

RUY GUSTAVO GOUCEIRO DA COSTA

1.º assistente de Química da Universidade de Coimbra

ANÁLISE
DOS
GASES ESPONTÂNEOS
DAS
NASCENTES DE ÁGUAS
MINERAIS



COIMBRA

IMPRESSA DA UNIVERSIDADE

1927

Sala

Gab. 5-

Est. 6

Tab. 35-

N.º 13

Sala

Gab. 5-

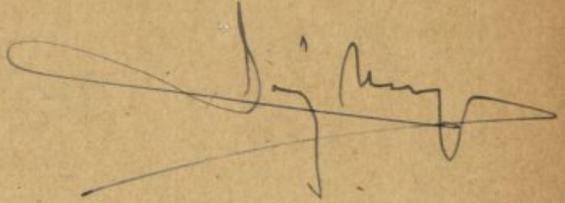
Est. 6

Tab. 35-

N.º 13

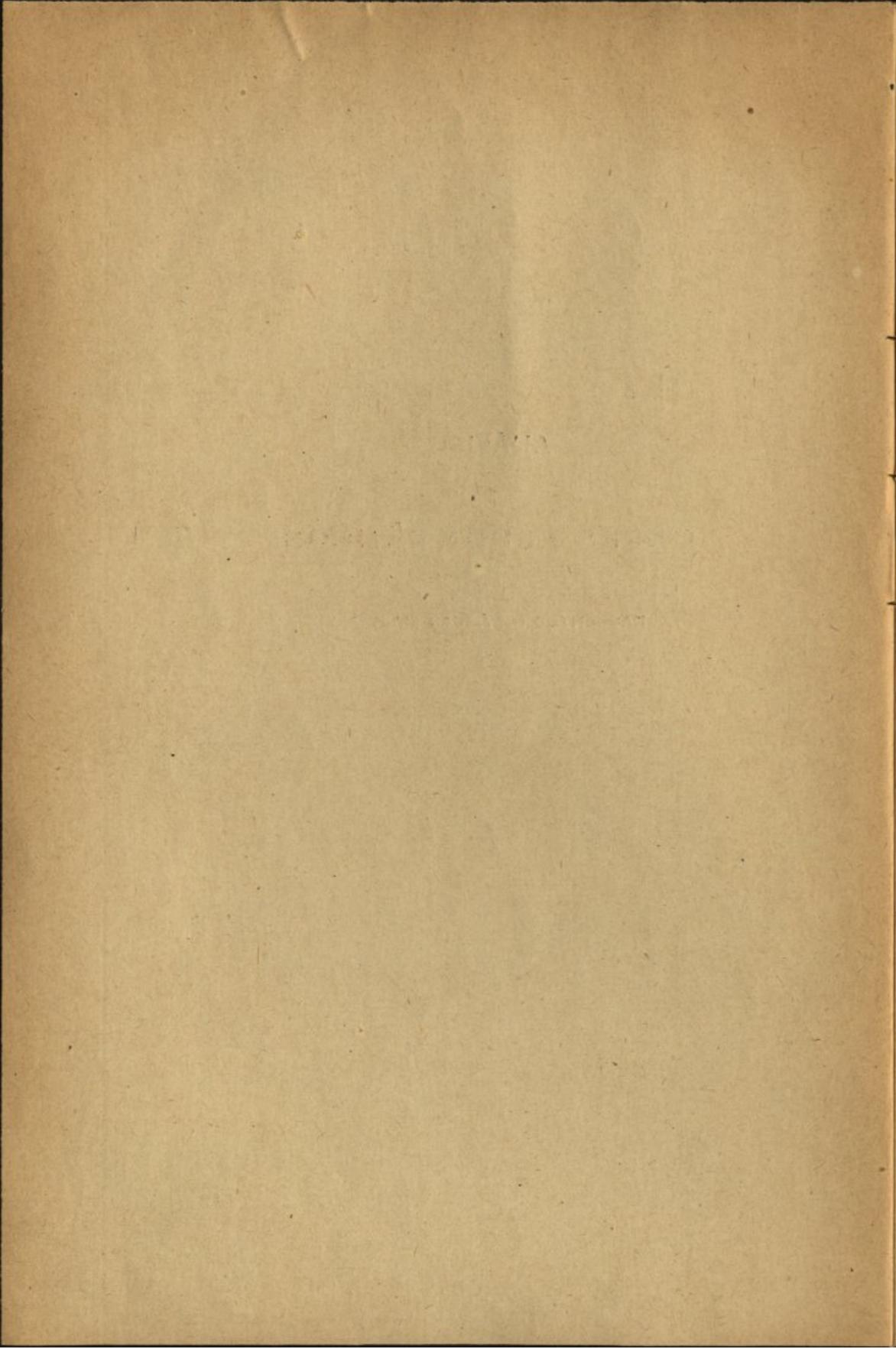
5-
8
35
13

Oferece para archivar
o director clinico



ANÁLISE
DOS
GASES ESPONTÂNEOS
DAS
NASCENTES DE ÁGUAS MINERAIS

13



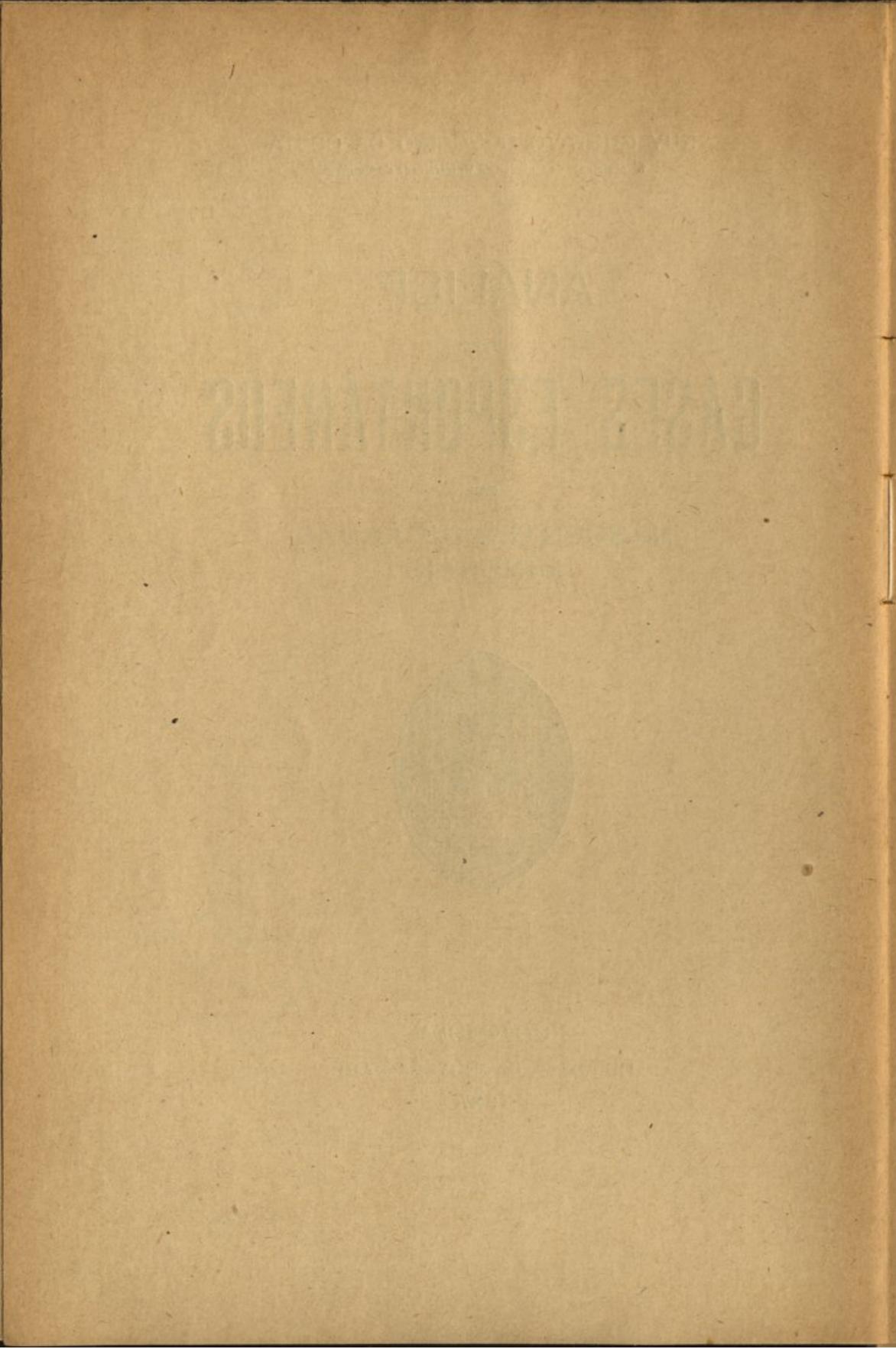
RUY GUSTAVO COUCEIRO DA COSTA

1.º assistente de Química da Universidade de Coimbra

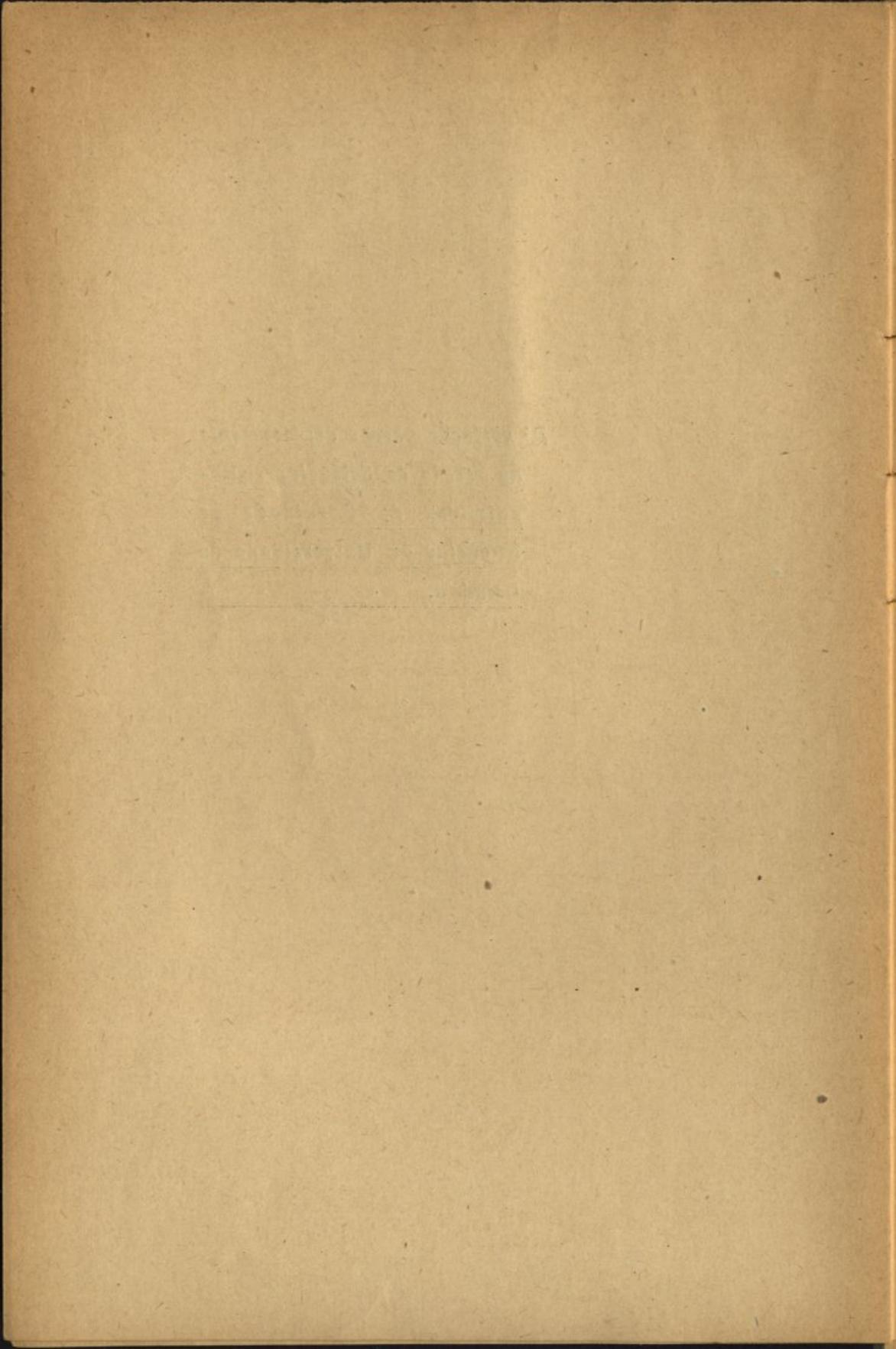
ANÁLISE
DOS
GASES ESPONTÂNEOS
DAS
NASCENTES DE ÁGUAS
MINERAIS



COIMBRA
IMPRESA DA UNIVERSIDADE
1927



Dissertação para o doutoramento
na secção de Ciências fisico-
químicas da Faculdade de
Sciências da Universidade de
Coimbra. - - - -



PREFÁCIO

Quando no começo de 1924, pensámos em fazer um trabalho que fôsse objecto duma dissertação para doutoramento, consultámos o Dr. Alvaro Basto, então Director do Laboratório de Química da Universidade de Coimbra. Sugeriu-nos este ilustre professor, por cuja memória conservamos o maior respeito e admiração, o estudo dos gases espontâneos das águas minerais pelo método de químicos franceses srs. Charles Moureu e Adolphe Lepape.

Lêmos êstes trabalhos e, convencidos de que não nos seria possível, devido à técnica complicada e à falta de recursos, fazer êsse estudo em Coimbra, resolvemos, certos também do seu grande interesse, ir fazê-lo ao Colégio de França, onde trabalham os referidos químicos.

Trabalhámos ali durante quatro meses no Laboratório de Química Física do Instituto de Hidrologia, dirigidos pelos srs. Moureu e Lepape. Levámos amostras dos gases espontâneos das nascentes de Luso e Curia e sôbre estas amostras fizemos a nossa aprendizagem e o nosso trabalho.

É intenção nossa estudar as outras nascentes portu-

guesas. Nos outros países o estudo está feito e entre nós pouco há além do nosso trabalho; não o alargámos já a outras nascentes porque o Laboratório onde trabalhamos não tem podido, por falta de recursos, obter o material necessário.

Aos químicos franceses srs. Moureu e Lepape, que tão bem nos dirigiram e tanto nos ensinaram, deixamos aqui expressos o nosso agradecimento e a nossa admiração. Ao seu preparador sr. Marcel Geslin significamos também aqui o nosso agradecimento pelo valioso auxílio que sempre nos prestou.

5807-21 - 0331

CAPÍTULO I

Os gases espontâneos. — Em tôdas as nascentes de águas minerais há um desenvolvimento maior ou menor de gases.

O desenvolvimento pode ser contínuo ou intermitente e observa-se ao longo de toda a superfície ou apenas em determinadas regiões.

Na nascente da Curia o desenvolvimento é contínuo e em tôda a superfície. O mesmo não sucede com a nascente dos Olhos, das mesmas termas, em que o desenvolvimento é intermitente e apenas numa determinada região.

Os débitos variam muito. Na nascente dos Olhos, da Curia, foram-nos necessários dois dias para encher um frasco de dois litros como adiante indicaremos, ao passo que no Luso gastámos apenas um quarto de hora. Menos se gastaria ainda nas Pedras Salgadas.

O nosso trabalho occupa-se da análise destes gases, a que chamaremos *espontâneos*.

Colheita. — O processo a seguir na colheita dos gases espontâneos depende da natureza dos gases e do modo como se faz a captação da água.

Esta captação ou se faz construindo um tanque em volta da nascente ou por meio dum tubo de sonda.

Caso o tanque seja acessível, como succede na Curia e no Luso, o método é o seguinte : toma-se um frasco de um

ou meio litro (1), que se lava prèvia e cuidadosamente com água da nascente, e enche-se, tendo o cuidado de expulsar todo o ar; a água deve ser recolhida tão profundamente quanto possível. Toma-se depois um funil de

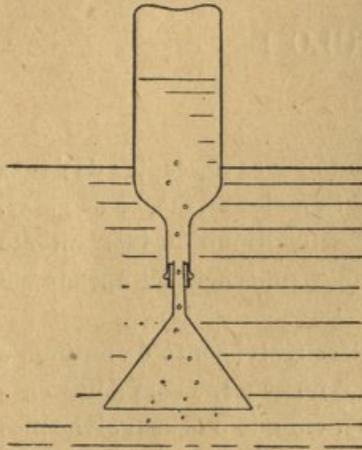


Fig. 1

dimensões apropriadas e, uma vez cheio com as precauções anteriores, adapta-se ao gargalo do frasco por meio de uma rôlha furada, como indica a fig. 1. Durante esta operação o funil e o frasco devem conservar-se mergulhados no tanque tão profundamente quanto possível. Fixa-se o sistema na posição que indicamos na figura. Para conseguir êste fim podemos suspender o frasco com uma ar-

mação de arame a que se prendem uns pesos, a fim de evitar que o frasco se desloque quando cheio de gás; foi êste o método por nós aplicado na colheita dos gases espontâneos da nascente dos Olhos e da nascente do Luso. O gás entra no funil e desloca a água do frasco. Quando estiver cheio, tira-se o funil e fecha-se o frasco com uma rôlha de borracha ou cortiça, mantendo-o sempre mergulhado. Convêm deixar alguns c. c. de água porque, conservando-o sempre invertido, conseguimos mantê-lo rigorosamente fechado. Tira-se o frasco do tanque, mergulha-se o gargalo numa cápsula contendo lacre ou parafina

(1) Um frasco maior não se manipulará bem na tina de mercúrio.

fundida, retira-se e deixa-se solidificar a massa aderente. Nunca nos devemos esquecer de colocar uma etiqueta. Se os frascos não forem transportados pelo analista, os caixotes em que os acomodamos devem ter as indicações precisas para aqueles estarem sempre invertidos.

Se o tanque fôr inacessível, como sucede em algumas das nossas nascentes de Trás-os-Montes, e estiver rigorosamente fechado, podem-se recolher os gases numa tina de madeira para onde se conduziu a água do tanque por meio duma canalização estanque.

Caso a captação seja feita por um tubo de sonda estanque, pode também usar-se a tina de madeira, que se enche por meio duma derivação estanque dêsse tubo.

Quando é grande a percentagem de gás carbónico, será preciso fazer grandes colheitas para podermos dosear os gases restantes. Recolhem-se então um ou dois litros do gás da nascente e os restantes frascos enchem-se com o gás descarbonatado da seguinte maneira: tomam-se dois frascos de dois litros, B e B', com tubuladura na base (fig. 2). Nessas tubuladuras adaptam-se rôlhas atravessadas por tubos de vidro, que se ligam com um tubo de borracha. Do frasco B saem mais dois tubos, que atravessam uma rôlha introduzida no gargalo. Um dêesses tubos sai da parte superior do frasco e é dobrado de maneira que mergulhe na tina C. O outro sai do fundo do frasco e está ligado por um tubo de borracha a um funil. Estes dois tubos são munidos de torneiras, P e P'. As rôlhas devem ser tôdas parafinadas. Os frascos B e B' contem uma solução saturada de potassa, fervida para expulsar o ar dissolvido. A tina C contém água da nascente. O funil mergulha no tanque ou na tina de madeira. Começa-se por expulsar o ar do frasco B, fechando P, abrindo P' e levantando B', até que a solução encha completamente E.

Para expulsar o ar de D fecha-se P', abre-se P e baixa-se B'; a água sobe ao longo de D e desloca o ar para o frasco B. Este ar elimina-se novamente, como já foi dito. Esta operação tem de ser feita cuidadosamente e repetida até eliminar todo o ar. Feito isto, mantendo B e B' ao mesmo

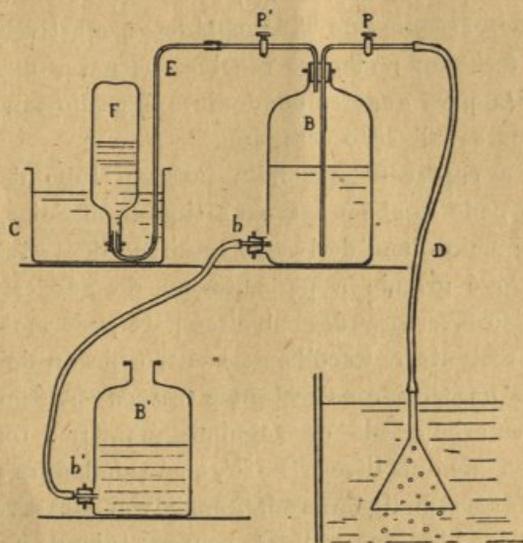


Fig. 2

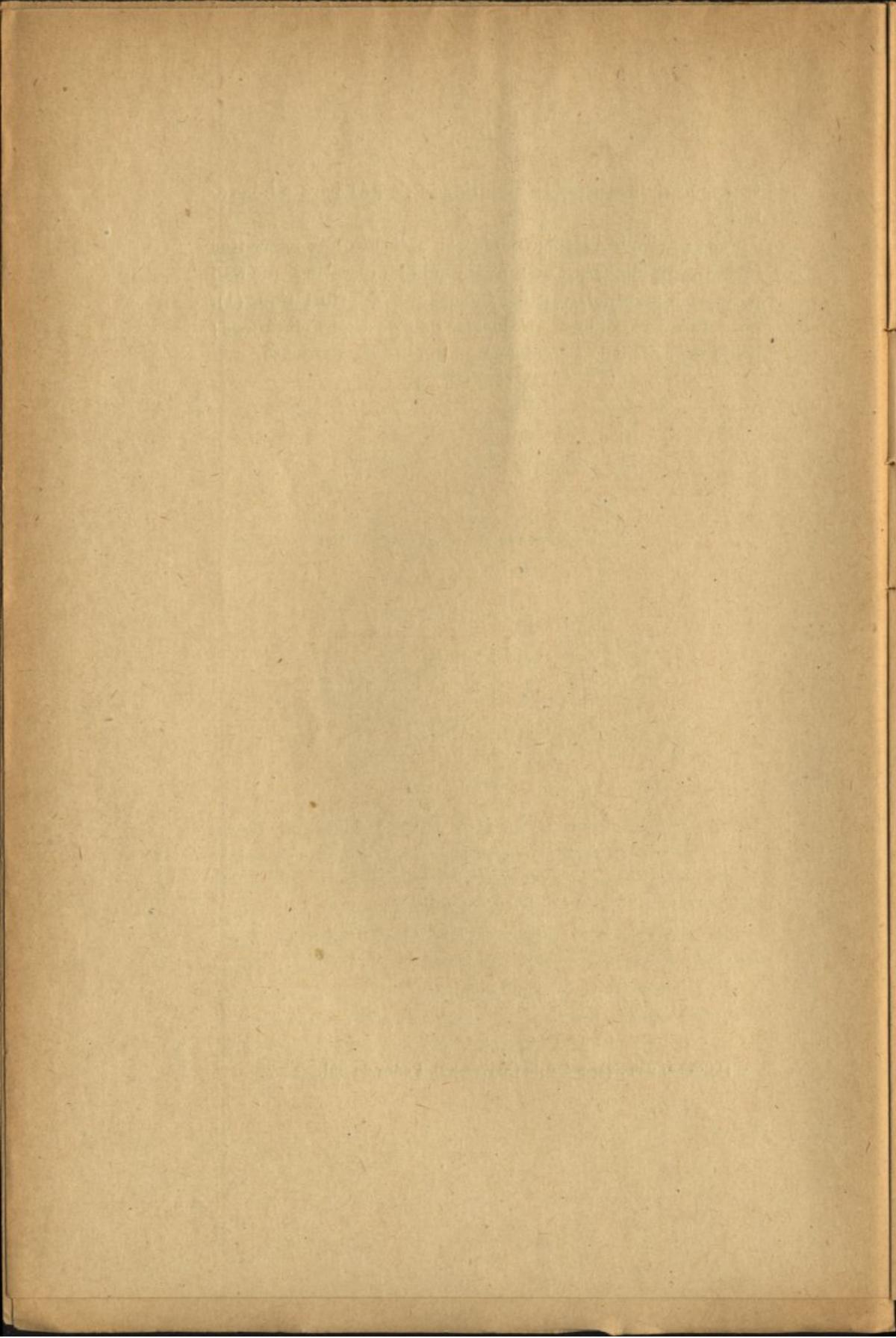
nível e fechadas P e P', deixa-se acumular o gás no funil. Quando estiver cheio, abre-se P e aspira-se o gás para o frasco B, baixando-se B'. Expulsa-se o gás descarbonatado para o ar e repete-se esta operação duas ou três vezes para eliminar completamente algum ar que tenha ficado retido. Depois desta lavagem, o gás recolhido em B passa para o frasco F, de 1 ou meio litro, que se inverte, depois de cheio com água da nascente, na extremidade do tubo E. Procede-se depois como já foi dito.

A colheita é por vezes muito longa e pode ser preferível

transportar uma grande quantidade de gás para o laboratório.

Este método também pode ser aplicado nas nascentes muito profundas ou que tenham uma temperatura que não permita a manipulação dos frascos no próprio tanque (1), para fazer a colheita ordinária dos gases espontâneos; neste caso, B e B' enchem-se com água da nascente.

(1) Como nas nascentes de Chaves e S. Pedro do Sul.



CAPÍTULO II

Análise sumária dos gases não raros

Material

Tina de mercúrio. — A tina que empregámos é talhada num bloco de lioz com a forma de um prisma rectangular, com a base de $0^m,54$ por $0^m,44$ e a altura de $0^m,38$. A espessura das paredes é de $0^m,045$ e estas são planas. A projecção horizontal está representada na fig. 3. A parte F tem uma profundidade de $0^m,24$ a partir de G, G e o comprimento de $0^m,41$; G, G tem a profundidade de $0^m,09$ e a largura de $0^m,1$. H, H são furos rectangulares com a profundidade de F e a largura de $0^m,01$ e III são furos

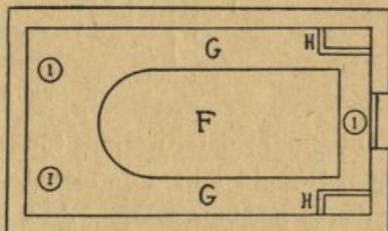


Fig. 3

cilíndricos com o diâmetro de $0^m,03$ e a mesma profundidade. Um dos furos I está adiante duma placa de vidro com $0^m,05$ de espessura e $0^m,1$ de comprimento, cimentada aos bordos da tina, aí interrompidos. Esta placa vai até ao nível de G, como se vê na projecção vertical da tina (fig. 4).

A tina assenta num suporte de castanho, indicado na fig. 4, que pode resistir à carga de 400 quilos. Êste suporte forma em volta da tina uma goteira, com a largura

de 0^m,15, impermeável ao mercúrio e sem descontinuidades ; alguma que apareça deve ser imediatamente tapada com resina. A superfície superior da tina deve estar a uma altura compreendida entre 1^m e 1,^m10. Permite assim o trabalho em pé cômodamente.

A quantidade de mercúrio que uma destas tinas deve

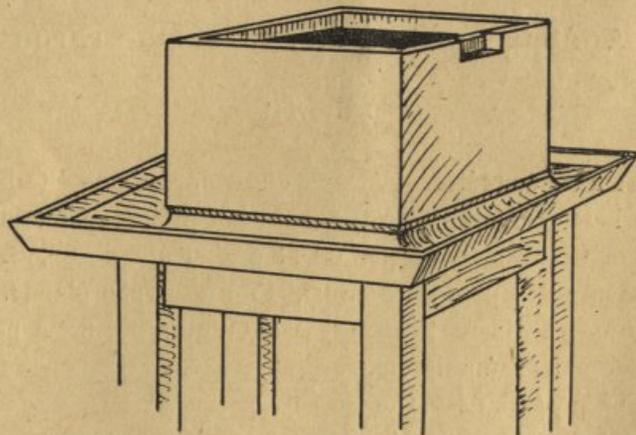


Fig. 4

conter para dela tirarmos tôdas as vantagens, deve ser tal que, tirando 1 litro de mercúrio, a parte G, G fique ainda coberta por uma camada de 2 ou 3 centímetros de altura. Conseguimos êste fim com dezoito litros de mercúrio. Para a maior parte das manipulações basta que o mercúrio na parte profunda atinja $\frac{2}{3}$ da altura das paredes desta.

Deve empregar-se mercúrio puro ; o mercúrio comercial serve geralmente. Não se devem mergulhar na tina metais capazes de se amalgamar. Quando o mercúrio está húmido deve imediatamente secar-se com papel de filtro, e, caso a sua superfície se suje por qualquer razão, limpa-se, fazendo deslizar ao longo dela um tubo de vidro fechado nas duas extremidades com rôlhas. O mercúrio sujo, que

fica aderente às paredes dêste tubo, desloca-se por meio dum cartão para a goteira de madeira; quando estiver uma quantidade suficiente acumulada nesta goteira, remove-se e purifica-se. Para isto, eliminamos primeiramente as poeiras, colocando o mercúrio num copo e fazendo passar, por meio dum tubo, uma corrente rápida de água na sua superfície, e a seguir eliminamos as gorduras, agitando-o durante umas horas com ácido sulfúrico concentrado, numa ampola de extracção. O ácido separa-se facilmente e algum que ainda fique aderente elimina-se com papel de filtro, mesmo já na tina. O mercúrio que cai ao chão purifica-se também dêste modo.

A tina descrita foi a que Berthelot empregou nas suas célebres experiências sôbre os gases orgânicos. Está hoje no Laboratório de Química Física do Instituto de Hidrologia do Colégio de França.

Buretas. — Usámos as seguintes buretas:

Buretas cilíndricas de 25 c. c., graduadas em décimas de c. c., com o diâmetro de 10 a 12 mm., feitas de cristal com paredes espessas (1^{mm},5).

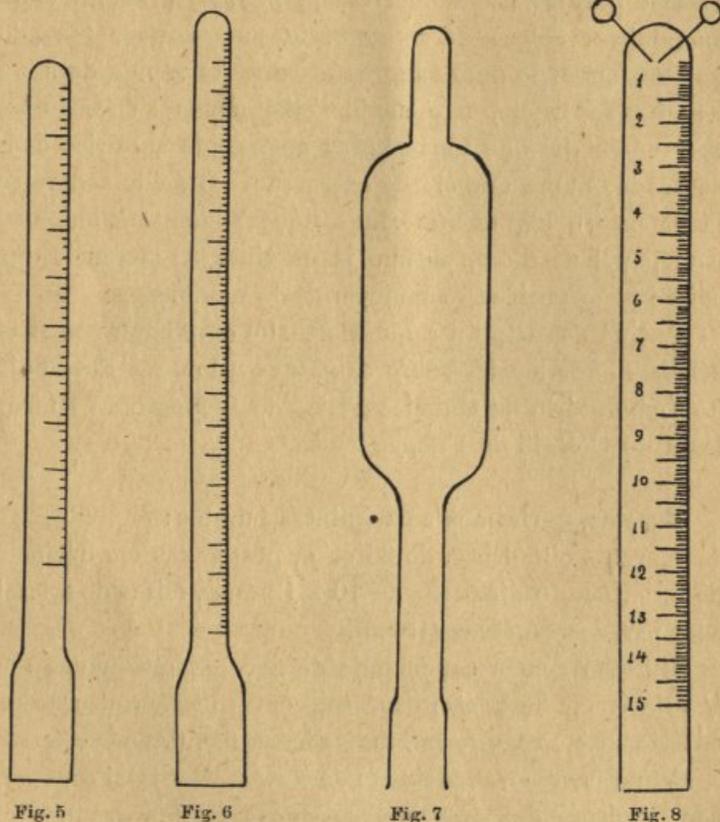
Buretas com a capacidade de 2 c. c., graduadas em $\frac{1}{50}$ de c. c., de cristal espesso, com a mesma altura das anteriores e com a forma indicada na fig. 6.

Buretas com a capacidade de 5 c. c., de cristal espesso, com a altura das anteriores e com a mesma graduação. (Fig. 5).

Buretas de 25 ou 50 c. c., munidas duma dilatação com a forma indicada na fig. 7. Só são graduadas na parte inferior, que, por ter pequeno diâmetro, permite avaliar facilmente a centésima de c. c.

Eudiómetros. — São buretas cilíndricas de 30 c. c., diâ-

metro 12^{mm}, graduadas em décimas de c. c. Junto à parte fechada, as paredes da bureta são atravessadas, em pontos diametralmente opostos, por fios de platina. O compri-



mento dos fios dentro do tubo é tal que as extremidades ficam a uma distância de 1^{mm}. Exteriormente, os fios são dobrados em anel (fig. 8).

Operações a realizar

Introdução de gás nas buretas. — Principia-se por lavar a bureta com mistura crômica e depois, repetidas vezes,

com água destilada. Seca-se lavando-a com álcool e fazendo-a atravessar por uma corrente de ar quente; esta corrente pode obter-se com o fole dos maçaricos, obrigando o ar a atravessar um tubo de cobre aquecido ao rubro numa pequena extensão e ligado por um tubo de borracha a outro de vidro que se introduz até ao fundo da bureta. Enche-se depois com mercúrio, mergulhando-a tão profundamente quanto possível na tina. Ficam sempre aderentes às paredes pequenas bôlhas de ar que se eliminam tirando a bureta da tina, tapando-a com o polegar, deixando sair um pouco de mercúrio e fazendo passear a bôlha de ar assim obtida ao longo das paredes; esta bôlha apanha tôdas as outras. Acaba-se de encher com mercúrio e inverte-se a bureta na tina. Fixa-se introduzindo-a num dos furos da tina ou, caso o mercúrio não cubra a parte GG, (fig. 3), apoiando-a num bordo de F, com a extremidade mergulhada apoiada na parte inferior da parede oposta.

A maneira de proceder depende agora do recipiente que contém o gás. Sendo um frasco, até 200 c. c., a operação é simples. Se o frasco está rolhado, inverte-se na tina e tira-se a rôlha debaixo do mercúrio e se está invertido num pequeno copo com mercúrio, mergulha-se o frasco e copo na tina e retira-se o copo. Segura-se o frasco com uma mão e com a outra introduz-se na tina um pequeno funil de vidro, com a haste para cima, mergulhando-o lentamente e esfregando as paredes com os dedos para eliminar as bôlhas de ar. Passa-se o funil para a mão que tem o frasco. Com a mão livre toma-se a bureta e introduz-se nela a haste do funil. Larga-se êste e encosta-se-lhe o gargalo do frasco, que se inclina lentamente. O gaz passa para a bureta e, com um pouco de prática, consegue-se fazer passar o volume desejado. Fixa-se a bureta como anteriormente e retira-se o frasco invertido num copo. Caso

o frasco seja de dimensões maiores, tem de se recorrer a um aspirador.

O aparelho consta de dois frascos de 1 ou $\frac{1}{2}$ litro, A e B, com tubuladura na base. Estas tubuladuras são rodadas a esmeril de modo que se possa introduzir nelas tampões de vidro ocós, também rodados, que terminam por tubos (fig. 9). Estas rodagens devem ser lubrificadas

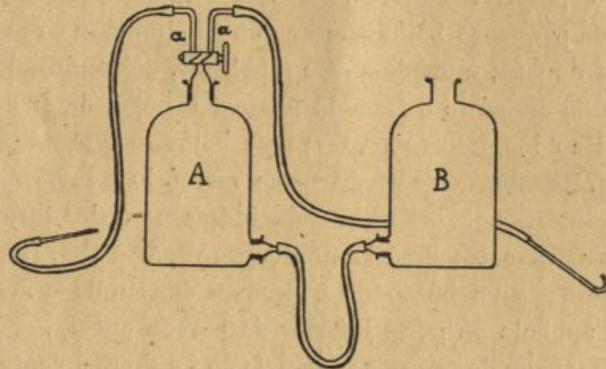


Fig. 9

convenientemente para evitar as entradas de ar. O lubrificante que usámos prepara-se tomando 10 gr. de lanolina e 6 gr. de cera branca, misturando e aquecendo em seguida no vazio a 80 ou 90 graus, durante oito horas; consegue-se assim torná-lo anidro e portanto evitar que as rodagens se colem. Aplica-se com uma vareta às rodagens e, introduzindo estas uma na outra, faz-se girar uma delas até se não notarem estrias. Cobre-se depois a junta e o tampão com lacre e fixa-se o tampão à tubuladura com um arame. Ligam-se os tubos dos tampões dos frascos por meio dum tubo de borracha com um metro de comprimento. Os tubos dos tampões devem ser estrangulados em um ou dois pontos de maneira que se possa fixar o tubo de borracha com arame. O gargalo do frasco A tem

também uma rodagem a que se adapta um tampão que termina por um tubo soldado a uma torneira de duas passagens. Nesta torneira estão soldados, no lado oposto, dois tubos dobrados em ângulo recto e afastados de modo que, ou um ou outro, se possam pôr em comunicação com o frasco A, fazendo girar a torneira. As curvaturas devem ser em sentidos opostos. As torneiras devem ser lubrificadas com os mesmos cuidados das rodagens, tendo a mais o cuidado de não introduzir lubrificante nas passagens; verifica-se isto antes de as usar e tira-se algum que lá estiver com um arame. As torneiras e rodagens sujas devem ser desmontadas, lavadas com éter e montadas novamente. As passagens devem ser bem desentupidas por meio de um arame, com um pouco de algodão embebido em éter fixo numa das extremidades. No aspirador deita-se mercúrio suficiente para encher completamente um frasco e cobrir a rodagem do outro. Expulsa-se o ar do tubo de borracha baixando B, comprimindo com os dedos o tubo em tôda a sua extensão e levantando novamente B. Repete-se a operação até se não notar a saída de mais bôlhas de ar. A operação é por vezes longa, principalmente se o tubo de borracha é velho ou não foi bem limpo com um arame tendo um pouco de algodão fixo na extremidade. A um dos tubos *a,a* liga-se, por meio dum tubo de borracha, um tubo capilar de vidro aguçado na extremidade livre. Ao outro tubo liga-se, da mesma maneira, um outro tubo capilar com a extremidade livre recurvada. Esta extremidade deve ter uma abertura pequena.

Antes de empregar o aspirador enche-se o frasco A lentamente com mercúrio e expulsa-se o ar dos tubos ligados a *a,a*, enchendo-os com mercúrio e comprimindo-os até que se não note a saída de mais bôlhas quando se levanta o frasco B com as torneiras abertas. Para passar

o gás dum frasco grande para as buretas abre-se o frasco debaixo do mercúrio e introduz-se nêle o tubo aguçado

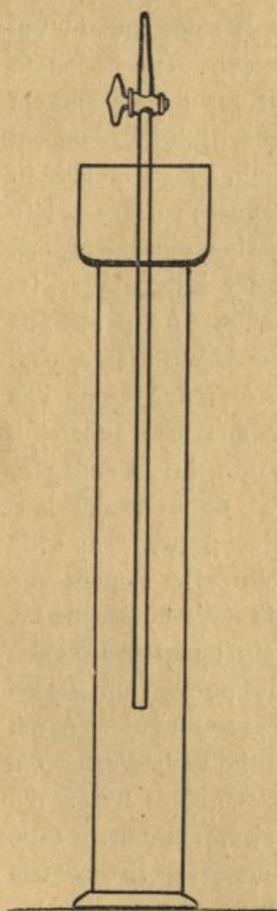


Fig. 10

do aspirador, que se coloca, com as torneiras fechadas, nos bordos da tina. Baixa-se B, põe-se o frasco A em comunicação com o tubo aguçado e fecha-se a torneira quando um volume suficiente tenha passado. Levanta-se B, coloca-se nos bordos da tina, introduz-se a extremidade do tubo recurvado na bureta e abre-se a torneira correspondente até ter passado um volume suficiente.

O mais cómodo nestes casos é transferir, por meio do aspirador, o gás para frascos de 200 cc. que se conservam invertidos sôbre pequenos copos contendo mercúrio. Os frascos enchem-se como ficou descrito.

A transferência de gás dumas buretas para outras faz-se pelo processo indicado para fazer a passagem de gás dos frascos de 200 cc. para as buretas.

Êstes métodos de transferência dos gases exigem uma tina com uma grande quantidade de mercúrio,

de que muitas vezes se não pode dispor. Podem-se então em pregar buretas com uma torneira na parte superior. Estas buretas mergulham completamente num recipiente de vidro cheio de mercúrio, com a forma indicada na fig. 10,

e o gás introduz-se pela torneira. Caso este gás esteja contido num frasco grande, mergulha-se o frasco numa tina de mercúrio pequena e profunda, cuja base é atra-

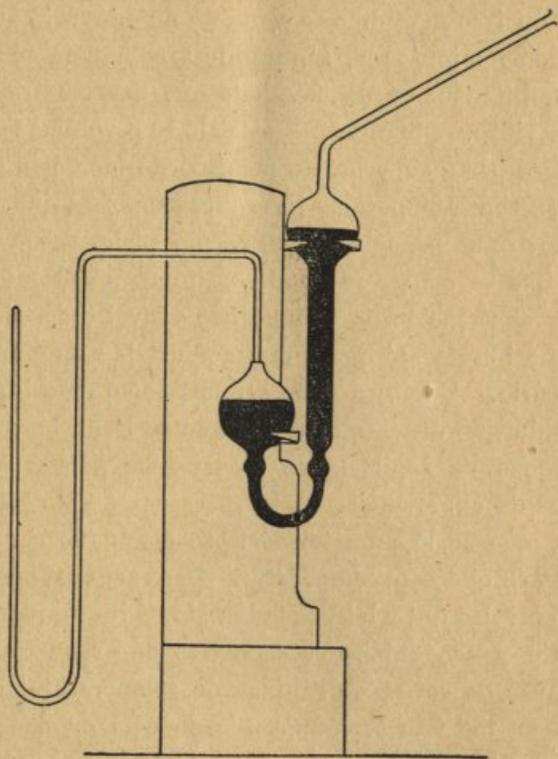


Fig. 11

vessada por um tubo de vidro, que se introduz no gargalo do frasco. Mergulhando este, obriga-se o gás a sair pelo tubo de vidro. É este o método que emprega o químico espanhol Häuser no seu laboratório da Escola de Minas, em Madrid.

Pode-se também empregar a pipeta de Berthelot, indicada na fig. 11.

Leitura do volume.—Uma vez introduzido o gás na bureta trata-se de lêr o seu volume. Caso a tina tenha mercúrio suficiente, essa leitura pode ser feita na própria tina. Para isso mergulha-se a bureta no mercúrio durante um ou dois minutos e, segurando-a com uma pinça de madeira, introduz-se na cavidade que fica em frente da placa de vidro. Olhando por esta, lê-se o volume fazendo coincidir a parte superior do menisco do mercúrio dentro da bureta com a superfície livre do mesmo na tina. Para isso colocam-se primeiro os olhos no plano dessa superfície, o que se consegue pondo-os numa posição tal que a menor elevação torne a superfície visível e depois mergulha-se a bureta até que o mesmo suceda com o menisco do mercúrio. A leitura pode ser feita com uma lupa. A pressão do gás é a atmosférica, que se lê no barómetro. A correcção de capilaridade é escusada, pois é inferior aos erros da experiência. A temperatura é a do mercúrio da tina, que se lê num termómetro graduado em $\frac{1}{5}$ de grau. Para que essa temperatura possa ser considerada a do gás é preciso que a leitura tenha sido feita rapidamente, num sítio pouco sujeito a correntes de ar ou qualquer outra causa de variações rápidas de temperatura, e que, além disso, lhe não tenhamos tocado com os dedos. A leitura também deve ser feita com uma iluminação uniforme, porque, no caso contrário, as reflexões na superfície do mercúrio tornam-na quasi impossível.

O volume do gás não é o correspondente à leitura porque desprezamos o volume compreendido entre a superfície do menisco e as paredes da bureta. Para fazer a correcção temos que medir o volume compreendido entre o plano perpendicular à bureta e tangente à parte superior do menisco e o plano que passa pelo círculo de contacto

do menisco com as paredes da bureta. Esta medida faz-se com as precauções bem conhecidas. Como o menisco é aproximadamente um parabolóide de revolução, o volume do menisco é $\frac{2}{3}$ do volume medido e o do gás $\frac{1}{3}$. Portanto o volume correcto é o volume lido mais $\frac{1}{3}$ do volume compreendido entre os dois planos. Esta correcção só tem de ser aplicada a medidas muito exactas; geralmente não tem influência. Caso a medida seja feita com água ou uma solução sobre o mercúrio, faz-se, como anteriormente, coincidir a parte superior do menisco deste com a superfície livre na tina, e lê-se depois o volume correspondente à parte superior do menisco da água ou solução e o correspondente à parte inferior. Para reduzir o volume às condições normais de pressão e temperatura é preciso contar com a pressão de vapor da água ou solução, e, caso a coluna líquida não seja desprezível, o que se deve sempre procurar evitar, com a altura dessa coluna.

Se a leitura se não puder fazer na tina transporta-se a bureta para uma proveta de vidro, cilíndrica e profunda, cheia de mercúrio. Este transporte faz-se tapando a bureta com o polegar ou com uma pequena colher de ferro cheia de mercúrio (fig. 12). A leitura faz-se como anteriormente. É contudo preferível, caso o local satisfaça às condições anteriormente indicadas, deixar a temperatura do gás tornar-se igual à do ar. Para isso abandona-se durante um ou dois minutos a

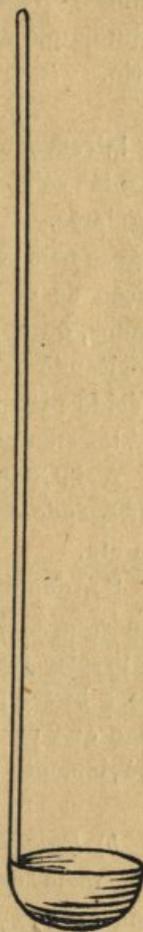


Fig. 12

bureta, mantendo-nos a uma certa distância. Esta temperatura mede-se com um termómetro colocado ao lado da bureta. Evita-se assim a subida constante de leitura para leitura, que se dá quando se mergulha a bureta no mercúrio.

Introdução dos reagentes. a) *Reagentes sólidos.* — Os reagentes sólidos a introduzir nas buretas devem ter formas regulares. A superfície não deve ser de maneira nenhuma rugosa nem reentrante. Se fôr, é impossível evitar a introdução de ar no gás. Ou se empregam cristais bem formados, ou então dá-se-lhes uma forma regular fundindo-os e deitando-os em moldes. É assim que se faz com a potassa e ácido pirogálico. Caso não seja possível, convém molhá-los com um líquido apropriado, antes de os introduzir.

A introdução faz-se mergulhando o sólido na tina, esfregando-o com os dedos, e colocando-o no orifício da bureta.

Se, depois da absorpção, o sólido prejudicar a leitura, muda-se o gás para outra bureta pelo processo conhecido. É preciso operar lentamente porque o funil pode entupir-se e haver perdas. Procedendo assim, o sólido retira-se logo que passe para o funil, tendo o cuidado de o esfregar previamente com os dedos.

b) *Reagentes líquidos.* — Estes reagentes introduzem-se por meio da pipeta indicada na fig. 13. Esta pipeta tem a extremidade dobrada em U; o ramo pequeno não deve ter mais de 1 cm. de comprimento e deve ter pequena abertura. Introduce-se a extremidade na bureta e, soprando pela abertura superior, provoca-se a saída do reagente.

As pipetas conservam-se mergulhando a extremidade num pequeno copo com mercúrio e tapando-as com uma

rôlha. Transportam-se para a tina, ou vice-versa, tapando a abertura superior com o dedo.

As pipetas de barita são mais complicadas (fig. 14). O espaço A está cheio com potassa cáustica.

Em lugar das pipetas podem empregar-se pequenos tubos de 1 ou 2 c. c. Introduce-se nêles o reagente, tapam-se com o dedo, mergulham-se na tina e destapam-se debaixo do orifício da bureta.

A maior parte dêstes reagentes são soluções aquosas preparadas com água fervida. Os outros líquidos também devem ser fervidos, caso seja possível. Deve introduzir-se o menor volume possível, porque levam ar dissolvido e dissolvem o gás a analisar.

A separação do gás dum reagente líquido não é tão fácil como no caso dum sólido. A separação faz-se transferindo o gás e o reagente primeiro para uma bureta, curta e larga, com torneira superior e depois transferindo o gás desta bureta para uma ordinária. Também se pode empregar uma pipeta de Berthelot.

Análise

Composição dos gases espontâneos. — Os gases espontâneos podem conter azote, oxigénio, anidrido carbónico, óxi-sulfureto de carbone, hidrogénio sulfurado, hidrogénio, metano e gases raros. Os gases enumerados depois do anidrido carbónico existem em quantidades muito pequenas.

Não nos referiremos à análise de gases contendo hidrogénio sulfurado e o óxi-sulfureto de carbone pois êstes

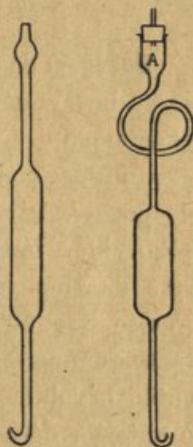


Fig. 13

Fig. 14

gases existem em quantidade tão pequena que não podem ser analisados com os aparelhos que usámos. O caso que consideramos é o do gás podendo conter azote, oxigénio, anidrido carbónico, hidrogénio, metano e gases raros.

Dosagem de CO_2 , O_2 e gases combustíveis. — Introduzem-se na bureta cerca de 25 c. c. do gás e mede-se o volume exactamente.

Junta-se com uma pipeta $\frac{1}{2}$ c. c. duma solução saturada de potassa cáustica. Agita-se até o gás carbónico estar absorvido. Para isso, muitas vezes, é preciso retirar a bureta da tina tapando-a bem com o polegar, e agitá-la. Faz-se isto até que o volume do gás se conserve constante quando a mergulhamos novamente na tina. Mede-se então o volume do gás. A diferença entre êste volume e o anterior dá-nos o volume de gás carbónico.

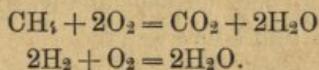
Junta-se agora um pouco de ácido pirogálhico em fragmentos regulares e agita-se novamente. A solução toma uma côr castanha carregada, caso exista oxigénio, e encobre a parte superior do menisco do mercúrio. Na leitura faz-se a coincidência com a parte inferior do menisco e mergulha-se depois a bureta o número de divisões que corresponde à coincidência com a parte superior; êste número é determinado com a solução de potassa. A contracção dá-nos o volume de oxigénio.

Separam-se então os gases dos reagentes e introduzem-se 8 c. c. daqueles num eudiómetro. Juntam-se-lhes 5 c. c. de O_2 , 6 c. c. de H_2 , e $\frac{1}{2}$ c. c. de água. Na abertura do eudiómetro introduz-se, mantendo-o sempre mergulhado, uma rôlha atravessada por um tubo capilar. É necessário mergulhar a rôlha e capilar lentamente a fim de encher bem êste último de mercúrio. Transfere-se o eudiómetro para um copo de pé, mergulhando êste na tina e retirando-o

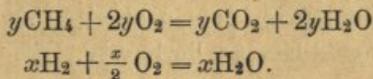
com o eudiómetro. No copo deve ficar uma altura de 6^{cm}, de mercúrio e retira-se o excedente. Por meio dum suporte fixa-se o eudiómetro numa posição tal que a sua abertura fique dois dedos abaixo da superfície do mercúrio; consegue-se assim uma depressão suficientemente grande no gás. Envolve-se o copo e o eudiómetro num cilindro de cartão e põe-se tudo em cima duma tina de fotografia para evitar as perdas de mercúrio resultantes duma ruptura do eudiómetro. Ligam-se os eléctrodos com os polos duma bobina de Rumkorf e faz-se saltar a fásca. Convém estarmos protegidos contra os estilhaços de vidro que seriam projectados, caso o eudiómetro não resistisse. Mergulha-se depois novamente o copo e eudiómetro na tina de mercúrio retira-se o copo e tira-se a rôlha. Lê-se o volume do gás resultante. A diferença entre êste volume e o anterior à explosão dá-nos a contracção provocada por esta. Junta-se depois a solução de potassa, agita-se e lê-se o volume. A diferença entre os dois últimos dá-nos o volume de gás carbónico produzido.

O cálculo faz-se da seguinte maneira :

Como sabemos, as combustões do metano e hidrogénio dão-se segundo as equações.



Seja y o volume do metano e x o do hidrogénio. Temos



Portanto a contracção C é-nos dada pela fórmula :

$$C = 2y + \frac{3}{2}x.$$

O volume de gás carbónico é

$$V = y;$$

logo

$$x = \frac{3}{2}(C - 2y).$$

Como medimos a contracção e o volume de gás carbónico produzido, temos todos os elementos para este cálculo. Ao volume do hidrogénio é preciso subtrair o volume que juntámos antes da combustão. Como confirmação, podemos absorver o oxigénio restante, a ver se o resultado obtido corresponde aos números achados. O resíduo, depois de absorvido o oxigénio, é constituído pelo azote e gases raros.

Os vestígios de O_2 reconhecem-se pela coloração da solução de ácido pirogálico, que é um reagente muito sensível, os de CO_2 pela água de barita e os de CH_4 fazendo a combustão sobre água de barita.

No que se segue damos os resultados obtidos com os gases espontâneos do Luso e da Curia.

Gases de Luso. — Usámos nesta dosagem buretas com dilatação, de 25 c. c. de capacidade. O volume do gás introduzido era lido sobre água.

Depois de introduzida a solução de ácido pirogálico, na leitura do volume do O_2 absorvido, não pudemos fazer a coincidência da superfície do mercúrio da tina com o menisco de mercúrio, pois o menisco da solução ficaria, neste caso, na dilatação da bureta. Fizemos coincidir o menisco com uma certa divisão e lêmos o volume de mercúrio acima do nível da tina. A altura correspondente determina-se com uma régua graduada em milímetros. Esta altura, mais dois milímetros (altura do menisco no

nosso caso) tem de ser subtraída à pressão atmosférica para obtermos a pressão do gás.

Nos quadros, M. A. corresponde à leitura pela parte superior do menisco da água ou solução, M. B. pela parte inferior, t é a temperatura centígrada, P a pressão atmosférica em milímetros, D a divisão correspondente ao nível da tina, D' a correspondente à parte inferior do menisco de mercúrio, h a altura do mercúrio acima do nível da tina, V o volume do gás introduzido, CO₂ o volume de gás carbônico absorvido à mesma pressão e temperatura, O₂ o volume do oxigênio; I corresponde a leituras sôbre água, II a estas depois da agitação com KOH e III depois da adição de ácido pirogálhico.

Garrafa n.º 1, 1.ª dosagem

	MA	MB	t	P	D'	D	h	V	CO ₂	O ₂
I	22,50	22,58	23,5	760	-	-	-	22,55	-	-
II	21,56	21,65	23,5	760	-	-	-	-	0,94	-
III	20	-	23,8	760	21,47	22,82	36	-	-	2,54

Percentagens: O₂ 11,2 0/0, CO₂ 4,16 0/0.

Garrafa n.º 2, 1.ª dosagem

	MA	MB	t	P	D'	D	h	V	CO ₂	O ₂
I	22,60	22,68	24	766,5	-	-	-	22,65	-	-
II	21,60	21,68	24	766,5	-	-	-	-	1,00	-
III	20	-	24,4	767,0	21,00	22,45	38,00	-	-	2,60

Percentagens: O₂ 11,5 0/0, CO₂ 4,42 0/0.

Como se vê, as percentagens nas duas garrafas não são iguais, porque a composição dos gases não é rigorosamente constante.

Para podermos julgar da precisão do método, os quadros que seguem contem os resultados da repetição das análises anteriores.

Garrafa n.º 1, 2.ª dosagem

	MA	MB	t	P	D'	D	h	V	CO ₂	O ₂
I	22,47	23,56	23,5	760	-	-	-	22,53	-	-
II	21,54	21,63	23,5	760	-	-	-	-	0,93	-
III	20,40	-	24,5	762	20,85	22,64	47	-	-	2,45

Percentagens : O₂ 10,9 0/0, CO₂ 4,13 0/0.

Garrafa n.º 2, 2.ª dosagem

	MA	MB	t	P	D'	D	h	V	CO ₂	O ₂
I	22,76	22,85	23,2	767,5	-	-	-	22,82	-	-
II	21,77	21,86	23,2	767,5	-	-	-	-	0,99	-
III	20,50	-	23,7	767,5	21,00	22,77	47	-	-	2,57

Percentagens : O₂ 11,25 0/0, CO₂ 4,35 0/0.

O quadro seguinte é o resultado da análise da garrafa n.º 3, em que doseámos os gases raros.

Garrafa n.º 3

	MA	MB	t	P	D'	D	h	V	CO ₂	O ₂
I	22,65	22,73	22	761	-	-	-	22,71	-	-
II	21,65	21,73	22	761	-	-	-	-	1,00	-
III	20	-	22	761	21,00	22,19	32	-	-	2,5

Percentagens : O₂ 11 0/0, CO₂ 4,40 0/0.

No resíduo doseámos os gases combustíveis. Os resultados vão representados nos quadros seguintes. I corresponde às leituras sobre a água, II depois de juntarmos oxigénio, III depois de juntarmos hidrogénio, IV depois da combustão, V é o resultado da agitação do resíduo da combustão com potassa, VI depois da agitação com ácido pirogálico e os restantes símbolos tem a mesma significação que nos quadros anteriores. O quadro que contém estes valores é seguido de outro em que CO₂ representa o gás carbónico formado na combustão, C a contracção correspondente ao hidrogénio que juntamos, C' a observada, O₂ o volume de oxigénio gasto na combustão, O'₂ o correspondente ao hidrogénio empregado, GC o volume de gases combustíveis.

1.^a combustão

	I	II	III	IV	V	VI
MA	7,3	12,95	19,35	9,65	9,5	7,35
MB	7,55	13,2	19,7	9,9	9,75	-
P	761,4			759,7		
T	24,3			23		

CO ₂	C	C'	O ₂	O' ₂	GC
0,15	9,6	9,7	3,50	3,20	0,05

Dêstes resultados só podemos concluir que há vestígios de gases combustíveis. As medidas não são suficientemente precisas para podermos calcular percentagens com números tão pequenos.

2.ª combustão

	I	II	III	IV	V	VI
MA	6,65	12,15	18,2	9	8,95	6,60
MB	6,8	12,4	18,45	9,25	9,2	-
P	760					
T	22,3					

CO ₂	C	C'	O ₂	O ₂ '	GC
0,05	9,07	9,20	3,15	3,02	0,05

Êstes resultados confirmam os anteriores e os vestígios foram confirmados fazendo a combustão sôbre água de barita, que turvou nitidamente.

Gases da Curia. — As dosagens foram apenas feitas numa garrafa. Obtivemos os seguintes resultados:

CO₂ 1,85 %; O₂ vestígios apreciáveis.

Gases combustíveis: vestígios duvidosos (a turvação da água de barita não foi nítida).

Crítica do método. — Do exame dos resultados obtidos com os gases de Luso se conclui que o método usado para a sua dosagem não é muito preciso; é fácil cometer erros de uma décima e só operadores muito experimentados conseguem baixá-lo para meia décima. As percentagens inferiores a 0,5 % não se obtêm com segurança.

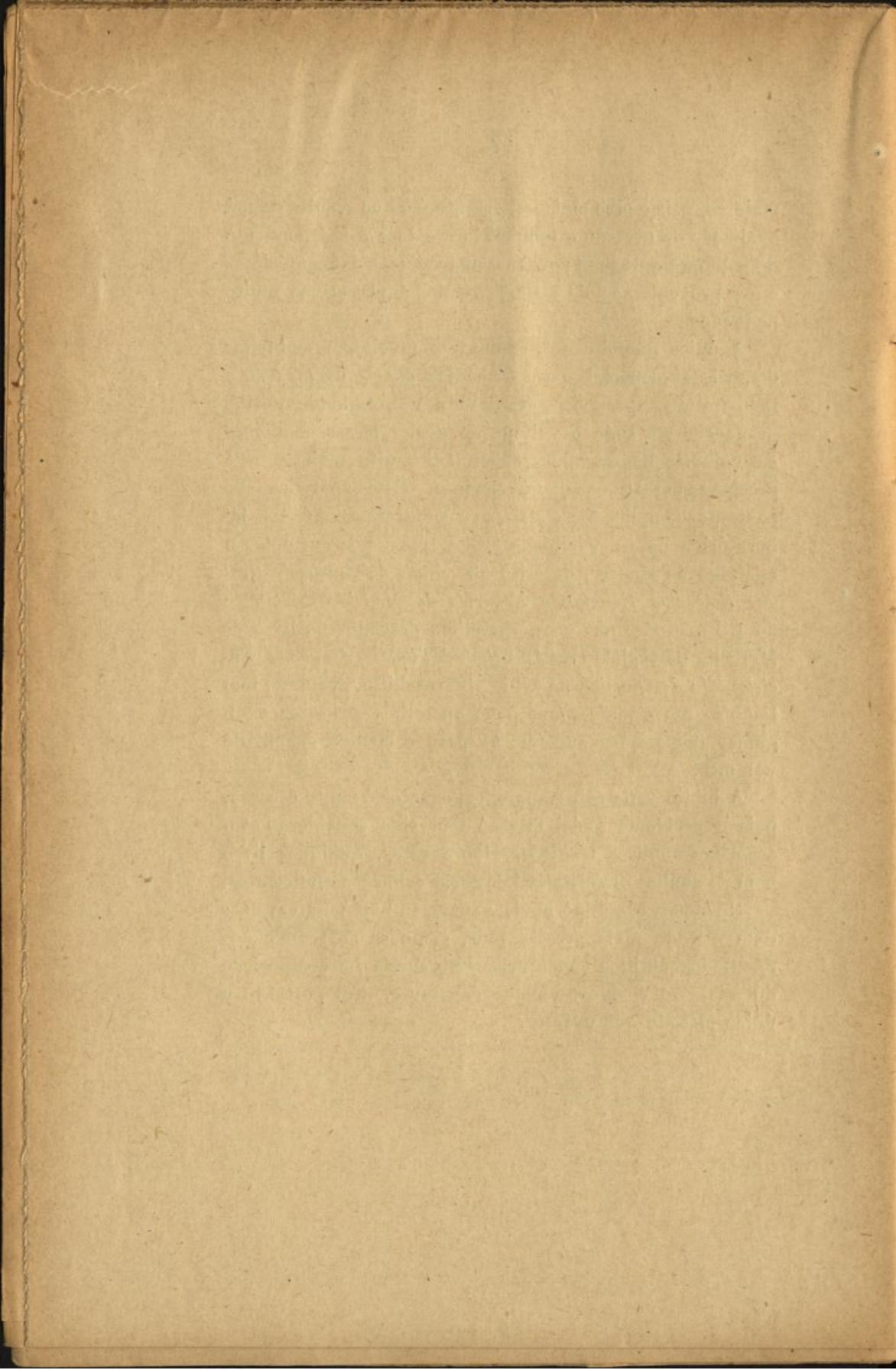
Não há vantagem nenhuma em empregar volumes

maiores, pois o erro mais importante é o que resulta da má avaliação da pressão e temperatura e esse é independente do volume empregado; os erros na avaliação das centésimas e os provenientes de absorpções incompletas são muito pequenos.

A única maneira de aumentar a precisão é empregar disposições especiais para a medida exacta da pressão e temperatura, que nos garantam a uniformidade destas grandezas em todo o volume do gás. Nestas condições os volumes empregados podem ser muito maiores e a precisão aumenta consideravelmente. Estes aparelhos são bastante complicados e não se encontram senão nos laboratórios da especialidade. Citaremos, por exemplo, o aparelho de Hauser, descrito nos *Anais da Academia Real das Ciências Exactas e Naturais de Madrid*, Dezembro de 1915, e os numerosos aparelhos descritos no livro de Marcelin Berthelot, *Traité pratique de l'analyse des gaz*. A *Enciclopédia de Química* de Icilio Guareschi (2.º volume) tem também um grande número de aparelhos descritos e algumas disposições engenhosas para a medida exacta de volumes.

A bibliografia sobre aparelhos exactos é muito escassa, pois o problema quasi que só tem sido considerado no caso das análises técnicas. Sobre estas, qualquer livro bom de análise quantitativa dá esclarecimentos suficientes.

No nosso caso não havia vantagem nenhuma em usar dum método mais preciso pois, como se depreende dos resultados obtidos com diferentes garrafas, a composição do gás não é rigorosamente constante. Foi portanto o único método que usámos.



CÁPITULO III

Análise dos gases raros

Descrição do aparelho

O aparelho empregado, devido aos químicos Moureu e Lepape, está representado esquematicamente na fig. 15 e 15 *a*.

Consta das seguintes partes :

Campânula A. — Tem a forma cilíndrica e termina por uma torneira de duas passagens em V, formando entre si um ângulo de 120° . Estas passagens comunicam com dois tubos que fazem entre si e com a campânula o ângulo de 120° ; podemos portanto fazer a comunicação, ou dos dois tubos entre si, ou de cada um deles com a campânula. É construída de cristal, tem 800^{mm} de altura aproximadamente e o diâmetro de 2^{cm} . A sua capacidade é aproximadamente de 250 c. c. Está graduada em 0,5 c. c. e tem também uma graduação em milímetros.

Tubo barométrico H. — Está colocado ao lado da campânula e tem a mesma altura. A parte compreendida entre 700 e 800^{mm} tem também o mesmo diâmetro e a parte inferior é um tubo com 6^{mm} de diâmetro e a espessura de 2^{mm} (que os construtores chamam tubo capilar). É também construído de cristal.

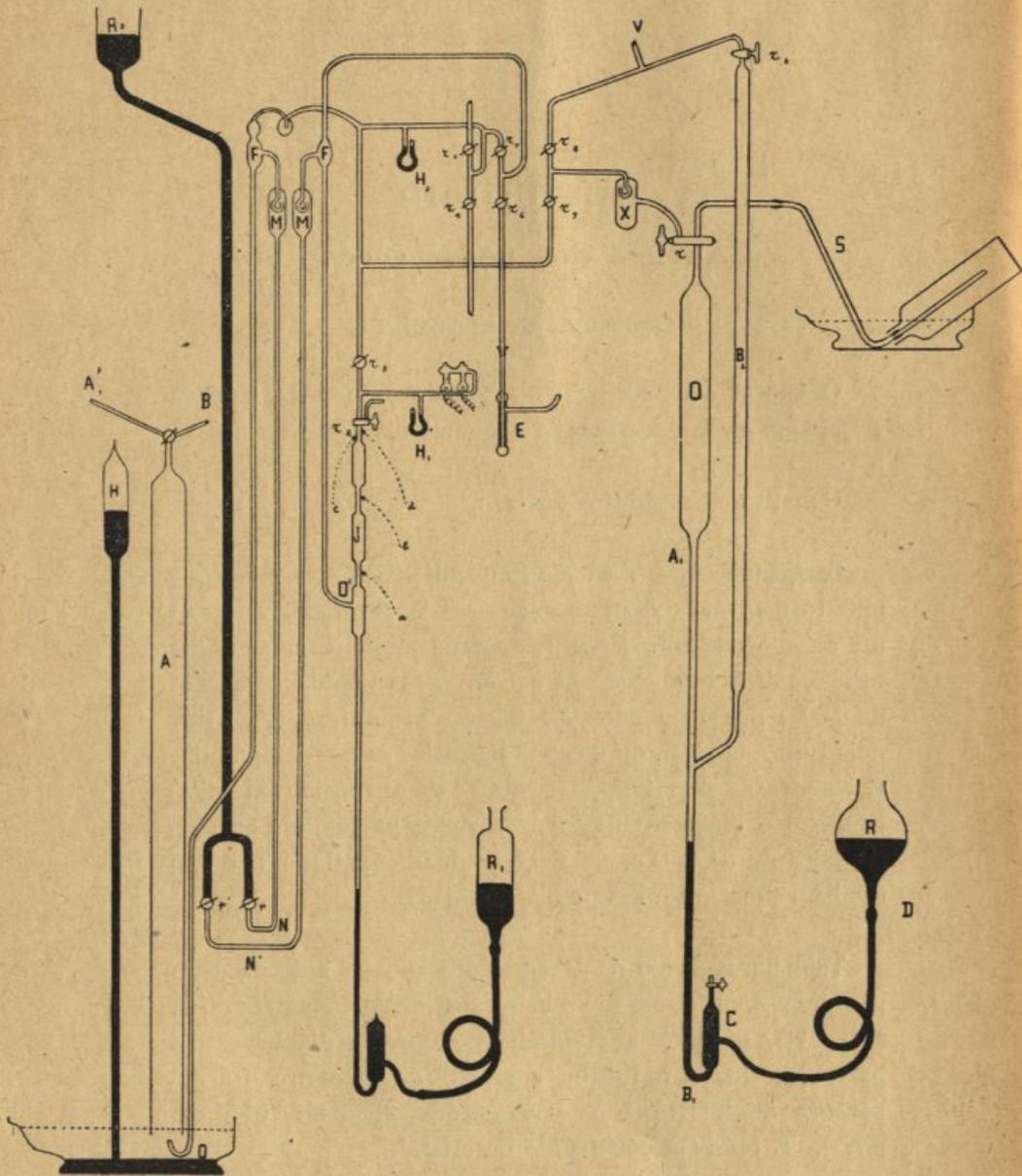


Fig. 15

Circuito de absorção. — É constituído pelos tubos T, T₁, T₂, T₃, T₄, T₅.

O tubo T é de cristal, tem o comprimento de 65^{cm} e o diâmetro de 18^{mm}. Está cheio de potassa, fundida e cortada em fragmentos, com a superfície de 1^{cm}² aproximadamente; a fusão fez-se numa cápsula de prata, o líquido escoou-se para uma lâmina de prata e, depois da

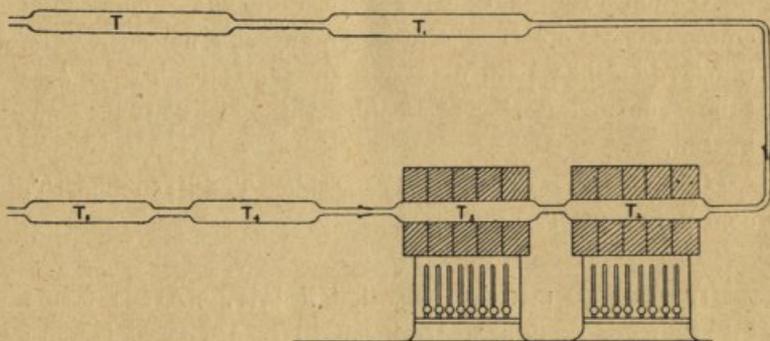


Fig. 15 a

solidificação, cortou-se em pequenos fragmentos com uma navalha e um pequeno martelo. O tubo é primeiro estirado numa das extremidades, tendo o cuidado de não deixar as paredes da parte estirada muito delgadas, pois caso contrário seria impossível soldá-lo ao resto do aparelho. Pela outra extremidade introduz-se um tampão de algodão de vidro e depois a potassa até à altura conveniente. Esta extremidade é depois estirada ao maçarico com os mesmos cuidados.

O tubo T₁ é igual ao precedente e enche-se da mesma maneira com P₂O₅. Tanto neste caso como no anterior é conveniente, antes de estirar pela segunda vez, limpar bem as substâncias aderentes, pois se assim não se proceder o tubo estala certamente.

O tubo T_2 é de vidro de Iena ou Pyrex e tem o comprimento de 35^{cm} , o diâmetro de 24^{mm} e a espessura das paredes é de 2^{mm} . Enche-se com óxido de cobre em aparas da mesma maneira como foi dito para a potassa, mas sem empregar algodão de vidro; para estirar é preciso empregar maçaricos com uma entrada de ar um pouco maior do que a dos maçaricos habitualmente empregados nos laboratórios e o tubo deve ser arrefecido lentamente para não estalar.

O tubo T_3 é igual ao precedente e enche-se com cálcio em aparas. Ao estirar é preciso aquecer a uma certa distância do cálcio para este se não queimar. Tanto este tubo como o anterior são colocados em grelhas de combustão.

Os tubos T_4 e T_5 são iguais aos tubos T_1 e T ; enche-se T_4 com potassa e T_5 com P_2O_5 .

Trompas de mercúrio OFMN, O'F' M'N'. — A sua forma está indicada na figura. M, M' são dilatações com a largura máxima de 23^{mm} e o comprimento de 45^{mm} , F, F' tem o diâmetro de 23^{mm} . O tubo capilar FO é de cristal, tem altura de $1^{\text{m}},40$ e, como se vê, está dobrado de maneira a poder introduzir-se a sua extremidade na campânula. $F'O'$ tem a altura de 60^{mm} e está soldado ao aparelho medidor de pequenos volumes e MN e $M'N'$ são tubos de cristal com a altura de 800^{mm} , um diâmetro de 8^{mm} e paredes com $0,8^{\text{mm}}$ de espessura. Em M e M' há dois tubos dobrados que estabelecem a comunicação com o resto da trompa e são destinados a evitar que algum ar, que suba ao longo de $MN, M'N'$, passe para o aparelho.

Reservatório de mercúrio. — É um recipiente de vidro ordinário com uma saída no fundo munida dum tubo; a sua capacidade é aproximadamente de 500 c. c. e comunica

pela parte inferior, por meio dum tubo de borracha, com um tubo de vidro ordinário que tem a altura de 800^{mm}, o diâmetro de 8^{mm} e está soldado na sua parte inferior a um tubo em T que se liga, por dois tubos de borracha munidos de pinças de parafuso p e p' , aos tubos MN M'N' das trompas.

Aparelho para a medida do volume do gás introduzido. —

Êste aparelho está representado à direita da figura e é todo construído de cristal. A parte destinada a conter o gás é uma dilatação com 500 c. c. de capacidade que termina por um tubo de 1^{cm},5 de diâmetro; êste tubo está graduado em 0,5 c. c., contados a partir da torneira r , num intervalo correspondente a 2 c. c., e tem, abaixo desta graduação, a altura de 800^{mm}. Comunica com o aparelho C e êste, por meio dum tubo de borracha espêso, comunica com o reservatório R, que contém o mercúrio suficiente para encher o aparelho até à torneira r ; o aparelho C é destinado a evitar que algum ar contido no tubo de borracha passe para o aparelho, pois êste acumula-se na parte superior e elimina-se pela torneira, o que, contudo, não dispensa tratamento do tubo pelo processo indicado a propósito do aspirador de mercúrio. A meio do tubo A_1B_1 está soldado um tubo dobrado que, na outra extremidade, se solda ao tubo barométrico B; êste tubo tem o diâmetro do tubo A_1B_1 , a altura de 800^{mm} acima do nível da base da graduação do mesmo tubo e termina por uma torneira simples r_1 . A torneira r é de duas passagens, como indica a figura, e comunica por uma com o aparelho de análise dos gases e pela outra com um sifão que mergulha numa tina de mercúrio do tipo habitualmente empregado nos laboratórios. O tubo barométrico está graduado em mm., correspondendo o zero à base da graduação no tubo A_1B_1 .

O tubo de borracha CD deve ter uma altura que permita elevar o reservatório R acima do nível da torneira *r*. A parte destinada a conter o gás é envolvida numa manga de vidro (não representada na figura) na qual se faz circular uma corrente de água durante as medidas. Nessa manga mergulha um termómetro graduado em décimas de grau.

Aparelho para medida de pequenos volumes resultantes do fraccionamento dos gases raros. — Este aparelho, figurado em J, é formado por três dilatações. Os volumes contados a partir da torneira r_2 até aos traços são aproximadamente: 15 c. c. até *a*, 10 c. c. até *b*, 0,30 c. c. até *c*, e 0,15 c. c. até *d*. As dilatações são tubos de 1^{cm} de diâmetro, e estão ligadas entre si por capilares; a última está ligada ao tubo de queda de uma das trompas de mercúrio e termina por um tubo capilar com a altura de 800^{mm}. O aparelho pode encher-se de mercúrio por meio do reservatório R₁. O aparelho é construído de cristal.

Esta parte do aparelho pode improvisar-se facilmente desde que se disponha de tubo de cristal de 1^{cm} de diâmetro e de tubo capilar do mesmo vidro. Estiram-se três tubos com os comprimentos correspondentes aos volumes referidos e soldam-se entre si por meio de bocados de tubo capilar; com alguma prática dispensam-se os capilares, pois consegue-se dar às partes estiradas essa forma. A parte superior do aparelho assim obtido solda-se ao capilar de uma torneira de duas passagens. Neste capilar, cuja secção é conhecida, marcam-se dois traços correspondentes aproximadamente aos volumes 0,15 e 0,3 c. c., contados a partir da torneira. No capilar de ligação da 1.^a e 2.^a dilatação marca-se o traço correspondente a *b* e no da 2.^a e 3.^a o traço correspondente a *a*.

Para a determinação do volume exacto correspondenté aos traços temos de lavar e secar bem o aparelho pelo processo conhecido e engordurar bem a torneira. Uma vez feito isto, mergulha-se um dos capilares da torneira num recipiente contendo mercúrio e a outra extremidade do aparelho liga-se, por meio dum tubo de borracha, a uma trompa de água. Fazendo funcionar a trompa leva-se a parte superior do menisco de mercúrio a coincidir com o traço *d*, desliga-se a trompa, fecha-se a torneira, faz-se cair o mercúrio para um vaso tarado e pesa-se êste mercúrio; para deslocar o mercúrio completamente é preciso bater ao de leve no tubo e a operação é bastante longa. Deve-se repetir a medida 4 ou 5 vezes. Como esta pesagem não nos dá o volume exacto, pois temos o êrro do menisco, é preciso determinar êsse êrro e para isso basta repetirmos as operações fazendo a coincidência com a parte inferior do menisco; a diferença entre esta medida e a anterior dá-nos o pêso do menisco. Para calcular os volumes basta conhecer a temperatura do mercúrio, pois a sua densidade é conhecida. O volume correspondenté ao traço é igual ao volume do mercúrio correspondenté à coincidência com a parte inferior do menisco menos o volume do menisco. Da mesma maneira se procede para o traço *c*.

A determinação dos restantes volumes faz-se pelo mesmo processo, mas basta fazer duas ou três pesagens por cada coincidência.

Por um processo idêntico é possível fazer a correcção da graduação da campânula, o que é conveniente. Neste caso é preferível proceder por partes: uma vez a campânula cheia de mercúrio, pelo processo conhecido, fecha-se com um disco de vidro, deixa-se cair mercúrio até um determinado traço e pesa-se êsse mercúrio; deixa-se depois cair uma nova porção, pesa-se novamente e assim por diante,

Não é preciso conhecermos o volume exacto que corresponde a uma determinada divisão, pois, como as leituras são feitas sobre mercúrio, basta que saibamos o volume correspondente a uma determinada posição do menisco.

Manómetros. — Estão representados em H_1 e H_2 . Como este aparelho não se encontra facilmente à venda é necessário

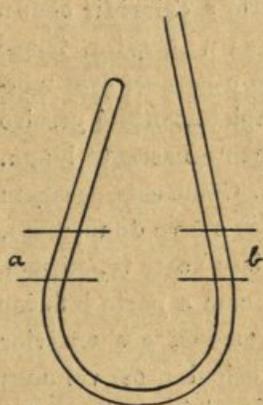


Fig. 16

construí-lo no laboratório. Toma-se um tubo de cristal com o diâmetro de 5^{mm} e fecha-se numa das extremidades. Aquece-se num bico de leque, a 8^{cm} da parte fechada, e dá-se-lhe uma curvatura muito grande, como indica a fig. 16. Aquecendo-se nas regiões *a* e *b* dá-se-lhe a forma definitiva. Não é fácil a um principiante dar ao tubo essa forma, mas com um pouco de prática e procurando rectificar as imperfeições aquecendo e soprando, torna-se isso possível depois de algum tempo. Trata-se depois de o encher de mercúrio. Toma-se um tubo com o diâmetro ligeiramente maior

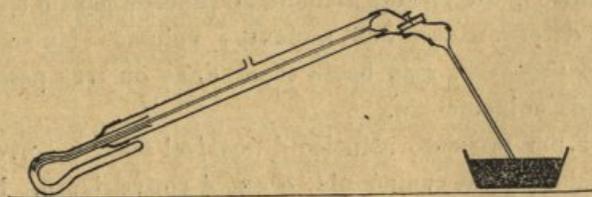


Fig. 17

do que o do manómetro e estira-se numa das extremidades até às dimensões capilares; as paredes deste tubo devem ter, pelo menos, a espessura de $\frac{1}{2}^{\text{mm}}$ e o seu comprimento deve ser igual ao dôbro do manómetro (fig. 17). Toma-se

depois um tubo com uma ramificação em T e com o diâmetro igual ao da parte não estirada do tubo anterior. Reúnem-se, por meio de tubos de borracha, o manómetro e os dois tubos. Obriga-se o capilar a entrar na curvatura do manómetro, para o que é ligeiramente dobrado na extremidade. A parte não estirada do tubo liga-se por meio dum tubo de borracha, munido de uma pinça de parafuso, com um outro tubo que mergulha num copo contendo mercúrio. Faz-se o vazio no sistema pelo ramo aberto do T empregando, por exemplo, uma trompa de Langmuir; enquanto se está a fazer o vazio a pinça de parafuso mantém-se fechada. Uma vez o vazio realizado abre-se e o mercúrio começa a cair gota a gota na extremidade fechada do manómetro. Vai-se expulsando alguma bôlha de ar que fique aderente às paredes, aquecendo com um bico de Bunsen. Quando o manómetro contiver o mercúrio suficiente, deixa-se entrar o ar e desliga-se.

Tubo de carvão. — Está representado na figura em E. É construído de vidro de Iena ou Pyrex. O seu comprimento é 10^{cm} e o diâmetro exterior é de 6^{mm}. O tubo interior, que está soldado ao exterior, tem o diâmetro igual a metade d'êste e a dilatação um diâmetro igual ao dôbro. O tubo interior vai até à base da dilatação. O tubo de carvão comunica com o resto do aparelho por duas partes: uma não é mais do que a continuação do tubo interior e a outra é uma ramificação do tubo exterior. O carvão introduz-se pela primeira abertura.

Para preparar o carvão toma-se a parte carnuda do caroço de côco e corta-se em bocados com a secção de 1^{cm} 2. Introduce-se num tubo de vidro de Iena, fechado numa das extremidades, de 18^{mm} de diâmetro e o comprimento desejado (variável com a quantidade de carvão a preparar), uma

quantidade que o encha quasi completamente. Estira-se a extremidade aberta e põe-se por ella o tubo em communicação com uma trompa de água. Fazendo funcionar esta aquece-se o tubo gradualmente de maneira a atingir o rubro vermelho no intervalo de duas horas. Uma vez esta temperatura realizada aquece-se ainda durante uma hora. Deixa-se arrefecer mantendo a ligação com a trompa e depois disto tira-se o carvão e parte-se em pequenos fragmentos com o comprimento de 1^{mm} .

Este carvão não é absolutamente puro, mas pode ser introduzido no tubo, pois a purificação faz-se no próprio aparelho. A quantidade a introduzir é aproximadamente 5 decigramas.

Tubo de Plucker. — Como mostra a figura, é formado por duas dilatações reunidas por meio dum tubo capilar. As dilatações teem a capacidade de 5 c. c. cada uma, o tubo capilar o comprimento de 4^{cm} e o diâmetro interior o de $1,5^{\text{mm}}$. As dilatações teem no prolongamento do tubo capilar uma saliência esférica. É em frente destas, com o eixo do espectroscópio de visão directa no prolongamento do capilar, que devemos colocar a fenda. Os electrodos são de cobre, mas a communicação com o exterior é feita por meio de fios de platina; estão na base das dilatações. O tubo é todo construído de cristal.

Dispositivo para iluminar o Plucker. — O esquema está representado na figura 18. R é uma bobina de self-indução, R_2 e R_3 reostatos, B uma bobina de Ruhmkorff, C um condensador, E um oscilador e 1, 2, 3 são os contactos dum comutador.

No aparelho que empregámos S_1 e S_2 ligavam-se com a corrente de iluminação pública (110 volts e 42 períodos,

em Paris) e regulavam-se R_1 , R_2 e R_3 de maneira que a diferença de potencial entre as extremidades do circuito primário fôsse de 20 volts em circuito fechado. Desta maneira obtinha-se uma diferença de 3000 volts entre as extremidades do circuito secundário. O condensador

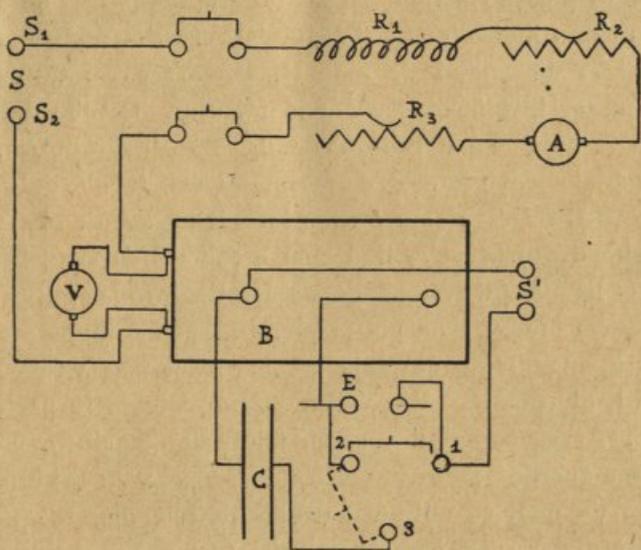


Fig. 18

C era formado por 10 garrafas de Leyde em paralelo; a armadura externa de cada uma era de 3^{dm^2} de superficie. O oscilador dispunha-se de modo que as esferas ficassem à distância de alguns mm. A S_1 ligavam-se os electrodos do tubo de Plucker. Fazendo a ligação 1,2 tinha-mos a descarga directa, e 2,3 a descarga oscilante.

Espectroscópio. — Empregámos um espectroscópio de visão directa construído por Jobin. A dispersão era suficiente para separar as riscas D do sódio. A fenda podia

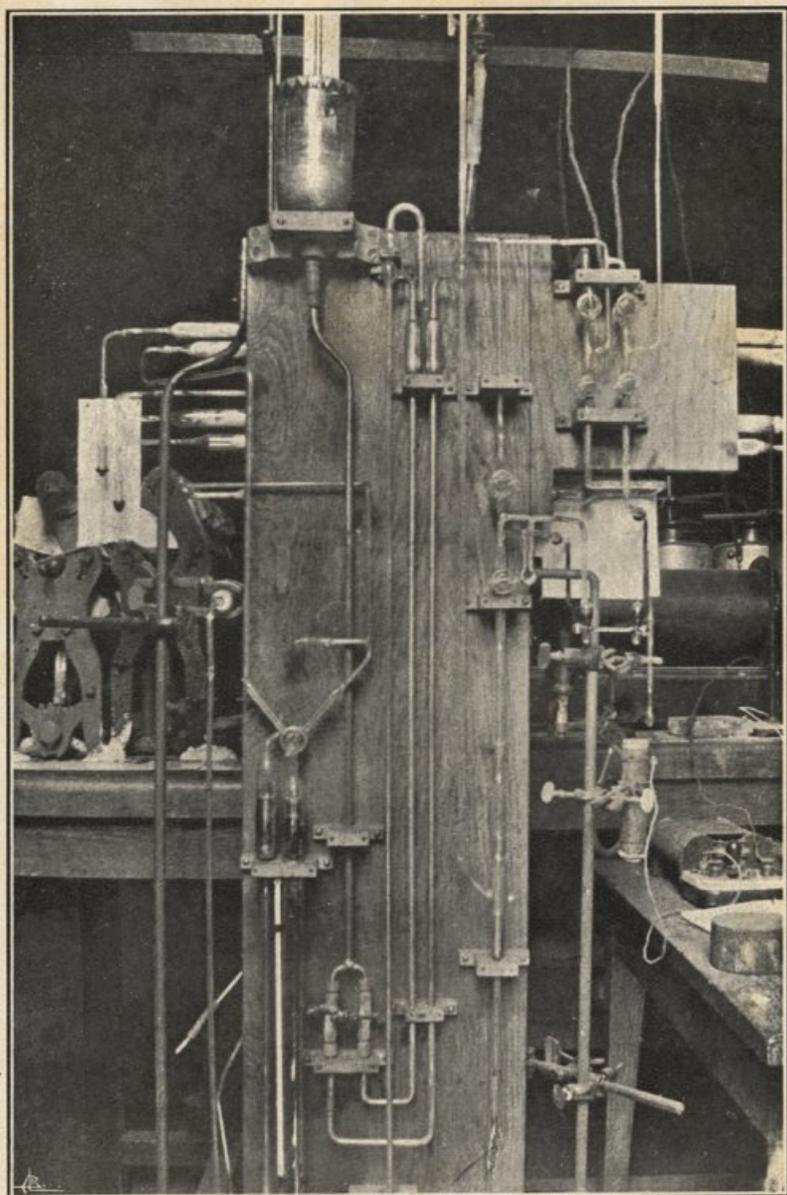
ser tapada parcialmente por um prisma de reflexão total afim de podermos obter um espectro de comparação.

Montagem do aparelho

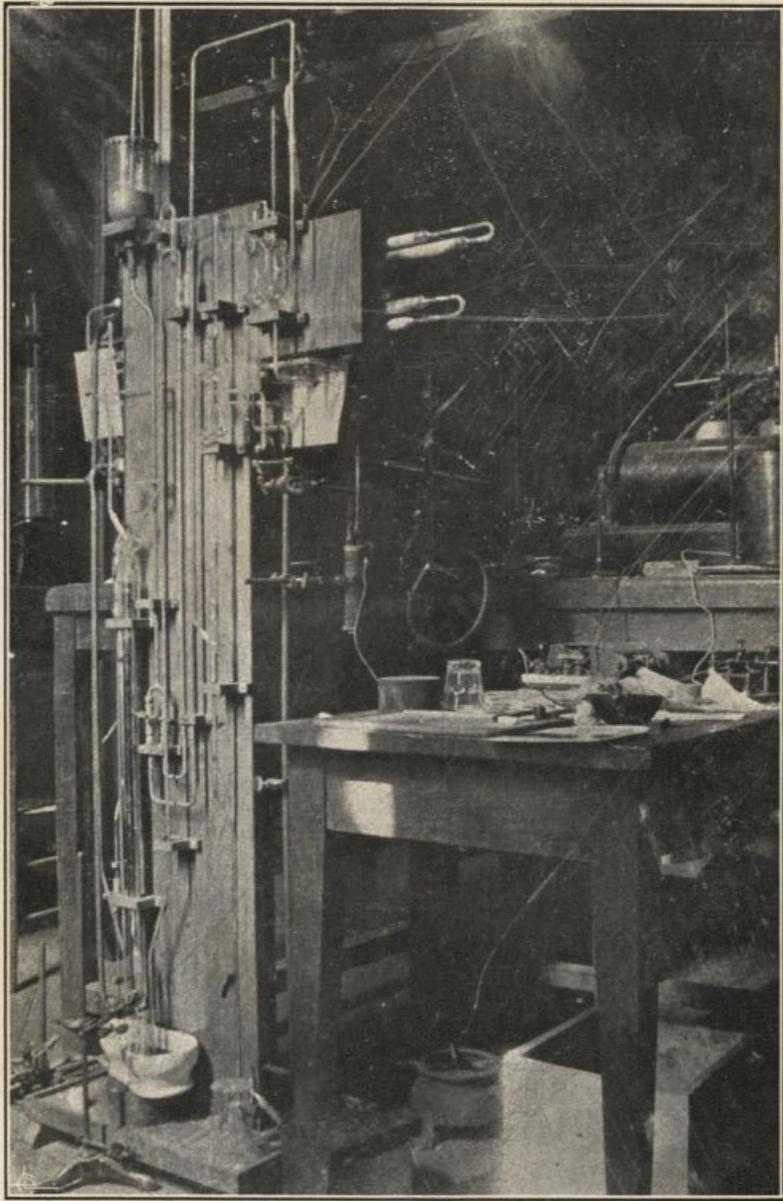
A disposição e ligações das diferentes partes do aparelho estão indicadas na fig. 15. Os círculos representam torneiras de cristal de uma passagem; estas torneiras devem ser lubrificadas como já foi dito. O tubo da torneira r_3 liga com o tubo T da fig. 15 a e o tubo A', da campânula com o tubo T₃ da mesma figura. O tubo dobrado da torneira r_2 liga com o tubo lateral do tubo de carvão. O tubo da torneira r_4 liga com o tubo B da campânula.

As ligações de cristal para cristal são tôdas feitas por soldagem directa com um pequeno maçarico de mão e no próprio lugar; quando seja preciso recorre-se a tubos de cristal, direitos ou recurvados, que se soldam às partes a ligar. As soldagens devem ser feitas de maneira que não fiquem ângulos reentrantes e não se perceba a linha ao longo da qual se uniram as duas partes, para o que se devem dispôr as coisas de maneira que se possa dilatar a soldagem quente, soprando; consegue-se êste resultado fechando tôdas as comunicações com o exterior a não ser uma a que se adapta um tubo de borracha que se segura na bôca visto que uma mão segura o maçarico e a outra uma das partes a soldar. Os aquecimentos devem ser feitos com a chama oxidante do maçarico porque a redutora escureceria o cristal tornando-o quebradiço. Na fig. 19 está representado o maçarico usado: A é a torneira do gás, B a do ar e a corrente de ar obtêm-se por meio duma trompa de água.

As ligações Iena-Iena ou Pyrex-Pyrex obteem-se como as anteriores. As ligações Iena-cristal ou Pyrex-cristal fazem-se por meio duma rodagem.









O aparelho é disposto num suporte de madeira a que as suas diferentes partes se ligam por meio de pequenos suportes aparafusados. Os tubos de potassa e P_2O_5 fixam-se atrás do aparelho da mesma maneira e os de Ca e CuO, com as suas grelhas, estão numa mesa forrada a tijolos, também colocada atrás do aparelho. O tubo de Plucker deve ser colocado de maneira que permita as observações com o espectroscópio. Debaixo da campânula e do tubo de queda da trompa coloca-se uma tina de mercúrio pequena. As fotografias do aparelho que apresentamos deixam bem ver estas disposições.

O aparelho de medida do volume do gás coloca-se num suporte de madeira ao lado do resto do aparelho. Esse suporte tem na parte superior uma plataforma onde se coloca uma tina de mercúrio. O reservatório R (fig. 15), assenta num anel ligado a um cursor que se desloca ao longo duma ranhura vertical; este cursor está ligado a uma fita de lona que, na parte superior da ranhura, se enrola numa roldana com manivela e travão. O reservatório R_1 , do aparelho de medida de pequenos volumes, assenta num anel que se pode deslocar ao longo dum varão de ferro, dobrado nas extremidades, que se fixa aos bordos do suporte. Este varão serve também para fixar, por meio de grampos, o vaso de Arsonval e o forno eléctrico destinados a aquecer e arrefecer o tubo de carvão.

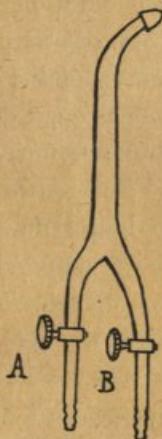


Fig. 19

Preparação do aparelho para a análise

Eliminação das fugas. — A primeira coisa a verificar é se o aparelho tem fugas. Enchem-se de mercúrio, o reser-

vatório das trompas, a tina da campânula até à linha traçada da fig. 15 e os reservatórios dos aparelhos de medida depois de descidos. Abrem-se as torneiras simples, faz-se comunicar de qualquer maneira a campânula com o circuito de absorpção, com a torneira r_2 faz se uma das ligações possíveis e dispõe-se r de modo que o aparelho de medida comunique com a parte restante do aparelho. Abrem-se as pinças p e p' e solda-se o tubo V com o tubo duma bomba de Langmuir, na qual fazemos o vazio com uma trompa de água. Fazendo depois trabalhar a bomba, obtêm-se um vazio perfeito.

Fecham-se r_3 e r_1 . Caso haja fugas, o mercúrio desce ao longo da campânula ou do tubo A_1B_1 . Nesse caso procuram-se, dividindo o aparelho em secções por meio das torneiras e observando as secções. Geralmente as fugas são nas soldagens, pois algumas destas são feitas em más condições e ficam com pequenos orifícios; tapam-se, aquecendo a soldagem e aspirando e soprando repetidas vezes. As fugas nas torneiras não são para temer, caso o engorduramento tenha sido feito com cuidado.

Regulação dos aparelhos de medida.— Para podermos fazer medidas com a campânula é preciso termos preparado o tubo barométrico que está ao lado. Para isso solda-se o tubo capilar, que forma o seu prolongamento superior, com o tubo duma bomba de Langmuir; a soldagem deve ser estrangulada, a fim de facilmente desfazer a ligação quando a operação estiver terminada. Faz-se trabalhar a bomba até que o nível do mercúrio se mantenha constante no tubo e então, fazendo incidir sobre o estrangulamento o dardo dum maçarico de mão, desfaz-se a ligação.

Uma vez o tubo barométrico pronto, trata-se de co-

nhecer a correspondência entre a graduação em mm. deste tubo e a graduação em mm. da campânula. Para isto esvazia-se o mais possível a tina de mercúrio, junta-se depois o mercúrio suficiente para as leituras serem feitas com a coluna ascendente e lêem-se as divisões da campânula e do tubo correspondentes à parte superior dos meniscos de mercúrio. Deitando mercúrio pouco a pouco até encher a tina e repetindo as mesmas leituras, pode-se construir uma curva que nos dê imediatamente a correspondência procurada.

O mesmo se tem de fazer com o aparelho de medida do volume do gás. Para isso eleva-se o reservatório R até fazer a coincidência do menisco com a divisão inferior da escala do aparelho e nota-se a posição do mercúrio no tubo barométrico ao lado. Fazendo o mesmo com várias coincidências constrói-se a curva para este aparelho.

Para o aparelho de medida de pequenos volumes a maneira de proceder é outra. No tubo de queda da trompa correspondente marca-se um traço e, por meio dum cateômetro, vê-se a diferença de nível entre este traço e os diferentes traços do aparelho. Veremos a importância destas medidas.

Eliminação dos gases oclusos no circuito de absorção.

— Trata-se depois de expulsar os gases oclusos no Ca e CuO, que existem em quantidade muito grande. Fecham-se tôdas as torneiras menos r_5 , r_8 e r_9 , fecham-se p e p' acendem-se as grelhas e levam-se os tubos de combustão lentamente ao rubro vivo. Fazendo funcionar a trompa de água ligada à bomba de Langumir, eliminam-se os gases que se vão desenvolvendo até que a pressão desça abaixo de 20 mm. Faz-se então funcionar a bomba de Langmuir até que o vazio esteja perfeito. Isto reconhece-se abrindo p e fazendo trabalhar a trompa de mercúrio. A queda

das gotas deve ser acompanhada dum ruído sêco e não se devem notar bolhas gasosas ; como é praticamente impossível conseguir isto, considera-se a operação terminada quando as bolhas se tornarem raras. Esta operação faz-se sem introduzir a extremidade do tubo de queda na campânula.

Aparelho de Verneuil. — A queda do mercúrio na trompa faz com que a tina do mercúrio se vá enchendo e é preciso de tempos a tempos passá-lo novamente para o reservatório R₃. O dispositivo de Verneuil evita êsse inconveniente, pois a passagem faz-se automaticamente. Para isso toma-se um tubo de vidro com a secção de 0,8 cm. e com a altura de 800 mm. Êsse tubo liga-se por um tubo de borracha ao aparelho representado na fig. 20, que se improvisa facilmente desde que se disponha de tubos do mesmo vidro com as dimensões

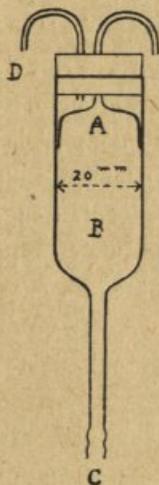


Fig. 20

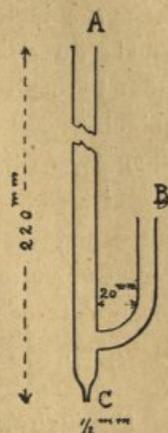


Fig. 21

apropriadas. A parte A deve penetrar com pequeno atrito no tubo B. A rôlha ligada a A deve fechar hermêticamente o tubo B. O tubo de 800^{mm} mergulha no reservatório da trompa de mercúrio e o sistema dispõe-se verticalmente. O tubo D liga-se por meio dum tubo de borracha a uma trompa de água. O tubo que termina A comunica por meio de tubos de vidro ligados com pequenos fragmentos de tubo de borracha com a parte A do aparelho representado na fig. 21,

que facilmente se improvisa. Os tubos de ligação devem passar por trás do aparelho. A B aplica-se um tubo de borracha munido duma pinça de parafuso. O aparelho dispõe-se verticalmente, com a ponta C tocando levemente na superfície do mercúrio da tina. Fazendo funcionar a trompa ligada ao tubo B (fig. 20) e abrindo levemente a pinça de parafuso (fig. 21), a corrente de ar produzida arrasta o mercúrio para B (fig. 20) e daí para o reservatório da trompa de mercúrio R₃. Para o bom funcionamento do aparelho é preciso que a ponta que toca na superfície do mercúrio não tenha dimensões maiores do que as indicadas na figura e que além disso se abra muito pouco a pinça de parafuso. Abrindo ou fechando mais esta pinça regula-se a velocidade de arrastamento de maneira que o nível se mantenha constante na tina.

Eliminação dos gases oclusos nos electrodos do tubo de Plucker. — Para fazer esta eliminação temos de introduzir na campânula um pouco de argo por meio dum gasómetro de mercúrio. Tendo tôdas as torneiras fechadas, assim como *p* e *p'*, abre-se *r*₄, faz-se comunicar a campânula com B e abre-se ligeiramente *r*₃ de modo que o argo passe para o tubo de Plucker. Fecha-se *r*₄, abre-se *r*₃ em cheio e faz-se passar a corrente no tubo de Plucker e funcionar a trompa de mercúrio retirando o tubo de queda da campânula. A corrente aquece o tubo de Plucker que se deve vigiar para que o vidro não funda. Quando a corrente deixa de atravessar o tubo junta-se um pouco mais de argo e repete-se a operação. Procede-se assim umas três ou quatro vezes e podemos então considerar o tubo pronto para a análise. Uma vez a eliminação terminada, temos de expulsar o argo do aparelho por meio da trompa de mercúrio.

Basta que efectuemos estas operações sempre que usamos um tubo novo ou que tenha estado muito tempo cheio de ar. A substituição do Plucker tem de ser muito freqüente, devido ao mercúrio que os electrodos absorvem.

Eliminação dos gases oclusos no carvão. — Tendo tôdas as torneiras fechadas assim como p' , abrem-se r_6 e r_7 . Aquece-se o tubo por meio do forno eléctrico e faz-se funcionar a trompa com o tubo de queda retirado da campânula. A temperatura deve ser vizinha do ponto de fusão do vidro de Iena ou Pyrex, mas o aquecimento deve ser lento. Quando a trompa deixar de eliminar gases, o que só se consegue depois de bastante tempo, pode-se considerar o carvão pronto para a análise. Deixa-se então arrefecer lentamente.

Terminadas estas operações, que devem ser feitas com todo o cuidado, temos o aparelho pronto para receber o gás a analisar.

Análise

Introdução e medida do volume do gás. — O gás a introduzir deve ser descarbonatado, sem oxigénio e sêco. Para isto transvasa-se o gás, directamente ou por meio dum gasómetro, para um frasco de 500 c. c., neste frasco introduzem-se bocados de potassa fundida, água e ácido pirogálhico e prolonga-se o contacto com êstes reagentes durante um dia.

Transporta-se o frasco que contém o gás para a tina do aparelho de medida, invertido sôbre uma pequena cápsula de porcelana cheia de mercúrio. Enche-se o aparelho com mercúrio e abre-se r de maneira que S se encha também com mercúrio. Introduce-se então S no gargalo do frasco e, baixando o reservatório R, o gás passa para

o aparelho de medida. Quando tiver entrado uma quantidade conveniente fecha-se r .

Para medir o volume do gás faz-se coincidir a parte superior do menisco de mercúrio com uma divisão de O e faz-se passar uma corrente de água na manga que o envolve. Deixa-se estabelecer o equilíbrio de temperatura, que se reconhece por não variar a posição do menisco. Uma vez este atingido, lê-se a divisão com que coincide o menisco, em O e no tubo barométrico.

Como conhecemos a correspondência entre as divisões do tubo barométrico e de O , a diferença entre a divisão com que coincide o menisco no barómetro e aquela que está ao nível do menisco em O dá-nos a pressão do gás. A temperatura é dada por um termómetro mergulhado na manga. O volume determina-se por leitura directa em O .

Eliminação do H_2 , O_2 , N_2 e gases combustíveis. — Tendo o tubo de cálcio ao rubro sombrio, o de óxido de cobre ao rubro vivo, tôdas as torneiras fechadas assim como p e p' , abrem-se r_1 , r_2 e r e faz-se comunicar a campânula com A' ; o gás passa para o circuito de absorpção e esta começa a dar-se. Depois, lentamente, começa a subir-se o reservatório R ; é conveniente observar sempre o tubo de cálcio e regular a torneira r ou a elevação do reservatório de maneira que nunca se passe o rubro sombrio, pois, caso contrário, o tubo estalaria. Quando o mercúrio tiver atingido a parte superior de O enche-se a passagem da torneira com mercúrio e fecha-se esta. O aparelho X evita que o mercúrio entre no aparelho.

Temos agora de provocar a absorpção completa. Para isto fecha-se a torneira da campânula e, fazendo funcionar a trompa de mercúrio com a extremidade do tubo de queda introduzido na campânula, acumulam-se os gases

nesta. A acumulação está completa quando a queda de mercúrio fôr acompanhada dum ruído sêco e não se notem bolhas gasosas. Fecha-se então a torneira r_9 , abre-se a torneira da campânula de maneira a comunicar com A'_1 e faz-se trabalhar a trompa de mercúrio; os gases circulam assim sôbre os reagentes. Mantêm-se a circulação durante uma hora e depois disso acumulam-se novamente na campânula, fechando a torneira desta e deixando continuar o funcionamento da trompa de mercúrio. O fim da absorpção tem de ser observado com o tubo de Plucker. Para isso abrem-se r_5 e r_3 de maneira que se introduza neste tubo um pouco do gás. Fecha-se r_5 , fazendo funcionar a trompa leva-se a pressão a dez mm. de mercúrio e fecha-se então a torneira r_3 . Faz-se passar a corrente no tubo de Plucker e observa-se o espectro do gás. Caso não se observe o espectro de bandas característico do azote pode-se considerar êste gás eliminado. Caso contrário acumulam-se os gases novamente na campânula e fazem-se circular sôbre os reagentes durante um quarto de hora. Observa-se o espectro como anteriormente e repetem-se as operações até se não observar o espectro do azote. Quando êste gás estiver eliminado, caso não se observem as riscas 6563 (vermelha) e 4861 (azul) do hidrogénio, considera-se a absorpção completa, o que não é muito provável. Caso contrário, baixa-se a temperatura do tubo de cálcio, mantendo o tubo de óxido de cobre ao rubro, e fazem-se circular os gases como anteriormente até se não observar o espectro do hidrogénio. Esta eliminação é por vezes muito longa. Uma vez terminada faz-se a acumulação dos gases na campânula.

Se não quizermos desprezar o volume das passagens da torneira da campânula, podemos evitar êste êrro da seguinte maneira: põe-se A'_1 em comunicação com B e,

deixando apenas abertas as torneiras r_4 e r_3 , faz-se trabalhar a trompa, que remove esse gás para a campânula.

Volume dos gases raros. — O volume lê-se directamente na campânula. A pressão é dada pela diferença entre a divisão da campânula que está ao nível do menisco no tubo barométrico e a divisão com que coincide o menisco na campânula. A temperatura é dada por um termómetro colocado ao lado da campânula. Para maior exactidão convém fazer outra medida do volume e pressão depois de juntar um pouco de mercúrio à tina.

Exame espectral dos gases raros. — O exame espectral faz-se antes da acumulação definitiva na campânula. Para isso introduz-se no tubo de Plucker um pouco do gás e por meio da trompa de mercúrio faz-se descer a pressão até 3^{mm} . Ligam-se os electrodos do tubo à fonte de corrente e fecha-se o circuito; não convém deixar passar esta durante muito tempo, pois arriscar-nos-íamos a ver estalar o tubo. Observa-se o espectro com descarga directa e com descarga oscilante. Baixa-se ainda mais a pressão e examina-se novamente o resultado das duas descargas. Abrindo a torneira r_3 deixa-se entrar mais gás e examina-se o espectro a pressões superiores a 3^{mm} .

Geralmente conseguem-se assim caracterizar o argo e o hélio. Do argo observa-se com descarga directa o espectro vermelho e com descarga oscilante o espectro azul, à pressão de 3^{mm} . A pressões superiores a intensidade das riscas vermelhas aumenta e a das que vão do azul ao violeta diminue. A pressões inferiores succede o contrario e mesmo com descarga directa se consegue ver o espectro azul. Do hélio, quando a percentagem é elevada,

vêm-se as riscas principais do seu espectro com as duas descargas (mais nítidas com descarga oscilante do que com descarga directa); quando a percentagem é pequena só se observam com descarga oscilante e às vezes só a risca D_3 (5875,9). Em gases muito pobres, como é o ar, não se pode caracterizar.

Os químicos que fizeram estes métodos, srs. A. Lepape e Ch. Moureu, conseguiram, a pressões baixas, caracterizar o kripto pela risca D_4 (5871,12), mas, como a sua intensidade é muito pequena, só pessoas muito práticas podem afirmar a sua presença; não se observa mais risca nenhuma deste gás.

No nosso caso apenas nos foi possível caracterizar com segurança o argo, pois não se conseguiram ver as riscas do hélio e kripto, nem mesmo em descarga oscilante; estes dois gases existiam em quantidades muito pequenas.

Damos abaixo as riscas do hélio e argo que geralmente melhor se observam e que são reconhecidas pela posição que ocupam na escala quando à risca D , do sódio, fazemos corresponder determinada divisão. A intensidade é indicada pelos pontos de admiração.

Espectro vermelho do argo (Descarga directa)

6965,81	5496,2	4266,42
6677,61	5451,95	4259,49
6416,54!	5188,46	4200,73
6059,62	5162,6	4198,40
6043,48!	4510,85	4191,02
6032,39!!	4348,11	4158,72
5912,31	4333,71	4044,56
5888,79	4300,24	3949,08
5607,44	4272,30	3834,83
5558,8		

Espectro azul do argo (descarga oscilante)

6644,3!	4609,73	3491,71
6172,7!	4430,35!	2806,30
5559,02	4426,16!	2769,70
5062,35!	4379,79!	2753,90
5017,46!	4348,11!	2744,88
5009,42!	3850,70	2708,40
4880,14!	3729,52	2647,60
4806,17!	3588,64	2516,80
4765,04!	3576,80	2515,60
4736,03	3559,69	

Espectro do Hélio (1)

7065,5	5015,73!	4388,10
6678,4!	4922,09	3888,78!!
5875,9 (D ₃)!!!	4713,25	3187,83
5047,81	4471,64!	2945,22

Fraccionamento dos gases raros. — Com êste fraccionamento conseguimos separar os gases em dois grupos: gases leves *He* e *Ne* e gases pesados *Ar*, *Kr* e *Xe*. Os segundos são completamente absorvidos pelo carvão arrefecido com ar líquido e os primeiros não o são em quantidade apreciável.

Tendo tôdas as torneiras fechadas assim como *p* e *p'*, faz-se comunicar a campânula com B, abrem-se *r₄*, *r₇* e *r₆* e arrefece-se o carvão com um pequeno vaso de Arsonval cheio de ar líquido; o gás fica distribuído pela campâ-

(1) Como já se disse, o espectro com descarga oscilante é igual ao da descarga directa, mas um pouco mais intenso.

nula, tubo de comunicação e tubo de carvão. Quando o mercúrio não subir mais na campânula, mantendo o reservatório R_1 descido e fechando r_6 , faz-se trabalhar a trompa $M'N'F'O'$ até que se não notem mais bolhas gasosas; o gás distribuído pela campânula e tubo de comunicação passará para J. Uma vez isto conseguido, fecham-se r_4 e r_7 . Faz-se então comunicar r_2 com o tubo de carvão e abre-se r_6 , continuando sempre a trompa a trabalhar; o gás circula assim sobre o carvão arrefecido. Prolonga-se a circulação durante um quarto de hora e acumula-se então o gás em J, para o que se fecha r_2 . Abrindo ligeiramente r_2 para o lado do tubo de Plucker, introduz-se neste um pouco de gás. Observa-se o espectro com descarga oscilante e, caso o espectro do argo se não veja, a absorpção está terminada. Se isto se não der, abrindo r_3 e r_7 , acumula-se o gás novamente em J e fechando r_3 e r_7 provoca-se novamente a circulação. Repetem se estas operações até que se não observem as riscas do argo a uma pressão vizinha de 4^{mm} . Conseguida a absorpção, interrompendo a trompa e abrindo r_3 e r_7 , levanta-se R_1 até que o mercúrio encha a passagem da torneira r_2 que se abre. Procede-se da mesma maneira com a outra passagem. Faz-se trabalhar depois a trompa até a acumulação completa em J, depois de ter fechado r_2 .

Medida e exame espectral dos gases leves. — Para medir o volume do gás residual fecha-se p' e levanta-se R_1 até que o menisco do mercúrio coincida com um dos traços do aparelho; êste traço deve ser escolhido de maneira que a diferença entre a altura do menisco no aparelho e tubo de queda da trompa seja apreciável. Por meio duma régua graduada em décimas de milímetro vê-se a distância que vai da parte superior do menisco do mercúrio ao traço

que marcámos no tubo de queda. Por meio dum termómetro colocado ao lado do aparelho lê-se a temperatura. Temos assim todos os dados necessários para avaliar a quantidade de gás leve: o volume é o que corresponde ao traço do aparelho J; a pressão, como conhecemos a diferença de nível entre o traço do aparelho J e o traço do tubo de queda, é igual a esta altura mais a distância dêste traço à parte superior do menisco no tubo de queda, contada como positiva para cima do traço; a temperatura é a do termómetro.

Como veremos, no nosso caso, a acumulação teve de ser feita no traço correspondente ao volume menor.

O exame espectral dêstes gases faz-se antes da acumulação. Para isso, abrindo ligeiramente r_2 para o lado do tubo de Plucker, deixa-se entrar para êste tubo uma quantidade de gás suficiente para nêle termos uma pressão vizinha de 6^{mm} . Fazendo passar a corrente observa-se o espectro. Convém também repetir a observação a uma pressão maior que 10^{mm} ; esta regula-se, se fôr necessário, com a trompa ou com o reservatório R_1 .

Aparece sempre o espectro do hélio e o do neo. A intensidade dêstes espectros varia com a riqueza em gás leve. Quando a percentagem é elevada, o espectro do hélio é muito intenso e para observar o espectro do neo é preciso elevar a pressão a mais de 10^{mm} . A descarga oscilante apenas aumenta a intensidade do espectro do hélio e diminue a do espectro do neo. Para fazer uma idea da percentagem dos dois gases, pode-se comparar a intensidade da risca 5882 do neo com a intensidade da risca D_3 do Hélio. Para os gases leves extraídos do ar, em que o neo predomina, a intensidade da risca 5882 corresponde ao numero 3 da escala de 1 a 10 adoptada por muitos espectroscopistas e a risca D_3 do hélio está compreendida

entre dois e três, isto é, ligeiramente mais fraca. Para os gases ricos em hélio a risca D_3 ofusca completamente a 5882. Para o ar também a D_3 do neo é mais intensa do que a D_3 do hélio, ao passo que nos gases ricos em hélio D_5 não se vê.

Como adiante se verá, no nosso caso, a quantidade de neo era apreciável.

Indicamos adiante as riscas do neo mais facilmente observáveis, empregando para as intensidades a notação já referida.

Espectro do Neo (descarga directa e oscilante)

6678,5	6266,69!	6030,20
6599,18	6217,44	5945,02!
6506,69	6163,73!	5882,00!
6402,43!	6143,31!	5852,62!! (D_5)
6383,14	6096,36!	5764,55
6304,97	6074,51!	5341,24
		5330,90

Feita a medida do volume e o exame espectral, temos de expulsar do aparelho os gases leves. Para isso, abrindo r_2 , r_3 e p , faz-se funcionar a trompa OFNM até à expulsão total; temos de retirar o tubo de queda da campânula e recolher o gás expulso numa pequena bureta. Tôdas as outras torneiras se mantem fechadas e o carvão arrefecido pelo ar líquido.

Medida e exame espectral dos gases pesados. — Começa-se por expulsar do carvão os gases pesados. Tendo apenas abertas as torneiras r_6 , r_7 e p , faz se funcionar a trompa OFNM introduzindo o tubo de queda na campânula. Retira-se o vaso de Arsonval e deixa-se o tubo do

carvão tomar a temperatura do ar, mantendo sempre o funcionamento da trompa. Aquece-se então lentamente a 400° C por meio dum forno eléctrico e mantêm-se a essa temperatura até que o volume acumulado na campânula seja igual ao volume total dos gases raros menos o volume dos gases leves e menos o volume dos gases pesados que introduzidos no tubo de Plucker exercem uma pressão de 3^{mm} a 4^{mm} . Então fecha-se p , abre-se p' e faz-se funcionar O'F'M'N' até esta trompa não transportar mais gás para J. Abrindo r_2 e elevando R_1 , desloca-se o gás para o tubo de Plucker, onde se observa o espectro. Caso se deseje conhecer directamente o volume de gás pesado abre-se r_3 e fazendo funcionar OFNM acumula-se todo o gás na campânula. A medida do volume faz-se como já dissemos. Aparece sempre nitidamente o espectro do neo e do kripto, mas às vezes só as riscas mais intensas.

Espectro do Kripto (descarga directa)

6456,65	5570,50!!	4400,11
6421,32	5562,45!	4376,33
6056,32	4502,56	4362,83
6012,34	4463,88	4319,76
5994,02	3454,12	4274,15
5871,12!!! (D ₄)		

Espectro do Kripto (Descarga oscilante)

5633,17	4811,91	4619,31	4293,1
5208,50	4765,90!	4615,46	4145,28
4846,76	4739,16!	4577,40	4098,89
4832,26	4659,04	4475,18	4088,48
	4634,05	4355,67!	

Espectro do Xeno (Descarga directa)

4932,28	4624,46!!
4916,63	4501,13
4807,19	4193,70
4734,30	4116,25
4671,42!!	4078,94

Espectro de Xeno (Descarga oscilante)

6097,80	5460,63	4876,68	4462,38
6051,36	5439,19	4862,69	4448,28
6036,40	5419,40!	4844,50!	4395,91
5976,67	5372,62	4652,15	4393,34
5719,83	5339,56!	4603,21	4330,63
5616,99	5292,40!!	4585,65	4245,54
5531,33	5080,88	4545,34	4238,37
5472,90	4921,68	4541,03	4180,20

A melhor maneira de distinguir as riscas destes elementos é sobrepor ao espectro do gás a examinar o espectro obtido a partir do neo e kripto puros. Como a presença de vestígios de hidrogénio prejudica muito estas observações, a sua eliminação tem de ser feita rigorosamente. Muitas vezes não é suficiente a circulação no circuito de absorpção do aparelho. Introduce-se então entre a torneira r_2 e o tubo de carvão um pequeno circuito formado por um tubo de CuO seguido dum tubo de P_2O_5 . Os tubos tem o comprimento de 8 cm., o diâmetro de 6 mm. e são de vidro de Iena ou Pyrex. O tubo de P_2O_5 está soldado por meio de tubos de pequeno diâmetro ao ramo lateral do tubo de carvão e ao de CuO. Êste está soldado a uma rotação Iena-cristal ou Pyrex-cristal que do

outro lado se solda ao tubo da torneira r_2 . Antes de observar o espectro, faz-se circular o gás no circuito, mantendo o tubo de CuO ao rubro por meio duma pequena grelha, com a trompa O'F'M'N', abrindo r_6 e comunicando r_2 com o tubo de carvão. Consegue-se assim eliminar completamente o hidrogénio e os vestígios de gás combustível.

Fracccionando a mistura dos gases pesados por meio de carvão arrefecido a -23° , os químicos Charles Moureu e Adolphe Lepape estabeleceram um método espectro-fotométrico para a dosagem do kripto e do xeno. O arrefecimento faz-se por meio do cloreto de metilo fervente. O princípio do método é a comparação da intensidade das riscas 5871,12 do kripto e 4671 do neo, da fracção não absorvida, com a intensidade das mesmas riscas em fracções resultantes do tratamento pelo mesmo método de misturas de concentração conhecida de Kr e Xe.

Gases da Curia. — Volume do gás, descarbonatado, sem oxigénio e sêco, introduzido no aparelho de medida:

501,3 c. c.

Diferença de nível do mercúrio no tubo barométrico e aparelho de medida:

713^{mm}.

Temperatura da água na manga:

15°,6 C.

Volume do gás a 0° e 760^{mm}:

$$\frac{501,3 \cdot 713 \cdot 273}{760 \cdot 288,6} = 444,9 \text{ c. c.}$$

Volume total dos gases raros medido na campânula:

38,45 c. c.

Diferença de nível do mercúrio na campânula e tubo barométrico :

98,1^{mm}.

Temperatura lida no termómetro :

24,7° C.

Volume dos gases raros a 0° e 760^{mm}.

$$\frac{38,45 \cdot 98,1 \cdot 273}{760 \cdot 297,7} = 4,551 \text{ c. c.}$$

Volume dos gases leves medido no aparelho de medida de pequenos volumes :

0,211 c. c.

Diferença de nível do mercúrio no tubo da trompa e aparelho :

54,5^{mm}.

Temperatura lida no termómetro :

25° C.

Volume dos gases leves a 0° e 760^{mm}.

$$\frac{0,211 \cdot 54,5 \cdot 273}{760 \cdot 298} = 0,01386 \text{ c. c.}$$

Êstes volumes são os correspondentes a 444,9 c. c. de gás descarbonatado, sem oxigénio e sêco e portanto correspondentes também a 444,9 . $\frac{100}{100 - 2,05} = 454,2$ do gás da nascente, pois, como já foi dito, a percentagem de CO₂ neste gás é 1,85 % e a do oxigénio 0,2 % ap.

Composição do gás :

CO ₂	1,85 %
O ₂	0,2 %

Gases combustíveis	vestígios (duvidosos)
N_2	96,948 %
Ar e vestígios de Kr e Xe	0,999 %
He e Ne	0,003 %
Total de gases raros	1,002 %

Além destes números costumam-se indicar mais os seguintes cuja significação veremos quando tratarmos das conclusões a tirar destas análises. Os símbolos dos elementos indicam a quantidade que deles existe num determinado volume do gás analisado. G. R. é o volume total de gases raros no mesmo volume, G. C. o volume de gás descarbonatado e sem oxigénio, C é a percentagem de gases raros no gás e E a percentagem de gases leves. Será

$$A = \frac{He + Ne}{G. R.} \cdot 100 = 0,3046$$

$$B = \frac{G. R.}{G. C.} \cdot 100 = 1,023$$

$$D = \frac{He + Ne}{G. C.} \cdot 100 = 0,00311 = \frac{B \cdot A}{100}$$

$$F = \frac{He + Ne}{Ar + Kr + Xe} = 0,00305 = \frac{A}{100 - A}$$

$$G = \frac{He e Ne}{N_2} \cdot 100 = 0,00314$$

$$H = \frac{Ar + Kr + Xe}{N_2} \cdot 100 = 1,031$$

Calculámos ainda a relação entre as quantidades F, G e H e as mesmas quantidades para o ar, que são respectivamente: 0,00252, 0,00301 e 1,195.

$$F' = \frac{\left[\frac{He + Ne}{Ar + Kr + Xe} \right]_{\text{gas}}}{\left[\frac{He e Ne}{Ar + Kr + Xe} \right]_{\text{ar}}} = \frac{F}{0,00252} = 1,212$$

$$G' = \frac{\left[\frac{He e Ne}{N_2} \right]_{\text{gas}}}{\left[\frac{He e Ne}{N_2} \right]_{\text{ar}}} = \frac{G}{0,00301} = 1,045$$

$$H' = \frac{\left[\frac{Ar + Kr + Xe}{N_2} \times 100 \right]_{\text{gas}}}{\left[\frac{Ar + Kr + Xe}{N_2} \times 100 \right]_{\text{ar}}} = \frac{H}{1,195} = 0,862$$

No exame espectral dos gases leves viam-se com nitidez os espectros do He e Ne. A risca D₃ do hélio era mais fraca que a risca 5882 do neo e portanto a quantidade de Neo era apreciável nos gases leves. O espectro do hélio não se viu na mistura total de gases raros, o que prova a sua pequena quantidade. O espectro do argo via-se com tôda a nitidez, mas não se conseguiu ver a risca do kripto. Na última fracção dos gases pesados além do espectro do argo viam-se com nitidez os espectros do kripto e xeno. Os cinco gases raros existiam pois no gás analisado.

Gases do Luso. — Volume a 0° e 760^{mm} do gás, descarbonatado (1) e sêco, introduzido no aparelho de medida:

436,45 c. c.

Volume a 0° e 760^{mm} dos gases raros
(medidos na campânula):

4,67 c. c.

(1) Ao gás não foi extraído o O₂.

Volume a 0° e 760^{mm} dos gases leves medido no aparelho de medida de pequenos volumes :

0,02356 c. c.

Composição do gás :

CO ₂	4,4 %
O ₂	11,0 %

Gases combustíveis	Vestígios (nítidos)
N ₂	83,58 %
Ar, Kr e Xe	1,018 %
He e Ne	0,00516 %
Total dos gases raros	1,023 %
A	0,5045
B	1,07
D	0,0054
F	0,00507
G	0,00617
H	1,218
F'	2,01
G'	2,05
H'	1,02

No exame espectral dos gases leves viam-se com nitidez os espectros do He e do Ne. A risca D₃ do hélio tinha uma intensidade aproximadamente dupla da intensidade da risca 5882 do neo, mas a risca D₃ do Ne era mais intensa do que a D₃ do hélio e portanto a percentagem do Ne nos gases leves não é desprezível. O espectro do hélio não se viu na mistura total dos gases raros, o que

prova que existia em pequena quantidade. O espectro do argo era nítido mas não se viu o do Kr. Na última fracção do gás pesado além do espectro do Ar viam-se com nitidez os espectros do Kr e Xe. Os cinco gases raros existiam também no gás analisado.

TABELA I

Composição centesimal dos gases espontâneos das águas
minerais até hoje analisados (1)

	CO ₂	O ₂	Gases comb.	N ₂	Gases raros		
					Total	Gases pesados	Gases leves
Ar atmosférico	—	20,99	—	78,03	0,935	0,933	0,00054 de He 0,00181 de Ne
Aix-les-Bains (N. Alun) . .	x	x	x	x	1,19	1,153	0,037
Aix-les-Bains (N. Soufre). .	4	0	vest.	94,79	1,21	1,18	0,03
Audinae (N. Quente) . . .	4,33	0	vest.	94,67	1,004	1,0012	0,0028
Audinae (N. Yeux)	4,30	vest.	x	94,63	1,07	1,064	0,006
Aix-les-Thermes (N. Vi- guerie)	0	0	0	98,45	1,55	1,453	0,097
Badgastein (Austria) (N. Grabenbaker)	vest.	1,40	x	97,25	1,35	1,181	0,169
Bagneres de Bigorre (N. Salies)	3,14	vest.	x	95,49	1,37	1,322	0,048
Bagneres de Luchon (N. Bordeu N.º 1)	0,48	0	0,56	97,565	1,395	1,311	0,084
(N. Bordeu N.º 2)	0,33	0	2,46	95,745	1,465	1,310	0,155
(N. Bosquet N.º 2)	0,30	0	2,436	95,75	1,511	1,197	0,314
(N. Ferras Enceinte) . . .	0	vest.	2,40	96,085	1,515	1,23	0,285
(N. Étuves)	0,415	0	6,16	91,815	1,607	1,341	0,266
(N. Lepape)	1,677	4,01	vest.	93,117	1,194	1,192	0,0015
(N. Pré N.º 1)	vest.	0	6	92,40	1,60	1,316	0,284
(N. Richard Nouvelle) . .	0,21	0	2,257	95,973	1,559	1,333	0,226
(N. Saule N.º 2)	vest.	0	3,58	94,826	1,594	1,271	0,323

(1) Os resultados indicados na tabela são todos devidos aos químicos franceses Charles Moureu e Adolphe Lepape. O método usado foi o descrito no nosso trabalho de que eles são os autores. Por x indicamos os gases que não foram doseados.

	CO ₂	O ₂	Gases comb.	N ₂	Gases raros		
					Total	Gases pesados	Gases leves
Bains-les-Bains (N. Savo- neuse).	vest.	4,69	0	94,07	1,24	1,042	0,198
Balaruc (N. Romaine). . .	31,03 vest.	0	0	67,916	1,054	0,998	0,056
Bath (Inglaterra) (King's Well).	5,07	0	x	93,625	1,305	1,131	0,174
Baudour (Bélgica) (N. Eli- sabeth).	3,60	0	vest.	95,00	1,40	1,35	0,05
Beaucens (N. da Compa- nhia).	1,4	0	6,4	90,73	1,47	1,03	0,44
(N. Grange).	0,76	0	6,6	91,12	1,52	1,07	0,45
Bourbon l'Archambault (N. Termale).	49,81	0,2	vest.	48,96	1,03	0,45	0,58
Bourbon Lancy (N. Des- cures).	5,75	vest	vest.	90,86	3,39	1,30	2,09
(N. Lymbe).	4,9	0,53	vest.	91,654	2,916	1,08	1,835
(N. Reine).	2,56	0,66	0	93,746	3,034	1,149	1,885
(N. St. Leger).	3,1	0,20	vest.	93,59	3,108	1,196	1,912
(N. S. Valois).	3,81	0,53	vest.	92,70	2,96	1,116	1,844
Bussang (N.) Demoiselles	82,71	vest.	vest.	16,72	0,57	0,242	0,328
Cambo.	0	0,76	x	98,49	0,75	x	x
Cauterets (N. Bois Vieux)	vest.	vest.	x	98,48	1,52	1,418	0,102
(N. Cesar).	vest.	0	0	98,55	1,45	1,275	0,165
(N. Manhourat).	0	0	x	98,47	1,53	1,49	0,04
(N. Oenfs).	0,6	vest.	x	97,76	1,64	1,581	0,059
(N. Raillere).	0	0	vest.	98,508	1,492	1,377	0,115
Chatel-Guyon.	97,4	0,54	x	2,036	0,024	0,0234	0,0006
Colombieres-Sur-Orb. . . .	96,60	0,23	vest.	3,10	0,07	0,055	0,015
(N. Carapace).	98,75	0,23	x	0,99	0,029	0,025	0,004
(N. Galerie).	91,70	0,72	vest.	4,48	0,10	0,08	0,02
(N. Galerie Nouvelle). . .	97,00	0,147	vest.	2,764	0,088	0,076	0,012
(N. Ruisseau d'Arles). . .	85,50	4	x	10,14	0,36	0,51	0,05
Dax (N. Nehe).	1,3	1	x	96,26	1,44	1,222	0,0174
(N. Trou des Pauvres) . .	1,9	0,7	0	96,20	1,2	1,195	0,005
Decize (N. St. Aré). . . .	20,90	vest.	x	77,21	1,894	0,739	1,155
Eaux Bonnes (N. Vieille) .	0	0	vest.	98,19	1,81	1,21	0,60

	CO ₂	O ₂	Gases comb.	N ₂	Gases rares		
					Total	Gases pesados	Gases léves
Eaux Chaudes (N. Esqui- rete)	0	0	x	98,57	1,43	1,29	0,140
Evaux (N. Du Bassin Ova- le)	6,7	0	vest.	90,62	2,68	1,007	1,673
(N. Escalier)	4,28	0	vest.	93,05	2,669	1,133	1,535
(N. Puit Cesar)	8,89	0	vest.	88,47	2,643	1,018	1,625
(N. Milieu)	6,05	0	vest.	90,7	2,805	1,024	1,781
(N. Vaporarium)	8,04	0	vest.	89,31	2,647	0,992	1,655
Evaux (N. Vesta)	2,07	4,53	vest.	90,983	2,417	1,052	1,365
Fumades (N. Zohé)	3,10	0	0	95,86	1,036	1,030	0,0056
Grisy (N. N.° 2)	2,70	7,5	vest.	88,77	1,03	1,026	0,0041
(N. Ys)	1,15	0	vest.	95,5	3,36	1,18	2,18
Hamman Mélouane (Alge- ria) (N. Europeens)	6,50	0,3	x	92,184	1,016	0,973	0,043
La Aliseda (Espanha) (N. S. José)	6,3	0	0	92,68	1,02	1,015	0,0046
La Bourbole (N. Choussy)	94,5	vest.	0,05	5,34	0,11	0,10	0,01
La Chaldette	2,75	0	vest.	95,17	2,08	1,31	0,77
La Courtavaux	4,57	8,50	0	85,75	1,180	1,078	0,102
Lamalou (N. Bourges)	98,90	0,007	x	1,06	0,032	0,029	0,0028
(N. Galerie)	98,64	0,37	x	0,97	0,025	0,025	0,00005
(N. N.° 22)	88,45	0,43	0,42	10,43	0,27	0,16	0,11
(N. Puits N.° 2)	99,45	0,09	x	0,45	0,011	0,01	0,001
(N. Usclade)	99,5	x	x	x	0,005	x	x
La Troliere	96,73	0,31	x	2,90	0,0536	0,0515	0,002
Longwy (N. Recoltes)	0,5	0	vest.	98,12	1,38	1,365	0,0146
Luxeuil (N. Bain des Da- mes)	0,83	vest.	x	97,15	2,02	1,28	0,74
(N. Grand Bain)	1,6	0	0	96,36	2,04	1,305	0,735
Maizieres (N. Romaine)	1,7	0	x	91,71	6,59	0,82	5,77
Martres d'Artieres	98,80	0,02	0,12	1,15	0,017	0,016	0,00065
Mont Dorés (N. Chanteurs)	99,39	0,168	x	0,436	0,006	x	x
Nancy (N. Ste. Marie)	1,75	0	0	95,36	2,89	1,29	1,60
Néris (N. Cesar)	11,86	0	x	86,29	1,85	0,88	0,97
Niederbronn	5,16	0	0	92,15	2,69	1,01	1,68

	CO ₂	O ₂	Gases comb.	N ₂	Gases raros		
					Total	Gases pesados	Gases leves
Ogeu (St Peyré)	vest.	11	x	87,92	1,08	x	x
Panticosa (Aragão) (N. St. Agostinho)	0,85	0,55	0	97,36	1,236	1,224	0,0123
(N. Del Estomago)	0,90	0	x	97,84	1,26	1,220	0,0378
(N. del Hgado)	0,36	0,47	x	97,83	1,34	1,522	0,0175
Pechelbronn (N. Thermale)	26,05	0	6,77	65,31	1,87	0,78	1,09
Plombieres (N. Capucins).	1	8,90	x	88,65	1,45	1,414	0,036
(N. Crucifix)	vest.	3,30	0	95,14	1,56	1,359	0,201
(N. N.º 3)	vest.	4	x	94,505	1,495	1,375	0,120
(N. N.º 5)	1,58	1,47	0	95,32	1,65	1,546	0,104
(N. Vauquelin)	vest.	vest.	x	98,15	1,85	1,643	0,207
Pougues (N. St. Léger) . .	97,98	vest.	x	1,99	0,016	0,013	0,003
(N. St. Léon)	89,29	0,057	x	10,56	0,087	0,033	0,054
Royat (N. Cesar)	99,5	0,102	x	0,393	0,005	x	x
Sail-les-Bains (N. Hamel) .	0,89	0	0	97,39	1,72	1,22	0,50
St. Amand (N. Vauban) . .	3,80	0	vest.	94,868	1,332	1,22	0,112
St. Honoré (N. Crevasse) .	2,20	0	x	95,76	2,042	1,147	0,893
St. Julien	99,80	0,048	x	0,148	0,004	0,00397	0,00003
St. Priest des Champs (N. Baisle)	98,96	0,109	x	0,907	0,023	0,016	0,007
Salins Moutiers	41,50	vest.	x	57,83	0,67	0,446	0,224
Santenay (N. Carnot) . . .	1,80	0	0	88,10	10,10	0,70	9,40
(N. Fontaine Salée)	3,03	0	x	87,79	9,18	0,78	8,40
(N. Lithium)	3,1	0	vest.	86,057	10,843	0,705	10,138
(N. Santana)	1,77	vest.	vest.	87,16	11,07	0,76	10,31
Soultzmatt (N. Comunale) .	96,16	0,12	x	3,71	0,011	0,0104	0,0006
Spa (Belgica) (N. Tonnelet)	84,25	0,175	x	15,296	0,279	0,215	0,064
Tercis (N. Bagnere)	2,70	0	vest.	96,00	1,305	x	x
Uriage	4,15	vest.	vest.	93,98	1,87	0,938	0,932
Vichy (N. Celestin)	84,5	0,05	x	15,07	0,425	0,302	0,123
(N. Chomel)	99,834	vest.	x	0,162	0,0042	0,0027	0,0015
(N. Grande Grille)	99,47	0,08	x	0,43	0,0190	0,0172	0,0018
(N. Hospital)	98,65	0,152	x	1,20	x	x	x
(N. Mesdames)	98,2	0,08	x	1,72	x	x	x

Nascentes portugêsas estudadas (1)

	CO ₂	O ₂	Gases comb.	N ₂	Gases raros		
					Total	Gases pesados	Gases leves
Caldelas (Poço do Carvalho)	0	2,44	x	96,40	1,16	1,143	0,017
Curia (N. dos olhos)	1,85	0,2	vest.	96,948	1,002	0,999	0,003
Luso (N. da Companhia) . .	4,4	11	vest.	83,58	1,023	1,018	0,005

(1) A de Caldelas foi estudada pelo Sr. A. Lepape e as duas outras são as que nós estudámos.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO



THE UNIVERSITY OF CHICAGO
CHICAGO, ILLINOIS

CAPÍTULO IV

Conclusões a tirar das análises dos gases espontâneos e importância destas análises

Os gases raros e N_2 nos gases espontâneos. — Se examinarmos a tabela I verificamos imediatamente que o azoto e gases raros existem nos gases espontâneos de tôdas as nascentes. O mesmo não sucede com os outros gases.

Parece portanto que êstes gases devem estar muito espalhados no interior da terra, tanto mais que êles também se teem caracterizado em todos os gases naturais.

Os gases raros estão necessariamente livres e é provável, por considerações adiante mencionadas, que o N_2 esteja também livre.

O Hélio e a radioactividade. — Comparando os valores das percentagens de hélio e a quantidade de emanação de rádio em milimicrocuries por litro de gás, verifica-se que não há relação nenhuma entre êstes dois números.

Na nascente de Grisy N.º 2 a quantidade de emanação é de 39,40 milimicrocuries por litro e a percentagem de hélio é de 0,04. Na de Santenay (N. Lithium) a percentagem de hélio de 10,38 e a quantidade de emanação é 3,36. Na de La Bourbole (N. Choussy) a quantidade de emanação é 161,4 por litro e a percentagem de hélio é 0,01. Na nossa nascente de Luso a percentagem de hélio

é menor do que 0,005 e a quantidade de emanação por litro é 140,2 (1).

Vê-se portanto que o hélio das nascentes não provém da desintegração imediata das rochas que a água atravessa nem das substâncias radioactivas que contêm; se isto fôsse verdade a água teria de atravessar num dia uma quantidade de rocha da ordem de grandeza de 46.000.000.000 toneladas, o que é absolutamente impossível. O hélio é portanto proveniente da quantidade d'êste gás que se acumulou nas rochas e que foi produzido em antigas desintegrações radioactivas. É hélio velho e não hélio de produção recente. A percentagem de hélio nas nascentes deve estar estreitamente relacionada com a composição dos terrenos que a água atravessa e com a idade d'esses terrenos. Os srs. Charles Moureu e Adolphe Lepape relacionaram diversas nascentes francezas ricas neste gás, tôdas distribuídas numa faixa de terreno bem definida. Por aqui vemos os dados importantes que estas análises podem fornecer à Geografia Física e à Geologia

O conhecimento do hélio das nascentes tem ainda importância debaixo dos seguintes pontos de vista:

Torna possível o estudo duma das causas de variação da composição da atmosfera com o tempo, pois as nascentes lançam para ela uns milhares de litros por ano e a única causa de perda é difusão do gás para o espaço. Esta é apreciável pois a densidade do gás é muito pequena e porisso grande a velocidade de difusão.

Descoberta de fontes de hélio, que já hoje tem uma importância industrial grande não só na realização de baixas temperaturas como também no enchimento de aeróstatos.

(1) Análise do Prof. Charles Lepierre.

TABELA II (1)

	$\frac{Ar}{N_1} 100$	$\frac{\left[\frac{Ar}{N_1}\right]_{gás}}{\left[\frac{Ar}{N_1}\right]_{ar}}$
Ar	1,18	1
Gaz do Vesúvio	1,36	1,15
Cambo	0,76	0,64
Salins-Moutiers	0,77	0,65
Santenay (N. Lithium)	0,84	0,71
Santenay (N. Carnot)	0,85	0,724
Santenay (N. Fontaine Salée)	0,89	0,75
Maízieres (N. Romaine)	0,896	0,76
Bourbon l'Archambault (N. Termale)	0,92	0,77
Uriage	1,00	0,84
Audinac (N. Chaude)	1,06	0,90
Fumades (N. S. Zoe)	1,07	0,90
La Aliseda (N. S. José)	1,10	0,93
Bains les Bains	1,10	0,93
Audinac (N. Yeux)	1,13	0,96
Beaucens (N. Etambliissement)	1,13	0,96
Chatel-Guyon (N. Gubler)	1,14	0,966
Grisy (N. N.º 2)	1,155	0,978
Beaucens (N. Grange)	1,17	0,99
Bourbon Lancy (N. Lymbe)	1,196	1,01
Neris (N. Cesar)	1,20	1,016
St. Honoré (N. Crevasse)	1,20	1,016
Badgastein (Austria)	1,21	1,02
Ogeu (N. Peyré)	1,22	1,03
Eaux-Bones (N. Vieille)	1,23	1,04
Grisy (N. Ys)	1,23	1,04

(1) Esta tabela, menos os dois últimos resultados, foi tirada da memória publicada pelos srs. Charles Moureu e A. Lepape no *Journal de Chimie Physique* (28/2/913).

	$\frac{Ar}{N_2} 100$	$\frac{\left[\frac{Ar}{N_2}\right]_{gás}}{\left[\frac{Ar}{N_2}\right]_{ar}}$
Bourbon-Laney (N. Reine)	1,23	1,04
Aix-les-Bains (N. Soufre)	1,245	1,05
Dax (N. Trou des Pavres)	1,24	1,05
Panticosa (N. del Estómago)	1,248	1,06
Panticosa (N. S. Agostinho)	1,25	1,06
Dax (N. Nehe)	1,27	1,076
Royat (N. Cesar)	1,27	1,076
Bagneres de Luchon (N. Ferras Enceinte)	1,28	1,08
Saint Amand (N. Vauban)	1,28	1,08
Cauteret (N. Cesar)	1,29	1,09
Bagneres de Luchon (N. Bordeu N.º 2)	1,296	1,10
Eaux Chaudes (N. Esquirete)	1,30	1,10
Bagneres de Luchon (N. Bordeu N.º 1)	1,32	1,11
Luxeil (N. Bains des Dames)	1,32	1,11
Bagneres de Luchon (N. Saule N.º 2)	1,34	1,135
Luxeil (N. Graind Bain)	1,35	1,14
Nancy (N. Parc de Ste. Marie)	1,35	1,14
Panticosa (N. del Higado)	1,35	1,14
La Chaldette	1,376	1,166
Bagneres de Bigorre (N. Salies)	1,38	1,17
Longwy (N. Recoltes)	1,39	1,178
Mont Dore (N. Chanteurs)	1,40	1,186
Cauterets (N. Railleres)	1,40	1,186
Spa (N. Tonnelet)	1,40	1,186
Bagneres de Luchon (N. Pré N.º 2)	1,42	1,20
Plombieres (N. Crucifix)	1,43	1,21
Bussang (N. Demoiselles)	1,44	1,22
Cauterets (N. Bois Vieux)	1,44	1,22
Plombieres (N. N.º 3)	1,455	1,23
Ax-les-Termes (N. Viguerie)	1,475	1,25
Cauterets (N. Maubourat)	1,51	1,29
Plombieres (N. Capucins)	1,60	1,356
Cauterets (N. Oefs)	1,617	1,37
Plombieres (N. N.º 5)	1,62	1,37

	$\frac{Ar}{N_2} \times 100$	$\frac{\left[\frac{Ar}{N_2}\right]_{gás}}{\left[\frac{Ar}{N_2}\right]_{ar}}$
Vichy (N. Chomel)	1,66	1,40
Plombieres (N. Vauquelin)	1,67	1,41
Colombieres-sur-Orb	1,74	1,47
Bourbole (N. Choussy)	1,87	1,58
Vichy (N. Celestin)	2,00	1,694
Vichy (N. Grande Grille)	3,37	2,85
Caldelas (Poço do Carvalho)	1,185	1,00
Luso	1,21	1,02
Curia (N. dos Olnos)	1,031	0,862

Constância da relação $\frac{Ar}{N_2} \times 100$. Como se vê pela tabela II, com gases de proveniências inteiramente diferentes, a relação $\frac{Ar}{N_2}$ varia muito pouco. O menor é 1,36 e o maior 3,37.

Os Srs. Charles Moureu e A. Lepape observaram também que para os gases em que a dosagem do Kr e Xe foi feita, as relações $\frac{Xe}{Kr}$ e $\frac{Xe}{Ar}$ eram muito pouco variáveis. A primeira varia entre 1 e 1,6. A 2.^a entre 1 e 2,5. O mesmo sucedeu em análises feitas com grisus e outros gases naturais, tanto para as relações anteriores como para a relação $\frac{Ar}{N_2}$.

Os factos citados levaram os Srs. Moureu e Lepape a procurarem uma explicação. A explicação dada é inteiramente satisfatória e hoje admitida sem restrições. Funda-se na inércia dos gases raros. Supõe-se que o Ne, Ar, Kr e Xe existiam na nebulosa que originou o sistema solar sensivelmente nas mesmas proporções que hoje teem no ar. À medida que a nebulosa foi arrefecendo, os gases

activos foram-se combinando, ao passo que os gases raros, em virtude da sua completa inércia química e difícil liquefacção, permaneceram inalterados. Uma parte desses gases foi oclusa pela massa que solidificava e é essa a proveniência dos gases raros nos chamados gases naturais. Como a separação dos gases raros é extremamente difícil, estes permaneceram juntos e nas mesmas proporções.

A percentagem de hélio é variável porque é produzido também em desintegrações radioactivas e assim pode aparecer isolado ou em proporções variáveis.

No caso do N_2 , como a sua inércia química é grande, ficou juntamente com os gases raros e só em casos muito especiais se deu a sua separação. Isto está também de acôrdo com a conclusão a que se chega, por outros caminhos, de que o azote atmosférico intervém em pequena quantidade no ciclo que este elemento percorre na natureza.

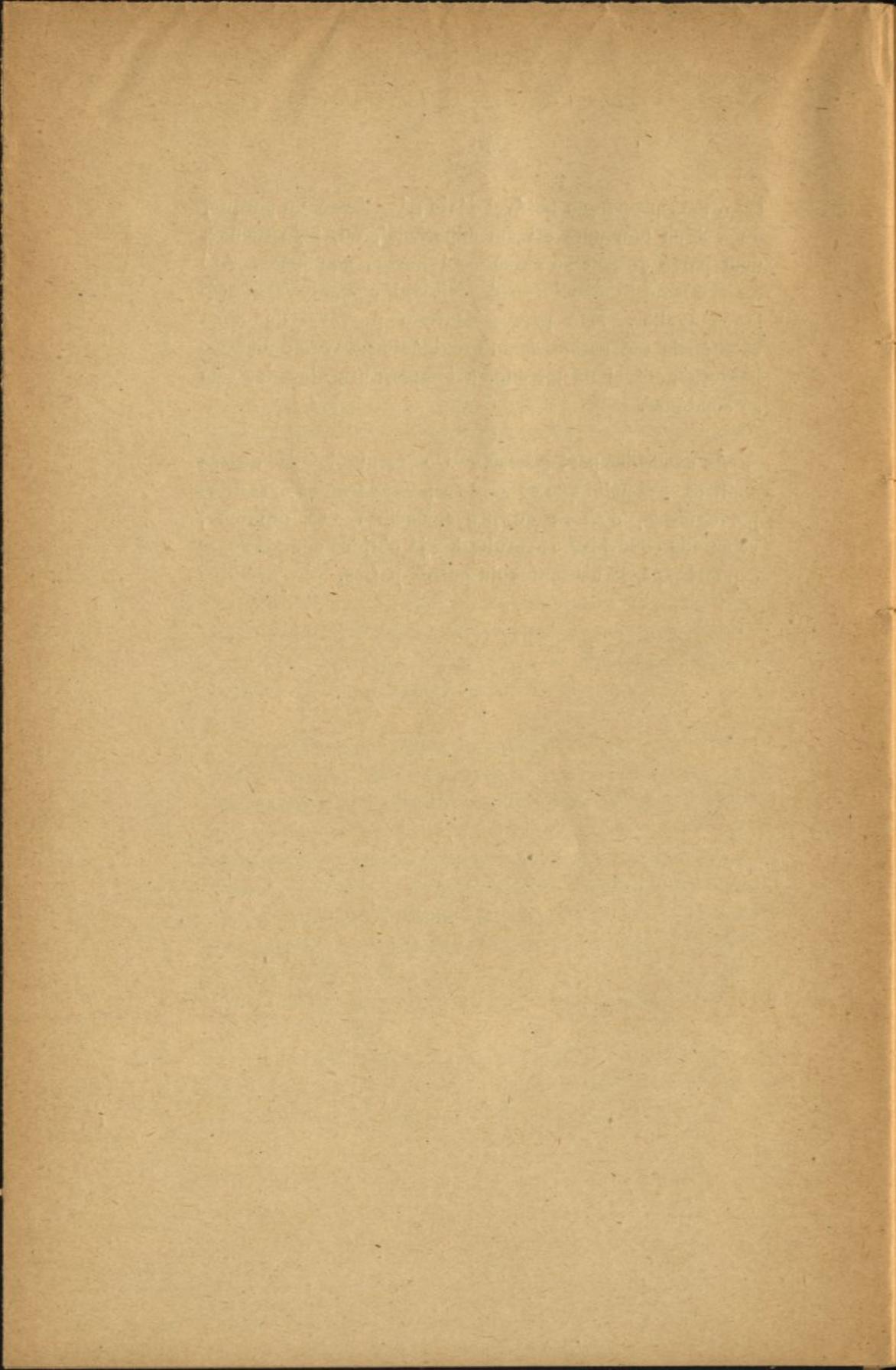
Estas dosagens representam a primeira verificação quantitativa da hipótese da nebulosa.

O oxigénio nos gases espontâneos. — Se percorrermos a tabela das análises dos gases espontâneos notamos que a percentagem de oxigénio apenas em poucos casos atinge proporções notáveis. Uma das nascentes até hoje analisadas que apresenta mais oxigénio nos seus gases espontâneos é a nossa nascente de Luso. Esta percentagem é tão grande que julgámos a princípio tratar-se dum erro de colheita, mas a constância da percentagem de garrafa para garrafa convenceu-nos do contrário. Só a nascente franceza de Ogeu tem uma proporção de oxigénio comparável à de Luso.

A pequena percentagem do oxigénio levou os químicos citados a pensarem que o oxigénio não existe nos gases provenientes de águas profundas e que aquelas que con-

teem uma proporção notável dêste gás a tomaram porque, ou a água tem uma origem superficial, ou, pelo menos, uma parte do seu percurso está nessas condições. Até que ponto esta conclusão é aceitável compete aos geólogos avaliar. Não parece contudo provável que uma substância tão activa como o oxigénio atravessasse uma espessura notável de terreno, a temperatura elevada, sem se combinar.

As nascentes portuguesas. — Dos resultados das nossas análises se conclui que os gases espontâneos das nascentes portuguesas, embora de proveniência muito diferente, vêem-nos confirmar os resultados já obtidos com os gases espontâneos de nascentes de outros países.



ÍNDICE

PREFÁCIO.	Pág. VII
-------------------	----------

CAPÍTULO I

Os gases espontâneos.	1
Colheita.	1

CAPÍTULO II

Análise sumária dos gases não raros

Material

Tina de mercúrio.	7
Buretas.	9
Eudiómetros.	"

Operações a realizar

Introdução de gás nas buretas.	10
Leitura do volume.	16
Introdução dos reagentes a) Reagentes sólidos.	18
b) Reagentes líquidos.	"

Análise

Composição dos gases espontâneos.	19
Dosagem do CO ₂ , O ₂ e gases combustíveis.	20
Gases de Luso.	22
Gases da Curia.	26
Crítica do método.	"

CAPÍTULO III

Análise dos gases raros

Descrição do aparelho	Pág.
Campânula A	29
Tubo barométrico	»
Circuito de absorpção.	31
Trompas de mercúrio OFMN, O'F' M'N'	32
Reservatório de mercúrio	»
Aparelho para a medida do volume do gás introduzido.	33
Aparelho para medida de pequenos volumes resultantes do frac- cionamento dos gases raros	34
Manómetros.	36
Tubo de carvão.	37
Tubo de Plucker	38
Dispositivo para iluminar o Plucker.	»
Espectroscópio	39

Montagem do aparelho

Preparação do aparelho para a análise

Eliminação das fugas	41
Regulação dos aparelhos de medida.	42
Eliminação dos gases oclusos no circuito de absorpção	43
Aparelho de Verneuil.	44
Eliminação dos gases oclusos nos electrodos do tubo de Plucker	45
Eliminação dos gases oclusos no carvão.	46

Análise

Introdução e medida do volume do gás	»
Eliminação do H_2 , O_2 , N_2 e gases combustíveis.	47
Volume dos gases raros.	49
Exame espectral dos gases raros	»
Fracionamento dos gases raros.	51
Medida e exame espectral dos gases leves	52
Medida e exame espectral dos gases pesados	54
Gases da Curia	57
Gases do Luso	60

CAPÍTULO IV

Conclusões a tirar das análises dos gases espontâneos
e importância destas análises

	Pág.
Os gases raros e N_2 nos gases espontâneos	69
O Hélio e a radioactividade.	»
Constância da relação $\frac{Ar}{N_2} \times 100$	73
O oxigénio nos gases espontâneos.	74
As nascentes portuguesas.	75



