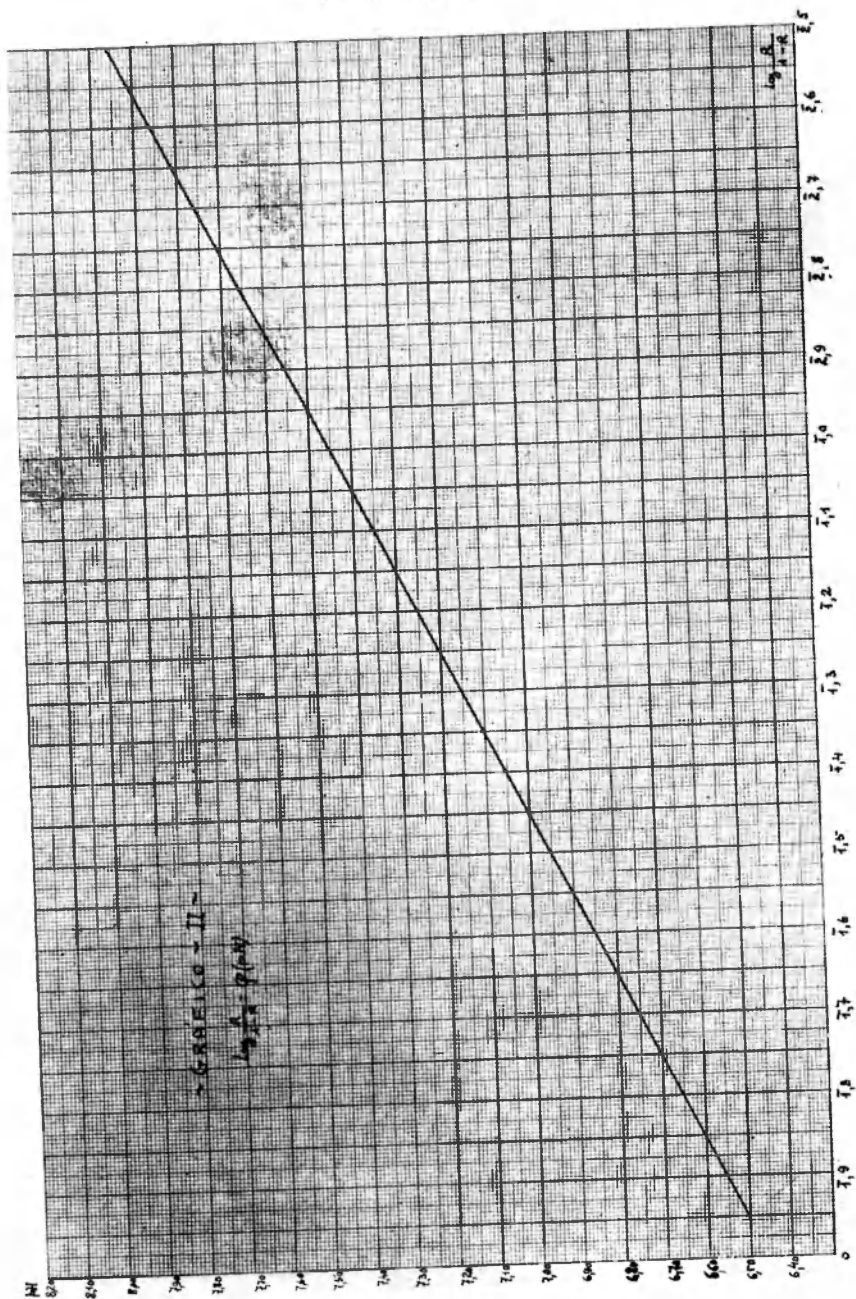


GRÁFICO II



SAAL (3), indica: $1,1 \cdot 10^{-3}$ (a 13°,7) donde se deduziria (KOLTHOFF (4))

$$K_1^{CO_2 H_2} = 3,1 \cdot 10^{-4}.$$

Praticamente, porém, são de utilizar os valores acima referidos de K₁ e K₂ (1).

Calculemos agora os valores de pH no ponto de equivalência em função da força iônica, usando a expressão suficientemente aproximada para o nosso caso:

$$6) \quad pH = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2).$$

Há que atender a que pK₁ e pK₂ variam com μ e ainda a que $pH = \log \frac{1}{[H^+]}$; ora o que se determina experimentalmente é

$p^*H = \log \frac{1}{f_{H^+} \cdot [H^+]}$ (2). A tabela II indica os elementos necessários para o cálculo:

TABELA II

2μ	μ	K ₁ · 10 ⁷	K ₂ · 10 ¹¹	pK ₁	pK ₂	EQUIVALÊNCIA		
						pH	f _{H+}	p*H
0	0	4,37	4,57	6,36	10,34	8,35	1	8,35
20 · 10 ⁻³	10 · 10 ⁻³	5,50	6,92	6,26	10,16	8,21	0,92	8,25
80. >	40. >	6,46	8,91	6,19	10,05	8,12	0,87	8,18
180. >	90. >	7,08	12,3	6,15	9,92	8,04	0,84	8,12
320. >	160. >	7,59	13,8	6,12	9,86	7,99	0,83	8,07
500. >	250. >	7,94	15,9	6,10	9,80	7,95	0,85	8,02

(1) Esses valores, com a sua variação e ainda os valores, em função da força iônica, de K_w e f_{H+} foram tirados dos gráficos do livro de RIEMAN, NEUSS e NAIMAN (5).

(2) Só excepcionalmente explicitamos a diferença entre pH e p*H. Com facilidade o leitor verá a qual dos significados nos queremos referir ao escrever simplesmente pH.

Vê-se pela tabela que o ponto de equivalência é inferior na prática ao ponto final de 8,35 e se afasta dele tanto mais quanto maior for a salinidade da água e esta mais rica em iões divalentes. Mas é fácil de ver que na prática os erros são desprezáveis tratando-se de águas com resíduo seco inferior a 1.000 (ou mesmo 2.000) mg/l.

Para o cálculo desses erros adoptemos a fórmula de ROLLER (6) que dá o coeficiente angular no caso da titulação inversa ($\text{CO}_3^{=}$ titulado com um ácido forte) no primeiro ponto de equivalência:

$$7) \quad \frac{\Delta \text{pH}}{\Delta v} = \frac{0,22 M}{L} \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$$

onde K_1 e K_2 são as suas constantes de dissociação de CO_3H_2 , M a molaridade da solução titulante, L o número de milimoles, na toma, de CO_3H^- total (da alcalinidade da água mais o que se formou na titulação) no ponto de equivalência, ΔpH a diferença entre pH do ponto final e do de equivalência e Δv o erro, em ml, da solução titulante.

Tira-se da tabela I que os valores de $\sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$ na região $\mu = 0$ a $\mu = 250 \cdot 10^{-3}$ variam entre 97,8 a 70,6. Tomemos como ponto final $\text{pH} = 8,35$.

Por exemplo, para uma água de $\mu = 0,010$ (1) e $L = 0,40$, como temos $\Delta \text{pH} = 8,35 - 8,21 = 0,14$, vem então, para $M = 0,1$:

$$\Delta v = \frac{4,9}{0,14} = 0,029,$$

que corresponde, para toma de 100 ml, a 1,3 mg de CO_2 por litro. Considerando que já se trata em relação aos casos vulgares duma água com elevado teor de $\text{CO}_3\text{H}_2 + \text{CO}_3\text{H}^-$ e que mesmo para maiores forças iónicas, o valor do erro não aumenta muito (para $\mu = 0,05$ (2) e $L = 0,4$ temos $\Delta v = 0,037$ ou seja 1,6 mg/l de CO_2) podemos considerar naqueles casos os erros desprezáveis.

(1) Cerca de 400 mg/l de resíduo seco.

(2) Cerca de 2.000 mg/l de resíduo seco.

Mas para o caso das águas minerais carbogasosas e bicarbonatadas o erro já seria apreciável e, se não houvesse outras razões de ordem técnica que o condenam, o emprego do método também por isso não seria de aconselhar.

Assim, por exemplo, no caso da água de Vidago I, em toma inicial de 75 ml ($\mu = 95 \cdot 10^{-3}$, $L = 8,87$ e $\Delta pH = 0,24$), teríamos $\Delta v = 1,28$, isto é 17,0 ml N/10 ou seja 74,8 mg de CO₂ por litro.

Para as águas potáveis o emprego do tampão testemunho de pH = 8,35, recomendado por CARLOS COUTINHO e M. A. COUTINHO (7), é perfeitamente aceitável, se bem que nos casos ordinários se justificasse melhor o uso de tampão de pH 8,2 a 8,3. Ora se notarmos que se situa nesta zona o início da viragem perceptível da fenoltaleína quando a sua concentração corresponda, segundo a fórmula conhecida, a cerca de $1,5 \cdot 10^{-3} M$ (1) (3 gotas da solução alcoólica, a 1 % por 100 ml da toma), parece legítimo conservar o método clássico recomendado por vários autores, entre eles por WINKLER (8), de fazer a titulação de CO₂ com esse indicador até cor rósea ténue persistente, dispensando o testemunho.

No entanto KOLTHOFF (4) indica concentração muito maior desse indicador o que, segundo a teoria dos indicadores monocróicos, provocará a viragem em zona nitidamente mais ácida.

Numa experiência adiante referida ver-se-á que a concentração correspondente a 1 ml da solução a 1 % do indicador para 100 ml da solução é muito elevada.

Quanto à técnica aconselhada até agora para a titulação de CO₂H₂, veremos adiante que há razão para aperfeiçoá-la.

Determinação da alcalinidade (CO₃H⁻) (2). — O estudo teórico tem aqui pouca utilidade. O ponto de equivalência é calculado pela expressão:

$$8) \quad pH = \frac{1}{2} (pK_1 - \log c_a),$$

(1) Veremos que há motivos para se recomendar concentração mais elevada.

(2) Continuamos a referirmo-nos, como é óbvio, às águas de pH < 8,4.

onde c é a concentração em milimoles/l do ácido posto em liberdade pela junção de ácido forte (geralmente $\text{ClHN}/10$) e que existe na toma no ponto de equivalência. Ora dadas as condições em que se pratica a determinação da alcalinidade nas águas, só uma pequena parte (e não se sabe qual) do CO_3H_2 deslocado (1) estará presente no fim. Pela mesma razão o cálculo do erro não pode merecer confiança, visto ΔpH depender de c_a em 8).

Mas a experiência tem demonstrado que o método corrente com o alaranjado de metilo, quando praticado por analista familiarizado com o tom conveniente de viragem, dá resultados de toda a confiança. Assim o afirmam, no trabalho citado, C. e M. A. COUTINHO e nós mesmo temos verificado que os erros possíveis naquelas condições, empregando toma de 250 ml, não excedem o correspondente a 0,15 ml $\text{N}/10/1$, ou seja menos de 1 mg de CO_3H^- . Só para alcalinidades muito baixas (certas águas hipossalinas) poderá ter importância o erro relativo.

Exceptuando este caso, que coincide quase sempre com um valor de $\text{pH} < 6,0$, o cálculo do teor de CO_2 livre que apresentamos não é sensivelmente afectado pelo erro cometido na determinação da alcalinidade.

II

PARTE EXPERIMENTAL

Titulações da alcalinidade. — Repetimos experiências conhecidas e a tal propósito apenas vale a pena dizer que elas confirmaram o que estava estabelecido e acima dizemos.

Num dos casos (água artificial com força iónica $\mu = 5,2 \cdot 10^{-3}$ e 1,45 mvaes/l de alcalinidade) seguimos potenciometricamente a titulação, obtendo o ponto final a $\text{pH} = 4,24$ com uma diferença, para menos, da viragem do alaranjado que costumamos fixar, de 0,04 ml $\text{N}/10$, na toma de 200 ml ($\text{pH} = 4,12$).

(1) Às titulações de sais de ácido fraco e base forte com um ácido forte chamam alguns autores alemães «Verdrängungstitrationen» (9).

Viragem da fenolftaleína. — Alguns ensaios deram resultados inesperados, por estarem em desacordo com os valores calculados pela fórmula dos indicadores monocróicos. Como não se tratou de experiências sistemáticas realizadas segundo um plano, limitamo-nos a citar um dos resultados, obtido com água de $\mu = 18 \cdot 10^{-3}$, e apenas com 4,3 mg/1 de CO₂ livre. Titulámos, com os cuidados mais adiante prescritos, OHNa N/20, usando tomas de cerca de 100 ml.

O pH desta água era 7,87 e a adição de 1 ml de fenolftaleína 0,03 M corava-a imediatamente com tom róseo muito nítido. A adição só de 0,05 ml não produzia coloração.

Juntámos então 1,00 ml de CIN N/10 a cada uma das tomas e titulámos. Obtivemos assim:

	pH final
Com 0,05 da sol. do indicador	8,53
> 1,00 > > > >	7,84

A diferença de solução titulante gasta foi de 0,6 ml para obter o mesmo tom róseo, apenas perceptível, mas persistente (operando, é claro, em vaso fechado).

A diferença é muito maior do que a prevista pela fórmula:

$$9) \quad [H^+] = K_i \left(\frac{M}{B_i} - 1 \right),$$

onde $[H^+]$ é o valor da concentração hidrogeniônica no limite inferior da viragem perceptível, K_i a constante de dissociação do indicador, M a sua molaridade na solução em exame e B_i a concentração mínima (em moles/l) da forma corada do indicador para a qual se torna visível a cor rósea. Naturalmente B_i varia com a sensibilidade da vista do observador e o valor por vezes indicado, $3 \cdot 10^{-7}$, não pode por vários motivos ser tomado como constante.

Adoptando para K_i o valor $2 \cdot 10^{-10}$, para a fórmula ser válida deveríamos admitir que nos foi necessária uma concentração tripla daquela ($9,5 \cdot 10^{-7}$) no caso da toma com menor porção do indicador. Mas o resultado da outra toma com 1 ml da solução de fenolftaleína exigiria ainda maior valor de B_i .

Limitamo-nos a assinalar o desacordo, pois estas experiências serviram-nos somente para estabelecer empiricamente a concentração do indicador mais conveniente para nós.

Titulação do ácido carbónico. — Como já dissemos, interessava fundamentalmente examinar se havia acordo entre os resultados desta titulação e os do cálculo que indicamos.

Condições dos ensaios. — Usámos águas artificiais fabricadas a partir de soluções tituladas de: ClNa , ClH , SO_4H_2 e CO_3HNa e no, estado de sais sólidos, CO_3Ca , OMg , SO_4Ca .

As soluções de ClH e de SO_4H_2 aferiam-se com OHNa N/10 acertada com ftalato ácido de potássio de qualidade «standard». A solução de ClNa foi aferida com NO_3Ag , também de qualidade «standard».

O carbonato de cálcio, o óxido de magnésio e o sulfato de cálcio, de qualidade «pró analisi», foram previamente analisados gravimètricamente e os dois primeiros ainda por neutrimetria com ClH e OHNa .

Utilizou-se água bi-distilada, fervida e arrefecida em atmosfera privada do CO_2 .

A técnica consistia em deitar os reagentes pela seguinte ordem: CO_3Ca , OMg , SO_4Ca , solução de ClNa e água até volume total igual a $1000 - (v + 20)$ ml, onde v era o volume, a adicionar, no fim, da solução de CO_3HNa . Deixava-se em repouso o tempo necessário para a dissolução dos sais sólidos (3 a 6 dias) e então se juntava a solução de CO_3HNa e a água necessária para fazer 1000 g.

Usaram-se a princípio frascos de vidro com rolha esmerilada.

A homogeneização das soluções conseguia-se por agitação suave ou simplesmente esperando o tempo necessário para a difusão completa.

Em todos os casos se verificou que houve perdas apreciáveis de CO_2 desde que o espaço livre (fase gasosa) fosse apreciável.

Determinação de pH. — Usou-se o potenciómetro de válvulas da casa Cambridge, com eléctrodo de vidro. A respectiva

escala de pH foi frequentemente aferida com os tampões de ftalato e de borato. As diferenças entre as duas aferições nunca excedia 0,02 pH.

A água deitava-se no vaso do potenciômetro logo depois de obter com ela a amostra que servia à titulação neutrimétrica de CO₂.

Titulação. — Empregou-se primeiro solução aferida de CO₃Na₂, cujo título exacto era 0,102 N. Como indicador, fizeram-se ensaios com a fenolftaleína, vermelho de cresol e mistura de SIMPSON ⁽¹⁾ (10).

A experiência mostrou-nos que a escolha entre estes indicadores deve ser decidida pela sensibilidade da vista do operador.

As concentrações dos indicadores devem ser rigorosamente iguais na amostra e no tampão-testemunha quando este seja utilizado, o que não nos parece necessário no caso da fenolftaleína.

Convém empregar vasos (balões, tubos ou cuvas) com o mesmo diâmetro interno e do mesmo vidro para que a comparação dos tons seja fiel.

Na série 1) usaram-se provetas graduadas, de 100 ml, com rolha esmerilada e na série 2) balões de 200 ml fechados com uma rolha de borracha atravessada por tubo de vidro ligado a outro de borracha normalmente apertado por pinça de МОHR. Cada junção de reagente era seguida de agitação e, quando a cor incipiente persistia, ia-se comparando com a do tampão. Na série 1) havia que destapar a proveta de cada vez que se juntava o licor titulante.

Na série 2), o tubo de borracha estava normalmente ligado à extremidade da bureta ou, quando se queria agitação mais intensa, fechava-se o tubo com a pinça, desligava-se da bureta e novamente se ligava e retirava a pinça para introduzir o reagente. Desta forma *suprimiu-se completamente* a perda de CO₂. Acidentalmente tornava-se necessário arrefecer exteriormente os balões com água fria para evitar sobrepressão apreciável.

(1) 0,12 g de azul de timol + 5,68 ml de OHNa N/20 e diluir a 100 ml; 0,02 g de vermelho de cresol + 1,16 ml de OHNa N/20 e diluir a 50 ml. Juntar as duas soluções. A água e a solução de OHNa devem ser isentas de CO₂. SIMPSON aconselha 3 gotas do indicador para 125 ml da solução a titular, mas isto depende em parte da vista do observador.

Os balões para as amostras recebiam antes o número exacto de gotas do indicador. Eram então tarados. Rápido para eles se transferia cerca de 100 ml da água e depois da titulação tornavam-se a tarar para conhecer exactamente a massa de água titulada. Para as águas artificiais ensaiadas, era inapreciável o erro resultante de se supor o seu peso específico igual à unidade.

A alcalinidade determinava-se pelo método habitual, usando como se disse o alaranjado de metilo.

As características das águas artificiais e os resultados obtidos por titulação e por cálculo vão indicados na tabela III:

TABELA III
EM VASO ABERTO DURANTE A TITULAÇÃO

Águas	COMPOSIÇÃO mval/litro						Força iônica	Alcalini- dade	pH	CO ₂ livre mg/l			Δ
	Cl ⁻	SO ₄ ⁼	CO ₃ H ⁻	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	2. μ × 10 ³	ml N/10 por litro, por titu- lação	El. de vidro	Inicial	Calculado	Titulado	mg/l
A ₁	4	2	1,5	5	2	0,5	19,5	15,0	6,20	110,0	107,2	87,5	+ 30
B ₁	3	2	3	6	2	0	20,0	30,3	6,39	176,0	144,2	114,4	+ 30
C ₁	5	0	3	6	2	0	18,0	30,7	6,23	176,0	147,1	103,2	+ 44
D ₁	6	0	2	4	4	0	20,0	19,8	5,65	(¹)	507,0	381,5	+ 126
E ₁	8	4	2,9	10	4	0,9	38,7	29,0	6,20	224,4	200,1	159,1	+ 41

EM VASO HERMÉTICAMENTE FECHADO

A ₂	2	2	4	6	2	0	20,0	40,5	6,82	88,0	69,9	81,6	- 12
B ₂	1	2	2	3	2	0	14,0	20,0	6,85	44,0	32,6	45,1	- 13
C ₂	4	0	4	8	0	0	16,0	40,0	6,60	176,0	114,8	131,7	- 17
D ₂	24	0	4	28	0	0	56,0	40,0	6,39	176,0	174,0	165,2	+ 9
E ₂	4	10	4	8	10	0	56,0	39,8	6,52	176,0	128,9	161,8	- 33

(¹) Era desconhecida a quantidade inicial porque voluntariamente se acelerou a dissolução de CO₃Ca fazendo borbulhar CO₂ na solução.

Apreciação dos resultados. — Os resultados da série 1) mostram claramente que a titulação durante a qual haja comunicação com a atmosfera depois da agitação (e, por maioria de razão, durante toda a operação de titulação) conduz a resultados baixos. A agitação faz sempre passar para a fase gasosa quantidade importante de CO_2 que se escapa, pelo menos em parte, quando se faz mesmo por pouco tempo comunicação com o exterior. Para ter ideia da ordem de grandeza da perda, procedeu-se com as águas D_1 e E_1 da seguinte maneira: na mesma altura deitou-se água nas provetas de titulação e no vaso do potenciômetro; em seguida a proveta foi rolhada, agitada por simples inclinação, por 6 vezes, destapou-se durante um momento e repetiu-se a manobra 6 vezes. Mediu-se em seguida o pH no líquido das provetas.

Os resultados foram:

TABELA IV

ÁGUA	pH		Perda de CO_2 (calc.)	%/ da perda
	Inicial	Final		
D_1	5,80	6,08	187 mg/l	52,0
E_1	6,47	6,74	74 »	46,5

Vê-se que a perda é considerável e, portanto, a técnica, que é indicada por vários autores, não é de aconselhar. É claro que na prática os erros são bastante menores, pois se faz obrigatoriamente uma segunda titulação num recipiente onde se deita previamente o volume de solução titulante que se encontrou na primeira titulação, e só depois a água, completando em seguida até ao ponto final. Mesmo assim, porém, as perdas de CO_2 na 2.^a titulação devem ser apreciáveis.

Por isso nos resolvemos a usar recipientes onde a titulação e a agitação se faziam sem comunicação com o ar exterior. Desta forma era também possível agitar enérgicamente acelerando o estabelecimento do equilíbrio. A forma adoptada ainda não é perfeita, mas resolve o problema.

Os números da coluna da tabela III referente a CO₂ livre « inicial » calcularam-se a partir do número de milivales de SO₄H₂ ou ClH que se fizeram reagir com CO₃Ca (1 mvale → 22 mg de CO₂) ou com CO₃HNa (1 mvale → 44 mg de CO₂). Vê-se que só excepcionalmente se encontram, mesmo quando da abertura do frasco pela primeira vez (todos os valores da tabela correspondem a esse momento) valores próximos daqueles.

Durante o estabelecimento do equilíbrio, como aliás seria de esperar, uma parte de CO₂ passa para a fase gasosa. Os valores mais próximos nem sempre correspondem aos frascos que ficaram mais cheios, mas sim àqueles que eventualmente sofreram menos agitação. Mesmo em vaso aberto, *se não se agitar, a quantidade de CO₂ dissolvido mantém-se constante* durante tempo apreciável: assim, no vaso do potenciômetro o valor de pH é absolutamente constante durante mais de 15 minutos.

Mas, de dia para dia e até em vaso fechado, a concentração de CO₂ nas águas diminui quando o volume da fase gasosa é apreciável mesmo quando se reduz ao mínimo a eventual agitação provocada pela inclinação do frasco ao vasar a amostra para as medidas antecedentes.

A tabela V dá exemplos dessa modificação:

TABELA V

ÁGUAS	pH			12.º dia (1)
	1.º dia	2.º dia	3.º dia	
A ₂	6,82	6,96	—	—
B ₂	6,85	6,94	6,93	7,37
C ₂	6,60	—	—	7,02
D ₂	6,39	—	—	6,94
E ₂	6,52	6,59	6,66	7,44

(1) Depois de passado do frasco para ampola de decantação, deixando em repouso alguns dias.

Como seria de esperar, a perda é função da concentração de CO_2 na fase líquida e vê-se que para a amostra B_2 não houve praticamente variação do pH entre o 2.º e o 3.º dia: esta água era a menos rica em CO_2 , 44 mg por litro iniciais. Ainda assim, passados alguns dias e depois de transferência para outro recipiente, este teor baixou para 9,8 mg/l.

Os valores da concentração, calculados, seriam nos três primeiros dias:

e os de titulação foram: $\left. \begin{array}{l} 32,6 - 26,6 - 27,0 \\ 45,5 - 55,5 - 30,5 \end{array} \right\} \text{mg/l}$ respectivamente.

Nota-se que as diferenças entre os valores calculadas e determinados tendem a atenuar-se.

O mesmo se notou para a água E_2 , onde o teor de CO_2 foi:

Dias	1.º	2.º	3.º	12.º	
Calculado:	128,9	— 107,2	— 92,8	— 15,5	} mg/l.
Titulado :	161,8	— 125,1	— 108,6	— 16,5	

Quando passámos a fazer a titulação em vaso fechado o sinal das diferenças modificou-se, com excepção da água D_2 : o cálculo dá valores mais baixos.

Faltava aqui averiguar se é o cálculo ou a determinação titulométrica que tem razão ainda que não se visse motivo para duvidar do método experimental. Viu-se que um afastamento mesmo sensível do pH de equivalência não pode ser responsável pelas diferenças encontradas.

Tratava-se de defeito de técnica? Verificada a natural suposição de que a agitação tem grande influência na variação de CO_2 dissolvido, é mais lógico supor que ao deitar a água no vaso do potenciômetro a quantidade de CO_2 é sensivelmente menor, pois que a solução já fora movimentada ao encher o recipiente para a titulação, operação que nas séries 1) e 2) era feita sempre primeiro que a do enchimento do vaso para o pH.

Efectuamos então mais uma série de ensaios com águas artificiais contendo apenas, para maior simplicidade, os iões CO_3H^- , Cl^- e Na^+ .

As respectivas soluções fabricaram-se desta vez em ampolas de decantação com rolha esmerilhada. A agitação para homogenizar foi reduzida ao mínimo e o espaço livre também era em todos os casos muito pequeno. Para encher os recipientes aliviava-se a rolha e abria-se a torneira, evitando turbilhões no líquido, que ia encher suavemente os vasos. Uma das vantagens desta maneira de proceder foi, como se vê na tabela, o conservar em solução quase toda a quantidade de CO₂ resultante da acção de CIH sobre CO₃HNa. As três soluções tinham a mesma força iónica.

TABELA VI

ÁGUAS	Composição, mvaes/l			Força iónica	CO ₂ — mg/l		
	CO ₃ H ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	2μ . 10 ³	Inicial	Calculado	Titulado
A ₃	2	6	8	16	88	80,6	81,5
B ₃	4	4	8	16	88	86,5	87,0
C ₃	2	6	8	16	176,0	170,0	161,9

Vê-se agora que a concordância é muito satisfatória. Comparando os resultados das tabelas III, VI e VII podemos concluir, como fundamental, que na série 1) foram más as técnicas da amostragem (tanto para a titulação como para a determinação do pH) e da operação de titulação. Na série 2) continuou imperfeita a amostragem, mas resolveu-se a questão da titulação. Finalmente, na série 3) (tabelas VI e VII) eliminaram-se quase por completo os erros de técnica. Ora dada a concordância agora encontrada nos valores da concentração de CO₂ e comparando as possibilidades dos erros de técnica na titulação e na determinação de pH, muito mais simples e rápida, chega-se à conclusão de que o método de cálculo que propomos é de preferir à titulação sempre que se disponha dum protenciómetro.

Quando não exista este instrumento e se queira dispensar a dosagem de CO₂ total, a titulação deve ser feita em vaso hermética-

mente fechado e dar-se-á atenção à exactidão do tom final. Além dum possível desvio no tom, que depende da sensibilidade da vista do operador, atender-se-á às outras causas de erro: existência fortuita de sobrepressão no vaso de titulação, volume final que não deve diferir sensivelmente do da testemunha, lentidão da reacção.

Para confirmar por fim que a presença dos iões cálcio e magnésio não introduz perturbação que não seja a prevista pela teoria de DEBYE, repetiram-se novamente as experiências com as águas da série 2) que primeiro se transferiram dos frascos para ampolas de decantação, deixando em repouso alguns dias e usando a técnica seguida para a série 3). Os resultados foram:

TABELA VII

ÁGUAS	Força iónica 10^3	CO ₂ livre mg/l.		Deduzido de CO ₂ total
		Calculado	Titulação	
B ₂	14,0	9,8	—	11,0
C ₂	16,0	38,4	38,6	—
D ₂	56,0	49,0	53,6	56,0
E ₂	56,0	15,5	16,5	15,4

Os valores da última coluna obtiveram-se fixando CO₂ total em solução de Cl₂Ba + OHAm e doseando CO₃Ba neutrimetricamente pelo método «de diferença». O método é imperfeito mas para quantidades de CO₂ tão pequenas (1 a 6 mg) nas tomas que tivemos de empregar, o método ponderal mais rigoroso, chamado de «evulsão e absorção» está sujeito a importantes causas de erro. Notámos acessoriamente que, ao contrário do que alguns autores afirmam e apesar do teor relativamente elevado de Ca⁺⁺ em B₂ e E₂ (especialmente nesta última: 200 mg/l), o precipitado obtido com a solução de Cl₂Ba + OHAm, não continha senão ténues vestígios daquele ião. A técnica seguida por CH. LEPIEBRE e que consistia em dosear indirectamente CO₂, determinando Ba⁺⁺, não parece pois dever pôr-se de parte sem exame mais minucioso.

Em qualquer caso, porém, talvez haja vantagem em substituir o ião precipitante de CO₂, isto é, usar de preferência solução de Cl₂Ca + OHAm. Com tomas suficientemente grandes de água, qualquer dos processos para dosear CO₂, que fica todo no precipitado, pode conduzir a resultados de confiança.

Para o nosso objectivo, a dosagem de CO₂ total, que reconhecemos como indispensável em muitos casos, foi aqui apenas usada para indicar « ordem de grandeza »; em todo o caso os resultados não se afastam muito dos que se acharam por titulação e pelo cálculo.

Crítica das experiências. — Trabalhou-se numa zona de pH limitada, entre 5,65 e 7,44. Não se vê, porém, razão para não estender no sentido dos maiores valores de pH as conclusões sobre a legitimidade do cálculo. Abaixo de pH = 5,7 já os erros devidos à alcalinidade têm muita influência, sendo os afastamentos relativos consideráveis nas águas fracamente mineralizadas. Também para valores do índice de SÖRENSEN maiores que 7,5 o erro relativo pode ser grande, mas aqui o valor absoluto deixa de ter importância prática.

Haverá no entanto interesse em averiguar experimentalmente se continua a haver concordância ao longo de toda a zona 7,5-8,4 entre o cálculo e a realidade.

O número de experiências concludentes foi pequeno (6 águas artificiais).

A esta crítica se deve observar que mesmo as séries 1) e 2) deram resultados para o valor calculado duma ordem de grandeza próxima da prevista e que *logo que os defeitos de técnica se eliminaram a concordância se tornou boa.*

Em todo o caso o que fizemos até aqui o consideramos apenas como base para arreigar a nossa confiança na eficiência dum cálculo cujas bases teóricas já por si são boas. Mas para estabelecer em definitivo essa confiança, propomo-nos aproveitar o ensejo que nos dá a direcção do Laboratório do I. S. T. onde vêm muitas águas para análise da composição iónica.

As experiências responderão às críticas a) e b) e ainda poderão dar contribuição para elucidar o ponto que se segue.

As águas examinadas não continham uma substância que pode afectar o equilíbrio: a sílica.

Com efeito, ainda hoje se não sabe de certeza se nas águas com acidez dentro da zona que nos interessa agora, $\text{pH} = 5,0 - 8,4$ toda a sílica está no estado coloidal como alguns autores afirmam. Esta opinião não é, de resto, unânime. Assim SUCKLING (11) cita a opinião de que parte dessa substância existe nas águas sob a forma de Si_2O_5^- . Se assim for, sendo o ácido silícico um ácido fraco, também influirá no equilíbrio que condiciona o pH.

A favor da suposição do estado coloidal, estão os resultados das análises completas de muitas águas com reacção dentro daquela zona, que exigem para a igualdade do número dos aniões e dos catiões que a sílica não figure na tabela iónica.

Pelo contrário, a determinação colorimétrica clássica de SiO_2 , devendo em princípio dar só a sílica *dissolvida*, dá pelo menos em muitos casos valores quase iguais aos da dosagem gravimétrica de SiO_2 total. Isto se tem verificado no nosso laboratório onde está em curso um trabalho com tal propósito. Esta contradição de resultados experimentais não se levanta facilmente, a não ser que se verifique qualquer das duas suposições seguintes:

— ou a sílica coloidal, muito finamente dispersa, dá também a reacção com o molibdato;

— ou ela existe nas águas sob a forma de complexos com outros aniões: cloreto, sulfato ou mesmo bicarbonato.

Temos muitos exemplos de águas hipossalinas, em cuja mineralização existem essencialmente: CO_3H_2 , SiO_2 , CO_3H^- , com predominância precisamente da sílica.

Conclusões. — 1.^a) O processo de cálculo para determinar CO_2 livre das águas com base na alcalinidade, pH e força iónica dá valores suficientemente aproximados para águas cujas acidez actual esteja compreendida dentro da zona de pH que se indicou. Para isto é preciso que:

- a) a determinação de pH seja feita com rigor a $\pm 0,02$ pH;
- b) que a amostra seja convenientemente colhida e manipulada.

2.^a) Quanto se disponha dum potenciómetro com eléctrodo de vidro e haja que estabelecer a composição iónica da água (o que se faz hoje em dia obrigatoriamente em quase todos os casos) o processo é mais simples e menos sujeito a erros que a titulação directa, dispensando como esta a dosagem de CO₂ total.

3.^a) Usando a titulação directa deve ela ser conduzida de maneira a suprimir as perdas de CO₂. Nem os tubos de NESSLER nem as provetas altas com rolha esmerilada (WINKLER), podem conduzir a resultados de confiança senão quando se trabalha junto ao local da colheita pelo método fastidioso das aproximações sucessivas.

4.^a) A técnica aconselhada, que se deduz do que fizemos, prevendo o caso mais desfavorável de querer fazer-se a determinação no laboratório, é a seguinte:

No local da colheita enchem-se directamente com a água duas ampolas de decantação de 400 — 500 ml de capacidade com rolha esmerilada que vede perfeitamente e tubo de escoamento o mais curto possível e aproximadamente do diâmetro do orifício do tampão da torneira esmerilada a que está ligado. As ampolas devem encher-se completamente de modo a suprimir-se qualquer espaço livre e a rolha deverá ser sujeita ao gargalo por cordel ou mola adequada. Pode então fazer-se o transporte sem apreensões.

As medidas executam-se destapando a ampola e enchendo imediatamente o vaso do potenciómetro (que já deve estar aferido e pronto a funcionar) e o recipiente de titulação que pode ser um simples balão de 200 ml com rolha donde sai um tubo de vidro de cerca de 0,4 cm de diâmetro ligado a um tubo de borracha flexível com pinça de МОHR. Este recipiente já deve conter 0,25 (1) ml de solução a 1 0/0 no álcool a 70° de fenolftaleína e ter sido tarado. Um traço indicará o volume de 100 ml.

A determinação de pH realizar-se-á imediatamente, rectificando o resultado com mais duas ou três leituras durante um período

(1) Convém verificar se esta concentração é a que melhor convém à sensibilidade da vista do operador para obter tom correspondente a pH = 8,25.

de 10 minutos ⁽¹⁾. No entanto far-se-á a titulação com OHNa N/20 ou N/10, em microbureta, ligando a ponta ao tubo de borracha do balão, abrindo a pinça, juntando por pequenas porções o licor titulante e agitando. De vez em quando convém desligar o tubo da bureta depois de tê-lo apertado com a pinça, e arrefecer o balão com água torneira. Com um pouco de prática conseguem-se eliminar pequenas dificuldades inerentes a esta técnica.

O tom final, que deve persistir durante 5 minutos, fixa-se bem com a prática e deve corresponder a cor rósea *fraca, mas nítida* e não «apenas perceptível». O balão é então tarado novamente para conhecer a massa de água que se titulou e refere-se o volume de OHNa titulante a 1000 g (nos casos ordinários, 1000 ml).

Repetir então a titulação e medida do pH com a água da segunda ampola, procedendo da mesma maneira mas tendo já no balão um volume de solução titulante ligeiramente inferior ao que se gastou no 1.º ensaio. Depois da adição da água, fechando imediatamente o tubo com a pinça, agitar enérgicamente e esperar o tempo suficiente para a descoloração. Arrefecer então com água fria e completar cuidadosamente a titulação.

Quando o 1.º ensaio é bem praticado, o outro é apenas uma confirmação e pode em rigor dispensar-se.

Para águas com pouco CO₂ livre pode usar-se OHNa N/50.

E claro que são de manter as precauções de ordem geral: as soluções de OHNa devem ser isentas de carbonato, o conjunto «eléctrodo de vidro + eléctrodo de calomelanos» será bem lavado e deixado em contacto com água destilada durante 15 m. após a aferição com o tampão, etc.

5.^a) A mesma forma de colheita e transporte pode usar-se para as amostras destinadas a ensaios físico-químicos (condutividade eléctrica, índice crioscópico, etc.) quando se trate de águas minero-medicinais. Para as dosagens de CO₂ total e O₂ dissolvido são de preferir as técnicas habituais.

⁽¹⁾ Em regra, o período para estabelecimento do equilíbrio do eléctrodo é muito curto.

6.^a) O presente trabalho, no seu aspecto de verificação experimental das fórmulas que se deduzem da teoria das soluções, é considerado apenas como preliminar. Encontraram-se discrepâncias importantes, nomeadamente no cálculo dos erros, de que se não buscou nem a confirmação nem a explicação.

Quanto ao cálculo de CO₂ livre aproveitaremos todos os ensejos para confirmar a sua legitimidade com águas naturais.

Procuraremos também estudar a distribuição de CO₂ total por CO₃H⁻ e CO₃⁼ nas águas de pH > 8,4 e especialmente desejamos examinar o caso das nossas águas sulfúreas primitivas (1).

RESUMÉ

Dans les eaux naturelles avec pH < 8,4 on peut calculer, avec précision suffisante, la teneur en CO₂ « libre » si on connaît la force ionique, l'alcalinité et la valeur de pH déterminée avec l'électrode de verre, en utilisant les activités « relatives », fonctions du pH.

Des expériences avec des eaux artificielles confirment l'exactitude des chiffres calculés et ont permis de perfectionner la technique courante de la détermination neutrimétrique directe de CO₂.

SUMMARY

In natural waters in which pH < 8,4, knowing the ionic strength, the alkalinity and the pH value (determined with glass electrode) it is possible to estimate accurately the concentration of CO₃H₂ (« free CO₂ ») using the pH functions of the « relative » activities.

The usual method for the direct neutrimetric determination of free CO₂ is also perfectionated on the basis of a serie of experiments.

Lisboa, 26 de Abril de 1950.

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

BIBLIOGRAFIA

- (1) A. HERCULANO DE CARVALHO : « Representação da análise das águas industriais », 2.º C. N. E., Porto, 1948.
- (2) D. S. M. MC KINNEY : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., vol. **3**, p. 191 (1931).
- (3) M. R. J. SAAL : Rec. Trav. Chim., **47**, 264 (1928), ref. em Kolthoff e Stenger (4).
- (4) I. M. KOLTHOFF e V. A. STENGER : « Volumetric Analysis », vol. 2.º, N. Y., 1947.
- (5) W. RIEMAN, J. D. NEUSS e B. NAIMAN : « Quantitative Analysis », N. Y., 1942.
- (6) P. S. ROLLER : J. A. C. S., **54**, 3485 (1932).
- (7) CARLOS COUTINHO e MARIA AMÁLIA COUTINHO : Jornal dos Farmacêuticos, 1945.
- (8) L. W. WINKLER : Z. an. Chem., **53**, 746 (1914), ref. em (4).
- (9) L. MEDICUS : « Massanalyse », Dresde, 1942.
- (10) S. G. SIMPSON : Ind. Eng. Chem., **16**, 709 (1924).
- (11) E. V. SUCKLING : « The Examination of Waters », Londres, 1943.

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 heterogénea 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 superficies; *b*) ou à adsorção de micelas sem núcleo estranho, ou com ele, que nos seus movimentos se aproximem o bastante para que essas superficies 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 alcançá-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 superficies por soluções ácidas de polónio. Nas suas linhas gerais, ambas se basearam na experiência que levou C. CHAMIÉ 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^{-6} 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 α .

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 (NO_3H aq., 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 dum 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 acidentais (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 electrolyticas, 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 γ 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 cm² 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.^a YVETTE CAUCHOIS (1), 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.^a Yvette Cauchois, muito me apraz deixar aqui expresso o meu agradecimento.

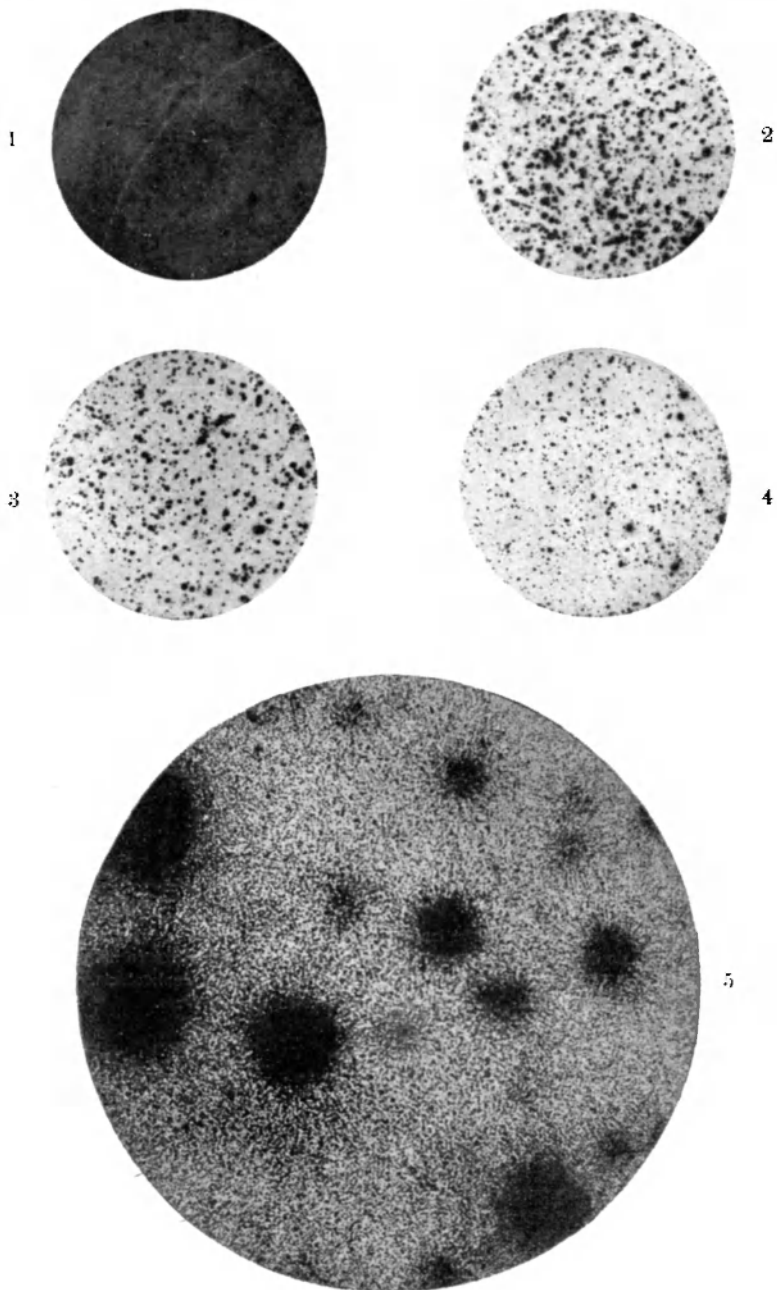
tui mais uma prova de que as forças atractivas da superfície contribuem para a fixação das partículas (iões, moléculas ou micelas) contidas nas soluções, pois é de crer que, nas orlas de cada incisão, aquelas forças se façam sentir mais do que na região plana e continua duma superfície da mesma natureza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

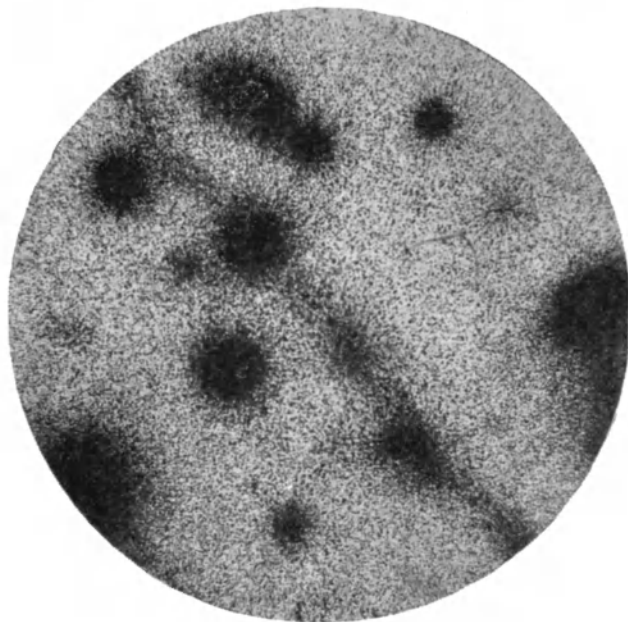
Recentemente, ainda se afirmou que, mesmo nas faces perfeitas de um cristal, a área detentora das partículas variará muito segundo a direcção com que estas venham embater nos átomos ou nos iões da malha cristalina.

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.

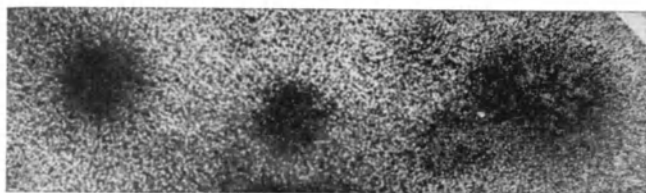
Este facto nos levou a crer que podia estudar-se o fenómeno sob o ponto de vista quantitativo.



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

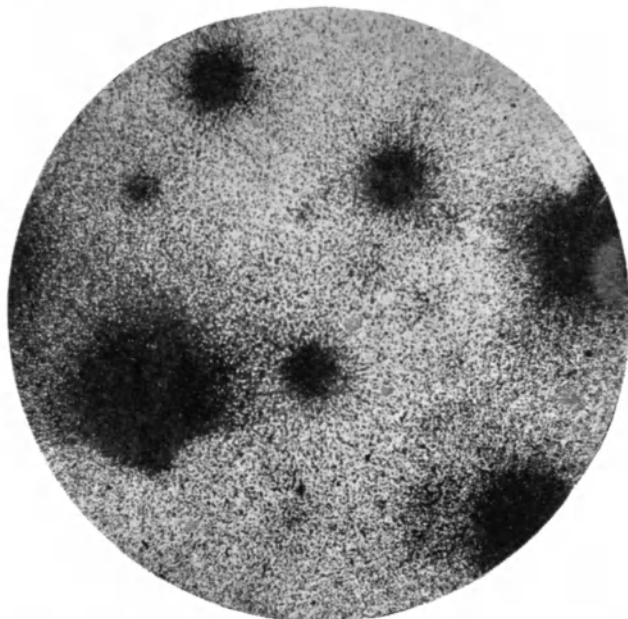


1



2

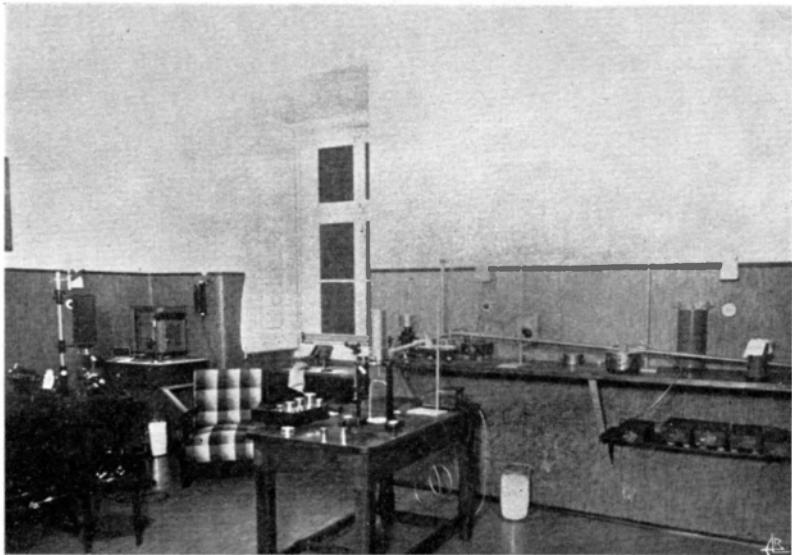
1) Polônio fixado ao longo de uma leve incisão, feita na parafina. Na parte superior da fotografia, mostra-se o aspecto de duas partículas em coalescência. Soluções em ácido azótico normal. Imagens ampliadas cerca de 130 vezes. 2) Micelas fixadas quando estavam em coalescência. Solução de polônio em 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 fotogrâficas 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 aderiria às superfícies de diferentes áreas (11 a 30 cm²). 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, em grammas	Concentração do ácido, em normalidade	Radioactividade da solução, em u. e. s.	Percentagem de polónio, 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 grammas 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 descontínua.

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 liquido que sobre ela estava. Como era de esperar, encontrou-se radioelemento distribuído descontínuamente 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 da solução em u. e. s.	Quantidade de polónio fixado à parafina, em u. e. s. $\times 10^2$	Duração, em minutos, do contacto da solução com a parafina							Concentração do ácido, em normalidade
		1	1	1	1	1	90	90	
20,30	2,80	2,84	2,57	2,83	2,78	4,06	3,99	4,16	1
41,80	—	—	—	—	—	4,72	4,38	4,00	1
50,51	—	—	—	—	—	6,66	6,02	5,13	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	32,86	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 possuíssem 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 sistêmicas.

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.

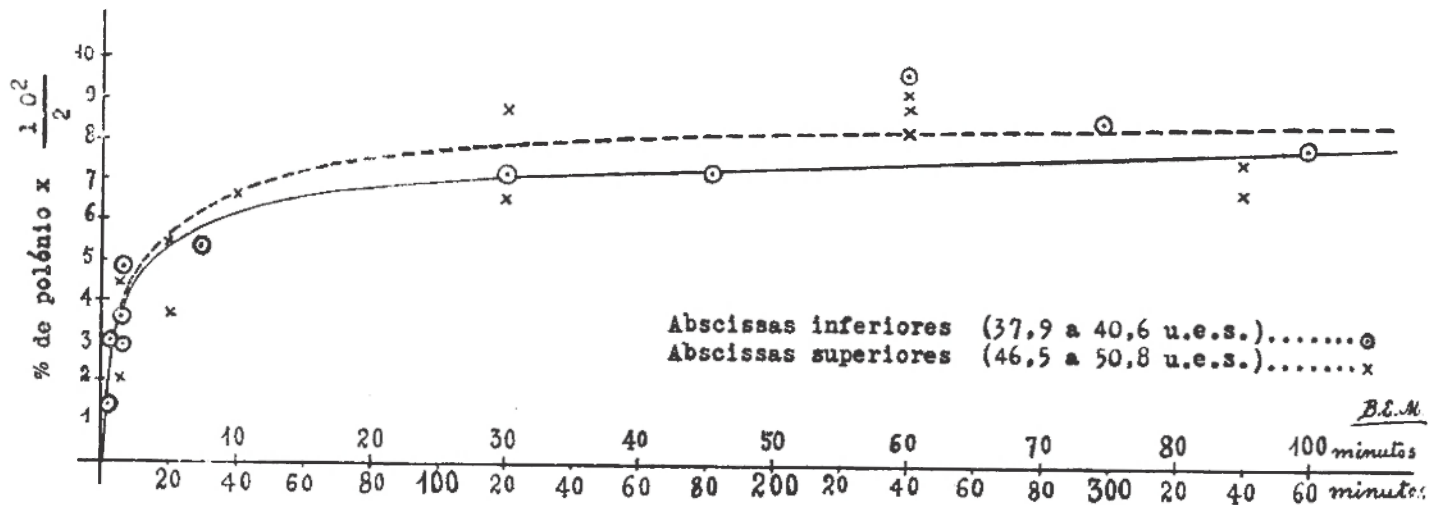


FIG. 1 Duração do contacto das soluções com a parafina.

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 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 meticulosos 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

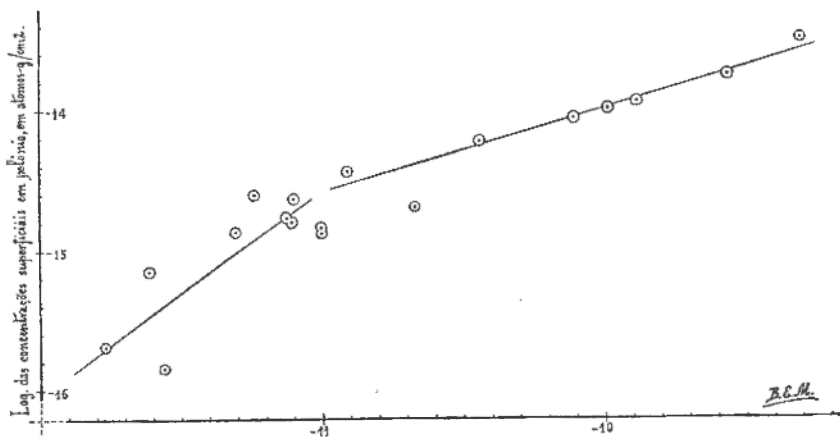


Fig. 2 Logaritmos das concentrações em polônio, em átomos-grama/grama da solução.

e KING (15) com idêntico sistema e também na adsorção de água pelo carvão ou pela sílica, e na do clorofórmio pelo óxido de crómio 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 ∂_1 e ∂_2 as concentrações superficiais, em átomos-grama de polónio por 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 GUSTAVER (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 3N, o polónio se encontra dissolvido na forma de cloreto de polónio, Cl_4Po , 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

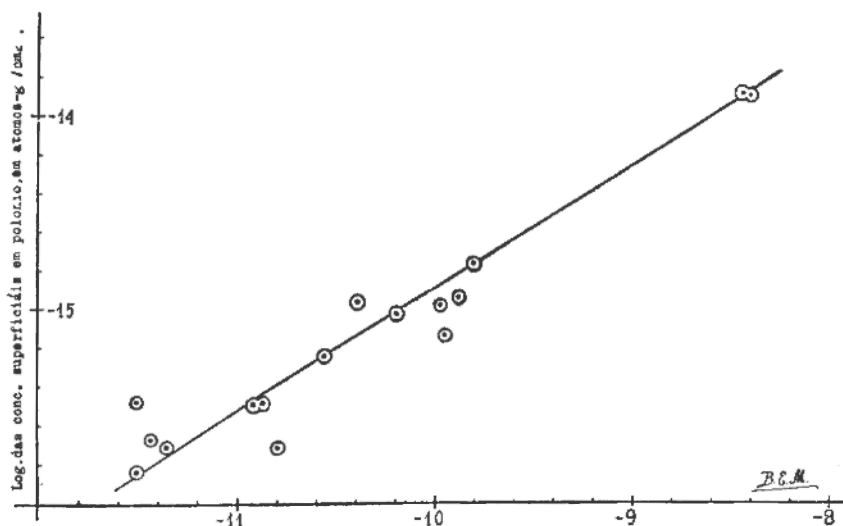


Fig. 3 — Logaritmos das concentrações em polonio, em atomos-grama / grama de solução

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 5N, 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 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 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 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 facultava 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 particulas;

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 particulas 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/cm², 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 particulas radioactivas nessa matéria sólida.

BIBLIOGRAFIA

- (1) P. **LANGÉVIN**: 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.th Colloid Symposium Monograph (1927), 49.
FRANCE: Journ. Amer. Ceram. Soc., 10 (1927), 579 e 871; 11 (1928), 31; 7.th 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) GUSTAVER: Kolloidchem., Beih., 15 (1922), 185.
- (19) HEVESY: Phil. Mag., 27 (1914), 599; Phys. Zeit., 14 (1913), 55.
F. JOLIOU: Tese de doutoramento, Paris, 1930.
C. CHAMIÉ 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. HAISINSKY: 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.

Theorie moderne de la valence

PAR

Madeleine Cordier

Doctor ès-Sciences, Professeur à l'Institut Français de Barcelone

On connaît l'interprétation de la valence donnée à l'aide du schéma de l'atome de BOHR: l'électrovalence s'explique on admettant que les atomes ont tendance à compléter leur couche externe d'électrons de façon à ce qu'elle prenne la configuration du gaz rare le plus voisin de la classification périodique; les deux ions créés sont alors attirés l'un vers l'autre par attraction électrostatique coulombienne. La covalence est plus difficile à expliquer; LEWIS admet que les deux atomes, par exemple deux atomes de chlore, mettent en commun deux électrons, chacun un, de manière que chacun d'eux ait sa couche extérieure saturée: la liaison est assurée par ce doublet commun d'électrons. Mais ceci n'est pas satisfaisant, car des électrons, lorsqu'on ne tient compte que des forces classiques, n'ont aucune chance de s'attirer et l'on ne peut comprendre alors ni l'attraction qu'exercent l'un sur l'autre deux atomes de chlore, ni la stabilité de la molécule Cl_2 , et l'on ne sait pas expliquer non plus, dans cette théorie, le caractère de saturation que manifestent les liaisons covalentes.

Une solution logique des problèmes ainsi posés a été donnée par HEITLER et LONDEN en 1927 par l'utilisation de calculs basés sur la Mécanique Ondulatoire. Je rappellerai sommairement les premiers développements de l'explication quantique des orbites électroniques; un électron est caractérisé par quatre nombres quantiques

qui définissent son énergie, la forme et l'orientation de sa trajectoire; n'est le nombre quantique principal qui peut prendre toutes les valeurs entières de 1 à 7, suivant que l'électron est placé sur les orbites K, L, M, N, O, P, Q, ces seules orbites étant possibles et correspondant à des états stables. Mais chacune de ces orbites, sauf K qui est simple, est multiple, et peut prendre n formes qui sont caractérisées par le nombre quantique azimutal l dont les valeurs possibles sont 0, 1, . . . , $(n - 1)$, la valeur $(n - 1)$ correspondant à une orbite circulaire, tandis que l'ellipticité de l'orbite augmente en même temps que l diminue; les n orbites correspondent à des énergies un peu différentes les unes des autres, tandis que la valeur de l'énergie de l'électron fait un bond, un « saut quantique » quand n varie d'une unité.

De plus l'action d'un champ extérieur peut imposer des orientations privilégiées dans l'espace aux trajectoires elliptiques; ces orientations sont liées au nombre quantique magnétique m qui peut prendre $(2l + 1)$ valeurs possibles depuis $-l$ jusqu'à $+l$, en passant par 0; le champ extérieur peut être un champ électrique ou magnétique imposé du dehors à l'atome, mais c'est le plus souvent le champ dû à un atome voisin.

Enfin pour expliquer toutes les complications que présentent les spectres d'émission et en particulier les dédoublements de raies sous l'influence d'un champ magnétique, c'est-à-dire l'effet ZEEMANN, UHLENBACK et GOUDSMITH imaginèrent que l'électron est animé d'un mouvement de rotation propre sur lui-même, qui peut s'exécuter dans un sens ou dans l'autre; il en résulte que l'électron est pourvu d'un moment cinétique qui est, lui aussi, quantifié et qui ne peut prendre que deux valeurs, plus ou moins un demi: c'est le spin que l'on désigne par la lettre s et dont nous verrons toute l'importance dans la suite.

Donc à chaque électron est attaché un ensemble de quatre nombres, les nombres quantiques, qui le définissent. Mais si l'on considère un ensemble d'électrons il faut, pour régler leur comportement, tenir compte du principe d'exclusion de PAULI: deux électrons ne peuvent pas avoir les quatre mêmes nombres quantiques.

En réalité cette image de l'atome a été profondément bouleversée par la mécanique ondulatoire. On connaît l'idée fondamen-

tale de celle-ci: à tout corpuscule correspond une onde dont la longueur d'onde, λ , et la fréquence, ν , sont liées à son énergie, E , par les relations:

$$\lambda = \frac{h}{m\nu} \quad , \quad \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{E}{h} ,$$

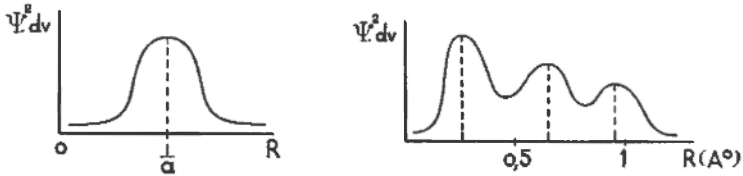
h étant la constante des quanta de PLANCK, m , la masse de l'électron, ν , sa vitesse, c , la vitesse de la lumière.

L'amplitude de l'onde associée est désignée par Ψ ; on sait que l'intensité d'une onde est proportionnelle au carré de l'amplitude, elle est donc Ψ^2 . Or, si on se place au point de vue corpusculaire, on peut dire que l'intensité d'un faisceau d'électrons dépend du nombre d'électrons par cm^3 ; donc on est amené à penser que Ψ^2 mesure la densité électronique dans l'élément de volume situé au point choisi; en considérant alors non plus un ensemble d'électrons, mais un seul électron, Ψ^2 sera la probabilité de présence de cet électron individuel dans l'élément d'espace. Il résulte de ceci un fait extrêmement important, c'est qu'on ne peut prédire exactement la trajectoire que suivra un électron; sa position peut être n'importe où dans le domaine d'onde qui le représente; elle est indéterminée. Mais on peut montrer qu'il est des cas où la position est très bien déterminée, c'est alors la vitesse qui ne l'est plus: ce fait est exprimé dans le principe d'indétermination d'HEISENBERG: on ne peut connaître à la fois avec précision les deux facteurs qui déterminent le mouvement d'un corpuscule: sa position et sa vitesse. Et ceci a encore une conséquence très importante. Revenons au cas où la position ne peut être parfaitement définie: il y aura un élément d'espace d'indétermination où doit se trouver l'électron: si deux électrons 1 et 2 se croisent dans cet élément d'espace, on ne pourra dire à la sortie lequel est 1, lequel est 2: il y a indiscernabilité des électrons.

La fonction d'onde est donnée comme la solution d'une équation générale de propagation des ondes associées aux corpuscules, l'équation de SCHRODINGER; celle-ci remplace l'équation de propagation de NEWTON de la mécanique classique, mais tandis que cette dernière permettait de déterminer avec précision l'orbite d'une par-

ticule, l'équation de SCHRODINGER permet seulement de déterminer la probabilité de trouver la particule dans une certaine position.

Cette conception paraît très éloignée de la conception primitive de BOHR; mais tout d'abord il faut noter que l'on tire de cette nouvelle équation l'existence de niveaux discrets d'énergie, comme le veut la conception de BOHR; d'autre part si l'on trace la courbe de $\Psi^2 \cdot dv$ en fonction de R pour l'hydrogène (dv , élément de volume, R distance de l'électron au noyau) ou pour l'atome de Calcium, on a les courbes suivantes:



Or $\Psi^2 \cdot dv$ représente la probabilité de trouver un électron dans l'élément de volume dv ; donc tandis que la conception de BOHR affirmait que l'électron de l'hydrogène est exactement à une distance déterminée R_0 , la mécanique ondulatoire dit que cet électron peut être n'importe où dans l'espace, mais que la probabilité pour qu'il soit très près ou très loin du noyau est extrêmement faible, tandis que la probabilité de le trouver au voisinage de la distance R_0 est très forte; il n'y a donc plus pour un électron une orbite définie, mais on peut substituer à l'image ponctuelle que l'on s'en faisait, celle d'un nuage de probabilité ou encore d'une densité électronique ou d'une distribution de charge variable avec la distance au noyau; l'électron pourra se trouver partout dans ce nuage mais avec une probabilité plus grande là où la densité de charge est plus grande.

De l'indiscernabilité des électrons va naître une nouvelle forme d'énergie: l'énergie d'échange, qui apparaît dans le calcul mathématique. En effet, quand on cherche à résoudre l'équation d'onde valable pour deux électrons à la fois, on peut d'abord considérer

que les deux électrons se déplacent indépendamment l'un de l'autre; on trouve que la solution est de la forme :

$$\Psi = \Psi_a(1) \Psi_b(2),$$

où $\Psi_a(1)$ ne dépend que des coordonnées du premier électron qui est dans l'état a ,

$\Psi_b(2)$ ne dépend que des coordonnées du secondième électron qui est dans l'état b ,

et l'énergie de l'ensemble du système est égale à la somme des énergies constituantes, $E = E_a + E_b$.

Mais physiquement les deux électrons ne peuvent être distingués l'un de l'autre; donc il doit y avoir aussi la solution

$$\Psi = \Psi_a(2) \Psi_b(1),$$

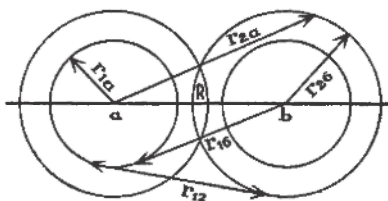
où l'électron 1 est considéré dans l'état b , et l'électron 2 dans l'état a , qui donnera aussi l'énergie totale $E = E_a + E_b$.

D'autres fonctions encore correspondent à la même énergie: ce sont des combinaisons linéaires des deux Ψ précédents: les unes changent de signe quand on intervertit (1) et (2): on les appelle antisymétriques; les autres ne changent pas: on les appelle symétriques. Or, pour définir complètement un électron, il faut tenir compte de son spin et la fonction totale sera le produit de la fonction d'onde d'espace et de la fonction d'onde de spin. On peut alors exprimer le principe d'exclusion de PAULI de la manière suivante: toute fonction d'onde de deux ou plusieurs électrons (en y introduisant les variables de spin) est antisymétrique par rapport à tous les électrons, c'est-à-dire change de signe quand on substitue un électron à un autre; et en particulier pour deux électrons; si bien que la fonction d'onde par rapport aux coordonnées (fonction d'onde d'espace) est symétrique si les spins sont de signes contraires et inversement; elle est antisymétrique si les spins sont parallèles; dans le premier cas on dit que les spins sont antiparallèles. Les spins étant orientés, on a pris l'habitude de les représenter par de

petites flèches, de même sens quand ils sont parallèles $\downarrow\downarrow$, de sens contraires quand ils sont antiparallèles $\downarrow\uparrow$.

Ne négligeons plus l'interaction de COULOMB entre les deux électrons; il se produit alors des perturbations par rapport au mouvement précédent et l'on peut dire que l'expression de l'énergie totale se trouve formée de deux termes l'un, C, qui est un terme classique et qui représente la répulsion coulombienne qui existe entre les deux distributions de charge, l'autre, A, non classique dû à ce que l'électron (1) est partiellement dans l'état (a) et partiellement dans l'état (b), et de même pour l'électron (2): ce serait l'interaction coulombienne de deux différentes parties d'une même densité de charge: on l'appelle l'énergie d'échange, elle est une conséquence fondamentale de la mécanique ondulatoire et la variation d'énergie ΔE , due à la perturbation est $\Delta E = C \pm A$, elle a deux valeurs possibles.

Nous allons voir l'application de ces notions aux liaisons chimiques homopolaires. Commençons par l'étude de la molécule d'hydrogène. Soient deux atomes d'hydrogène dans l'état fondamental: l'énergie totale du



système est égale à deux fois l'énergie fondamentale de l'atome, mais en plus il y a une énergie d'interaction, $E(R)$, qui est nulle quand la distance des atomes, R , est très grande.

Quand la molécule est formée, les deux nuages de charge se recouvrent. Il faut prendre comme fonction d'onde le produit $\Psi_a(1) \cdot \Psi_b(2)$ mais il y aura aussi la solution $\Psi_a(2) \cdot \Psi_b(1)$.

L'énergie potentielle du système sera

$$V = -\frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{1b}} + \frac{e^2}{r_{2a}},$$

mais aussi, puisque les deux électrons sont indiscernables,

$$V' = -\frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{1a}} + \frac{e^2}{r_{2b}}.$$

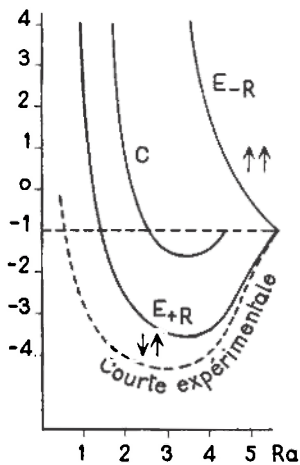
On trouve alors que l'énergie peut se mettre sous les formes

$$E_{+(R)} = \frac{C + A}{1 + S}, \quad E_{-(R)} = \frac{C - A}{1 - S},$$

où C et A ont les significations précédemment expliquées et où S est une intégrale toujours inférieure à 1.

Donc deux atomes peuvent interagir de deux manières différentes, alors qu'en mécanique classique, il n'y a qu'une seule manière. Or, $E_{+(R)}$ ne change pas de signe quand on intervertit les deux électrons :

E_{+R} correspond à la fonction d'onde symétrique, donc aux spins antiparallèles; $E_{-(R)}$, par contre, change de signe quand on intervertit les deux électrons; E_{-R} correspond à la fonction d'onde antisymétrique, donc aux spins parallèles. Les deux atomes d'hydrogène s'attireront ou se repousseront suivant les valeurs respectives de C et de A. La discussion montre que aux grandes distances C et A sont pratiquement nuls: il n'y a pas d'interaction; aux distances moyennes C est numériquement beaucoup plus petit que A, donc le signe de E est celui de A, or A est négatif.



Donc E_{+} est négatif: il correspond à une attraction;

E_{-} est positif: il correspond à une répulsion;

Aux très petites distances les deux atomes se repoussent fortement.

Donc si l'on fait diminuer R à partir des grandes valeurs, aux distances moyennes, les deux atomes s'attirent si les spins de leurs électrons sont antiparallèles; sinon ils se repousseront; $E_{+(R)}$ passe par un minimum pour une valeur de R qui est de l'ordre du rayon de BOHR: c'est la distance de stabilité. E_{-R} est toujours positif; il ne se forme pas de molécule stable quand les spins sont parallèles.

Donc la formation d'une molécule tient essentiellement au phénomène d'échange au sens de la mécanique quantique, et elle est liée à l'orientation réciproque des spins des électrons de liaison.

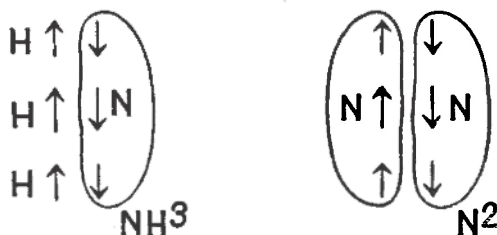
Essayons maintenant d'expliquer le caractère de saturation des liaisons covalentes; étudions l'interaction des deux atomes He et H;

He dans l'état fondamental a ses deux électrons avec des spins antiparallèles, à cause du principe d'exclusion de PAULI; \uparrow de H ne peut s'échanger avec \downarrow de He parce qu'alors les deux spins de He seraient parallèles, ce qui est impossible, puisque les deux électrons de He ne peuvent avoir les mêmes nombres quantiques, donc \uparrow H ne peut s'échanger qu'avec \uparrow He, mais ceci conduit à une répulsion comme nous venons de le montrer: un atome He repousse toujours un atome H; de même pour tous les gaz rares, d'où leur inaction chimique.

Considérons H^2 et H; H^2 a ces deux spins antiparallèles (comme He); donc le phénomène est le même: la molécule H_2 repousse l'atome H: il y a saturation de la liaison.

La répulsion des couches complètes est aussi de très grande importance pour les liaisons ioniques: les ions Na^+ et Cl^- ont même configuration électronique que des gaz rares: mais ils ne sont pas neutres: par suite ils s'attirent à grande distance à cause des forces de COULOMB, mais à petite distance ils se repoussent à cause des forces d'échange des couches saturées: ils restent donc à une certaine distance l'un de l'autre qui détermine ce que nous appelons la « dimension » des ions.

Passons maintenant à la notion de valence: pour qu'un atome puisse exercer une attraction sur un autre, il faut qu'il ait au moins un électron de spin libre, donc la valence va dépendre du nombre d'électrons de spin libre (électrons célibataires). Pour qu'un atome A puisse se lier à deux atomes d'hydrogène, il faut qu'il ait deux électrons de spins libres, c'est-à-dire parallèles: les deux atomes H se lieront à A. Si leurs électrons disposent leurs spins dans le sens opposé à celui des électrons de A: il se forme alors une paire entre A et chaque atome H. De même pour trois électrons: c'est le cas de l'azote et les schémas montrent la formation des molécules:



Dans une double liaison il se formera deux paires de spins antiparallèles entre deux atomes donnés, dans une triple liaison, trois paires: on peut donc déduire la valence d'un atome du nombre de ses spins libres.

Nous avons ici surtout parlé de la liaison covalente, mais la mécanique ondulatoire fait peu à peu disparaître la différence qui existe entre liaison covalente et liaison ionique; en général une liaison est en partie l'une, en partie l'autre.

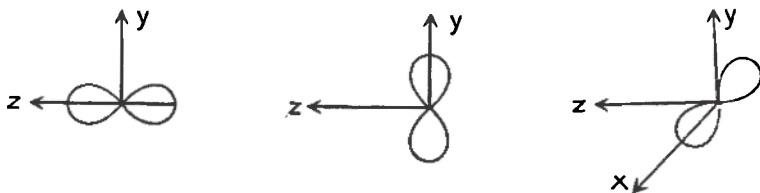
En effet dans une liaison covalente pure, les deux électrons qui l'assurent viennent de la même façon des deux atomes et par suite l'ensemble ne possède pas de moment électrique; au contraire si la liaison est ionique, si R est la distance entre les deux ions supposés monovalents, le moment électrique de la molécule doit être eR (e , charge de l'électron). Or, quand les deux ions s'approchent l'un de l'autre, leur rapprochement déforme les orbitales électroniques extérieures et celles-ci peuvent prendre une configuration plus stable qui met en relation certains électrons et la liaison devient partiellement covalente. Très souvent on constate que le moment polaire de la molécule n'est ni eR , ni 0, mais une valeur intermédiaire entre les deux. On peut dire que la liaison est $x\%$ électrovalente et $(100-x)\%$ covalente, si on a $\frac{\mu}{eR} = \frac{x}{100}$. Ainsi la molécule de HCl peut se former à partir des atomes neutres H et Cl, mais aussi à partir des ions H^+ et Cl^- ; or on trouve $\mu = 1,03 \cdot 10^{-18}$; on connaît R qui vaut: $1,26 \cdot 10^{-8}$ cm² d'où $x = 17$; la liaison Cl-H est 17 % électrovalente et 83 % covalente. Il faut bien comprendre que cela ne veut pas dire que sur un grand ensemble de molécules d'HCl il y en a 17 % qui sont électrovalentes et 83 % covalentes; cela veut dire que la liaison dans chaque molé-

cule est telle que la répartition des électrons de liaisons peut être représentée en combinant mathématiquement 17 % de la répartition électrovalente et 83 % de la covalente: c'est un état qui n'est pas représentable par les figurations habituelles des chimistes.

Il reste à expliquer le phénomène des valences dirigées; on sait que les valences des atomes, quand elles sont supérieures à 1, ont tendance à faire entre elles des angles bien définis; ainsi tout le monde connaît la représentation tétraédrique des quatre valences du carbone; les deux valences de l'oxygène dans l'eau font entre elles un angle de 105-110°. L'existence de ces directions privilégiées est due à la forme des nuages de densité de charge des électrons qui assurent les liaisons et qui sont le plus généralement des électrons de nombre quantique azimutal (l) 0 ou 1, ce que l'on désigne respectivement par électrons s ($l=0$) et électrons p ($l=1$). Nous avons dit que l'état d'un électron est défini par une certaine fonction d'onde, Ψ , qui est la solution de l'équation d'onde de SCHRODINGER; or on trouve que cette équation peut avoir une solution (et une seule) à symétrie sphérique: elle correspond à l'électron dans l'état s : c'est-à-dire qu'il lui correspond une répartition sphérique de la densité des charges électriques par rapport au noyau: on peut représenter conventionnellement la fonction d'onde attachée à chaque état électronique en traçant le contour de la surface à l'intérieur de laquelle il y a une probabilité élevée (95 %) de rencontrer un électron ayant trois valeurs données pour les nombres quantiques, n , l , m ; on peut dire qu'on détermine ainsi le volume occupé par l'électron; pour un électron s , c'est un volume sphérique centré sur le noyau.

Mais l'équation d'onde admet aussi des solutions qui dépendent séparément de chacune des coordonnées, x , y , z : et il y en a trois: il leur correspond les électrons dans l'état p , ou plutôt dans les états p qui sont triples et liés aux valeurs du nombre quantique magnétique m , qui sont 0 et ± 1 .

Les domaines de forte probabilité de présence des électrons p sont trois espaces bilobés, formés de deux portions sphéroïdales accolées au voisinage du noyau:



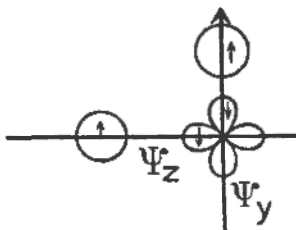
Quand l'atome n'est soumis à aucun champ perturbateur il n'y a pas séparation entre les diverses fonctions d'onde; l'état p est une superposition indéterminée des trois états; mais ceci change sous l'influence d'un champ extérieur et alors les trois zones de densité de charge se placeront perpendiculairement l'une à l'autre. La liaison tend à se former dans la direction selon laquelle la probabilité de présence des électrons qui doivent former une paire est la plus grande; le calcul montre que l'énergie d'échange entre les deux électrons qui vont former le doublet de liaison a sa plus grande valeur quand la droite joignant les noyaux des atomes coïncide avec la direction suivant laquelle les deux fonctions d'onde sont maxima.

Et l'union des deux atomes résulte de l'interpénétration de ces domaines de charge; il se forme des doublets à spins antiparallèles, et ceci est suivi d'une redistribution électronique qui modifie la forme du volume occupé par le doublet. La formation de H^2 qui ne fait intervenir que des électrons s donne une nouvelle distribution symétrique, mais non plus sphérique.

Et la liaison est d'autant plus solide que les nuages de probabilité ont plus de chances de se recouvrir: l'extension du nuage p est plus grande que celle du nuage s , aussi les liaisons assurées par des électrons p sont plus solides que celles qui sont assurées par des électrons s , c'est pourquoi, en particulier, la molécule Cl^2 est plus stable que la molécule Li^2 .

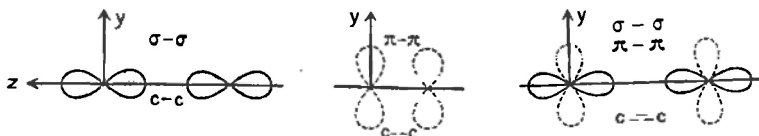
Expliquons la forme de la molécule d'eau l'atome d'oxygène possède deux électrons p non appariés, c'est-à-dire de spins parallèles: en l'absence de champ il n'y a pas séparation des deux fonctions d'onde. Supposons qu'un premier atome d'hydrogène s'approche: une des fonctions d'onde sera alors déterminée, et l'atome d'hydrogène viendra se placer dans la direction correspondante; mettons O_2 , une paire se formant entre l'électron de H et celui de N_2 . On approche un deuxième atome H; il y aura alors une deuxième direction pri-

vilégiée pour le second électron p : ce sera oy perpendiculaire à oz ; c'est suivant cette direction que viendra se placer H, car c'est la seule direction suivant laquelle l'atome pourra être attiré; il se formera encore une paire entre les spins; l'angle de valence devrait être 90° : il est plus grand à cause de la répulsion réciproque des deux atomes d'hydrogène qui ont des électrons avec des spins parallèles.

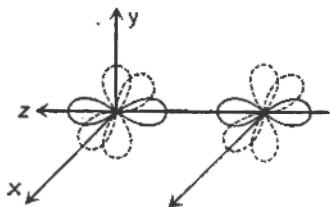


Si on a un atome avec trois électrons célibataires: comme l'azote, en gros les atomes d'hydrogène se placeront suivant les arêtes d'un triangle, les angles ensuite seront un peu ouverts par suite des répulsions mutuelles des électrons d'hydrogène qui ont leur spins parallèles. Ainsi s'expliquent les directions privilégiées de certaines liaisons.

Nous avons vu que dans une double liaison il y a un double appariement d'électrons. On sait que les deux liaisons ne sont pas identi-



ques au point de vue chimique, la seconde liaison étant plus faible par suite plus réactive que la première. Prenons comme exemple l'éthylène. La première liaison entre les deux C se fait au moyen d'électrons p , par une liaison dite σ , c'est-à-dire dans laquelle les nuages de probabilité des électrons ont pour axe de symétrie la droite de liaison des deux noyaux. La deuxième liaison se fait par l'intermédiaire d'électrons p



qui ont leurs nuages de probabilité perpendiculaires à l'axe de liaison c'est une liaison π ; elle n'a plus la symétrie de révolution autour de l'axe de liaison et elle admet seulement un plan de symétrie passant par la ligne des deux atomes de carbone.

L'introduction de la liaison π fait comprendre qu'il ne peut plus y avoir de rotation libre autour de Oz:

par suite il y a possibilité d'isomérisation *cis-trans*. D'autre part, pour la molécule d'éthylène, l'ensemble a une énergie minimale quand les quatre atomes liés aux deux carbones sont dans le plan ou au voisinage du plan de symétrie passant par la ligne de ces deux carbones; donc à l'état fondamental la molécule a une configuration fixée.

Les nuages de probabilité des électrons π se recouvrent moins que ceux des électrons σ , donc la liaison qu'ils assurent est moins forte et ainsi s'explique la réactivité particulière de la double liaison.

Pour former une triple liaison un autre nuage d'électrons $\pi - \pi$ se place suivant l'axe perpendiculaire Ox et il y a donc le même caractère de réactivité que pour la double liaison. Ainsi nous voyons expliquer avec précision les liaisons qui existent entre les atomes d'une même molécule, nous comprenons le phénomène de saturation que présente la liaison covalente, les directions privilégiées de certaines liaisons, la forme déterminée des molécules dans l'état fondamental, et la réactivité particulière des doubles et des triples liaisons. En même temps nous voyons disparaître la distinction nette entre électrovalence et covalence et de plus en plus on admet que les atomes ou les radicaux des molécules organiques sont partiellement ionisés. Il semble que la structure réelle des molécules et les forces qui régissent leur stabilité soient beaucoup plus compliquées qu'on ne le pensait il y a cinquante ans, mais il est certain que, grâce aux méthodes de la mécanique ondulatoire, on pénètre de mieux en mieux ces problèmes et que l'on obtient une représentation de plus en plus profonde et fidèle d'objets dont la complication nous apparaît toujours plus grande à mesure que nous en comprenons mieux la nature intime.

Informações

Revista das Revistas

O pH "ponderado" pH_p, por A. LEVASSEUR (*Révue Général des Sciences*, 1949). As medições de pH, mesmo correctamente efectuadas, são ordinariamente objecto de interpretações erróneas, quando se referem a meios cujo teor em água é fraco.

Consideremos a relação de acção de massas, aplicada à dissociação iónica da água:

$$(1) \quad [H^+][OH^-] = K[H_2O].$$

Para uma solução aquosa ordinária (ou para um colóide aquoso), pode-se, sem erro importante, considerar $[H_2O]$ como uma quase-constante, tendo aproximadamente o mesmo valor que para a água pura. O produto $K[H_2O]$ é, então, também, uma quase-constante, sensivelmente igual a $10^{-14,14}$, o que dá à relação anterior a forma

$$(2) \quad [H^+][OH^-] = 10^{-14,14}$$

de onde se deduzem as consequências clássicas. Por exemplo, se o pH for igual a 7,07, isto é, se for

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7,07},$$

a solução considerada é neutra.

Mas estas mesmas conclusões são absolutamente falsas se, pelo facto de o meio estudado ter um fraco teor em água, não poder admitir-se já para a concentração molecular $[H_2O]$ o mesmo valor que o que corresponde à água pura.

Consideremos um exemplo concreto. Um industrial sustentava, perante nós, certo dia, que certa solução alcoólica, cujo pH era, segundo parecia, igual a 7,07, não podia originar nenhuma corrosão de origem acidibásica, sendo tal pH precisamente o mesmo que o da água neutra. Admitamos, por um instante, a validade do número 7,07, dado pelo industrial, o que implica $[H^+] = 10^{-7,07}$ e consideremos a relação (1). Como $[H_2O]$ está longe de ter, aqui, o mesmo valor que na água pura, o produto $K[H_2O]$ é muito diferente de $10^{-14,14}$. Portanto, $[OH^-]$ é, também, muito diferente de $10^{-7,07}$.

e, por consequência, de forma nenhuma igual a $[H^+]$. A solução proposta afasta-se muito, portanto, da neutralidade.

Casos análogos se podem apresentar para outros líquidos mais ou menos susceptíveis de acção corrosiva, para numerosos produtos da química industrial, como vernizes, produtos de revestimento, pastas semi-fluidas, ou ainda para diversas substâncias estudadas em química biológica, tecidos vivos, secreções, etc.

O pH ordinário e o pH «ponderado». — Admitiremos, pelo menos provisoriamente, que foi possível medir rigorosamente o pH ordinário do meio fracamente aquoso, e que, de acordo com a definição clássica, o número assim obtido é o cologaritmo do número de iões-gramas H^+ , que tal líquido contém por litro.

Trata-se, agora, de definir e de calcular um novo número, para o qual propomos a denominação de pH ponderado (pHp), que representa com exactidão e tão comodamente quanto possível, a acidibasicidade iónica do líquido ou do meio pouco aquoso.

Do ponto de vista da comodidade, exige-se, em primeiro lugar, que certos hábitos que dizem respeito ao pH dos líquidos se mantenham para o pHp, isto é, que se tenha sempre $pHp < 7.07$ quando $[H^+] > [OH^-]$ e $pHp > 7.07$ quando $[H^+] < [OH^-]$. Na mesma ordem de ideias o pHp tem que avizinhar-se tanto mais do pH ordinário, quanto mais rico em água for o líquido estudado. Para um licor completamente aquoso, terá que ser $pHp = pH$.

A definição que a seguir damos obedece a estas diversas condições:

Chamaremos pH ponderado de um líquido pouco aquoso ao pH ordinário de uma solução completamente aquosa para a qual a razão das concentrações dos iões H^+ e OH^- seria a mesma que no líquido estudado.

Cálculo de pH ponderado a partir do pH ordinário. — No que vai seguir-se, designaremos por $[H^{\#}O]$, $[H^+]$, $[OH^-]$ as concentrações moleculares dos corpos ou dos iões no líquido pouco aquoso cujo acidibasicidade iónica pretendemos indicar por intermédio de um número e por $[H^{\#}O]'$, $[H^+]'$, $[OH^-]'$ as concentrações moleculares dos corpos ou dos iões na solução completamente aquosa que, de acordo com a definição dada mais acima, corresponde a tal líquido, pela condição:

$$(3) \quad \frac{[H^+]'}{[OH^-]'} = \frac{[H^+]}{[OH^-]}$$

Por outro lado, poremos:

$$\text{colog}[H^+] = pH \quad \text{e} \quad \text{colog}[H^+] = p'H$$

e de acordo com a própria definição de pH ponderado:

$$pHp = p'H.$$

Temos para o líquido estudado

$$[H^+][OH^-] = K[H_2O]$$

donde :

$$\frac{r}{[OH^-]} = \frac{[H^+]}{K[H_2O]}$$

e, portanto :

$$\frac{[H^+]}{[OH^-]} = \frac{[H^+]^2}{K[HO]}$$

A igualdade (3) escreve-se, então,

$$(4) \quad \frac{[H^+]'}{[OH^-]'} = \frac{[H^+]^2}{K[H_2O]}$$

A solução completamente aquosa satisfaz, além disso, à condição

$$(5) \quad [H^+]'[OH^-]' = K[H_2O]'$$

Estas relações (4) e (5) constituem um sistema de duas equações a duas incógnitas

$$[H^+]', \quad [OH^-]'$$

Resolvendo-o em ordem a $[H^+]'$ e retendo apenas a solução positiva (a solução negativa não tem, evidentemente, significado físico), acha-se:

$$[H^+]' = [H^+] \sqrt{\frac{[H_2O]'}{[H_2O]}}$$

Por consequência :

$$pH_p = p'H = \text{colog } [H^+]' = \text{colog } [H^+] - \frac{1}{2} \log \frac{[H_2O]'}{[H_2O]}$$

ou ainda :

$$pH_p = pH - \frac{1}{2} \log \frac{[H_2O]'}{[H_2O]}$$

Sendo a concentração molecular da água pura igual a $1.000/18 = 55,5$, podemos, sem erro apreciável, admitir este mesmo valor para $[H_2O]'$.

A expressão do pH ponderado é, pois, definitivamente :

$$(6) \quad pH_p = pH - \frac{1}{2} \log \frac{55,5}{[H_2O]}$$

Exemplo de aplicação. — Consideremos um líquido cujo pH seja igual a 7,07 e que contenha, por litro, 10 g de água, ou seja 0,555 moléculas-grama. O respectivo pH ponderado será, de acordo com a fórmula (6):

$$\text{pHp} = 7,07 - \frac{1}{2} \log \frac{55,5}{0,555} = 7,07 - 1 = 6,07.$$

Isto equivale a dizer que uma solução completamente aquosa para a qual a razão das concentrações dos iões H^+ e OH^- é a mesma que no líquido pobre em água que considerámos, tem um pH igual a 6,07. O líquido estudado não é, pois, neutro, mas ácido.

E evidentemente útil que os estados de acidibasicidade de tais meios possam exprimir-se numa escala cujos algarismos correspondam, pela sua significação prática, aos da escala dos pH ordinários. A notação do pH ponderado parece, pois, destinada a prestar tais serviços, quanto mais não seja por evitar, de forma quase automática, graves erros de interpretação.

Biblioteca

Livros recebidos:

- A Crise Internacional e a Política Externa Portuguesa*, por AUGUSTO DE CASTRO — Academia das Ciências, 1949.
Anuário Académico de 1950 — Academia das Ciências de Lisboa.
Deux « Autos de Gil Vicente, restitués à leur auteur », por I. S. РЕВАН — Academia das Ciências de Lisboa, 1949.

Revistas recebidas:

- Anais da Faculdade de Farmácia do Porto*, 1949.
Anuário de Pesos e Medidas, n.º 8, 1947.
Boletim da Academia das Ciências de Lisboa, Outubro, 1949.
Boletim da Direcção Geral das Indústrias, Janeiro, 1946.
Boletins da Direcção Geral dos Serviços Industriais.
Boletim da Sociedade de Geografia, n.ºs 5 e 6, 1947.
Boletim de la Sociedad Química del Peru, Dezembro, 1949.
Boletim da Ordem dos Engenheiros, n.ºs 73 e 75, 1950
Books on Science, U. S. A.
British Abstracts, Janeiro e Fevereiro, 1950.
Bulletin des Travaux de la Societé de Pharmacie de Bordeaux, IV, 1949.
Índice Cultural Espanol, n.ºs 49, 50, 51 e 52, 1950.
Jornal dos Farmacêuticos, n.ºs 69 e 70, 1949.

Portugal Médico, n.ºs 1 a 4, 1950.

Revista da Faculdade de Ciências, Coimbra, 1949.

Revista da Ordem dos Engenheiros, Abril, 1950.

Revista de la Facultad de Farmacia y Bioquímica, Lima-Peru, 3.º trimestre, 1949.

Revista de la Facultad de Química, Peru, 3.º e 4.º trimestre, 1949.

Trabalhos de Antropologia e Etnologia, Porto, 1947 e 1949.

Turttox News, Outubro, 1949.

Uitgeverij Dr. W. Junk, 1950.

Comissão Técnica dos Métodos Químico-Analíticos

Esta comissão, nomeada por despacho de Sua Excelência o Sr. Ministro da Economia, de 15 de Dezembro de 1949 e reorganizada em harmonia com o disposto no § único do artigo 1.º e Artigo 3.º do Decreto-Lei n.º 37.630, de 24 de Dezembro do mesmo ano, tem actualmente a seguinte composição:

PRESIDENTE: Engenheiro-Agrónomo, Luís Cincinato Cabral da Costa, Professor Catedrático do Instituto Superior de Agronomia.

VICE-PRESIDENTES: Doutor D. António Augusto Álvares Pereira de Sampaio Forjaz Pimentel, Professor Catedrático da Faculdade de Ciências de Lisboa e Engenheiro António Herculano Guimarães Chaves de Carvalho, Professor Catedrático do Instituto Superior Técnico.

SECRETÁRIO: Engenheiro-Agrónomo Pedro Manso Lefèvre, Professor Extraordinário do Instituto Superior de Agronomia.

VOGAIS:

Nos termos da alínea a) do artigo 3.º do Decreto-Lei n.º 37.630:

Doutor D. António Augusto Álvares Pereira de Sampaio Forjaz Pimentel, Professor Catedrático da Faculdade de Ciências de Lisboa;

Doutor António de Mendonça Monteiro, Professor Catedrático da Faculdade de Ciências do Porto;

Doutor António Jorge Andrade de Gouveia, Professor Catedrático da Faculdade de Ciências de Coimbra;

Doutor Henrique José Serrano, Professor Catedrático da Faculdade de Engenharia do Porto;

Engenheiro-Agrónomo Luís Anibal Valente de Almeida, Professor Catedrático do Instituto Superior de Agronomia;

Engenheiro António Herculano Guimarães Chaves de Carvalho, Professor Catedrático do Instituto Superior Técnico;

Doutor Abel da Silva Pereira, Professor Extraordinário da Faculdade de Farmácia do Porto.

Nos termos da alínea b) do mesmo artigo:

Director do Laboratório Central de Normalização e Fiscalização de Produtos, Engenheiro-Agrónomo Isidoro de Oliveira Carvalho Costa Neto;

Director do Laboratório Químico-Agrícola, Luís António Rebelo da Silva, Engenheiro-Agrónomo Jonas da Silva Wahnnon;

Director do Laboratório de Patologia Veterinária, Dr. João Manso Ribeiro (funções que exerce transitoriamente, nos termos da Portaria de 27 de Outubro de 1949, publicada no *Diário do Governo* n.º 251, 2.ª série, de 29 do mesmo mês);

Director do Laboratório de Ensaios Físico-Químicos da Direcção Geral dos Combustíveis, Engenheiro-Químico Carlos Martins Areias Caldeira;

Director dos serviços técnicos de higiene de alimentação e bromatologia da Direcção Geral de Saúde, Dr. Bernardino Alves Vicente de Pinho;

Chefe do Laboratório da Direcção Geral das Alfândegas, Engenheiro-Químico Dinis Mendes Boga;

Chefe do Laboratório anexo à 1.ª delegação da Inspecção Geral dos Produtos Agrícolas e Industriais, Engenheiro-Agrónomo César Augusto Vieira;

Chefe do Laboratório da Estação Agrária do Porto, Engenheiro-Agrónomo Mário da Cunha Ramos.

Nos termos da alínea c) do mesmo artigo:

Engenheiro-Agrónomo Vasco Armando Canhoto Vidal, Chefe do Departamento Químico-Tecnológico da Estação Agronómica Nacional;

Engenheiro de Minas António José Adriano Rodrigues, Professor Catedrático da Faculdade de Engenharia do Porto;

Doutor Rui Gustavo Couceiro da Costa, Professor Catedrático da Faculdade de Ciências de Coimbra;

Engenheiro-Químico Francisco de Magalhães Ilharco, Professor Catedrático do Instituto Superior Técnico;

Engenheiro-Agrónomo Eugénio Margarido Correia, Professor Extraordinário do Instituto Superior de Agronomia;

Engenheiro-Químico Fernando Maria de Oliveira Bandeira de Melo, do Laboratório Central de Normalização e Fiscalização de Produtos;

Engenheiro-Químico José Maria Mercier Marques;

Engenheiro-Químico Adalberto de Campos Brito, da Direcção Geral dos Serviços Industriais;

Engenheiro-Químico Raul Fiúza de Albuquerque Cabral;
Engenheiro-Agrônomo Mário dos Santos Pato, Director da Estação
Vitivinícola da Beira Litoral (Anadia);
Doutor João Manso Ribeiro, da Estação Zootécnica Nacional.

A sua primeira reunião teve lugar em 11 de Janeiro p. p., tendo-se constituído uma Subcomissão, de que fazem parte o Presidente, Vice-Presidente e Secretário da Comissão, para elaborar e propor o indispensável Regulamento Interno, conforme o previsto no mesmo Decreto e outras, às quais foram distribuídos, para estudo, processos pendentes, que oportunamente terão de ser apreciados em reunião plenária.

C. V.