

2463
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

REVISTA
DA
FACULDADE DE CIÊNCIAS

VOL. VI—N.º 1

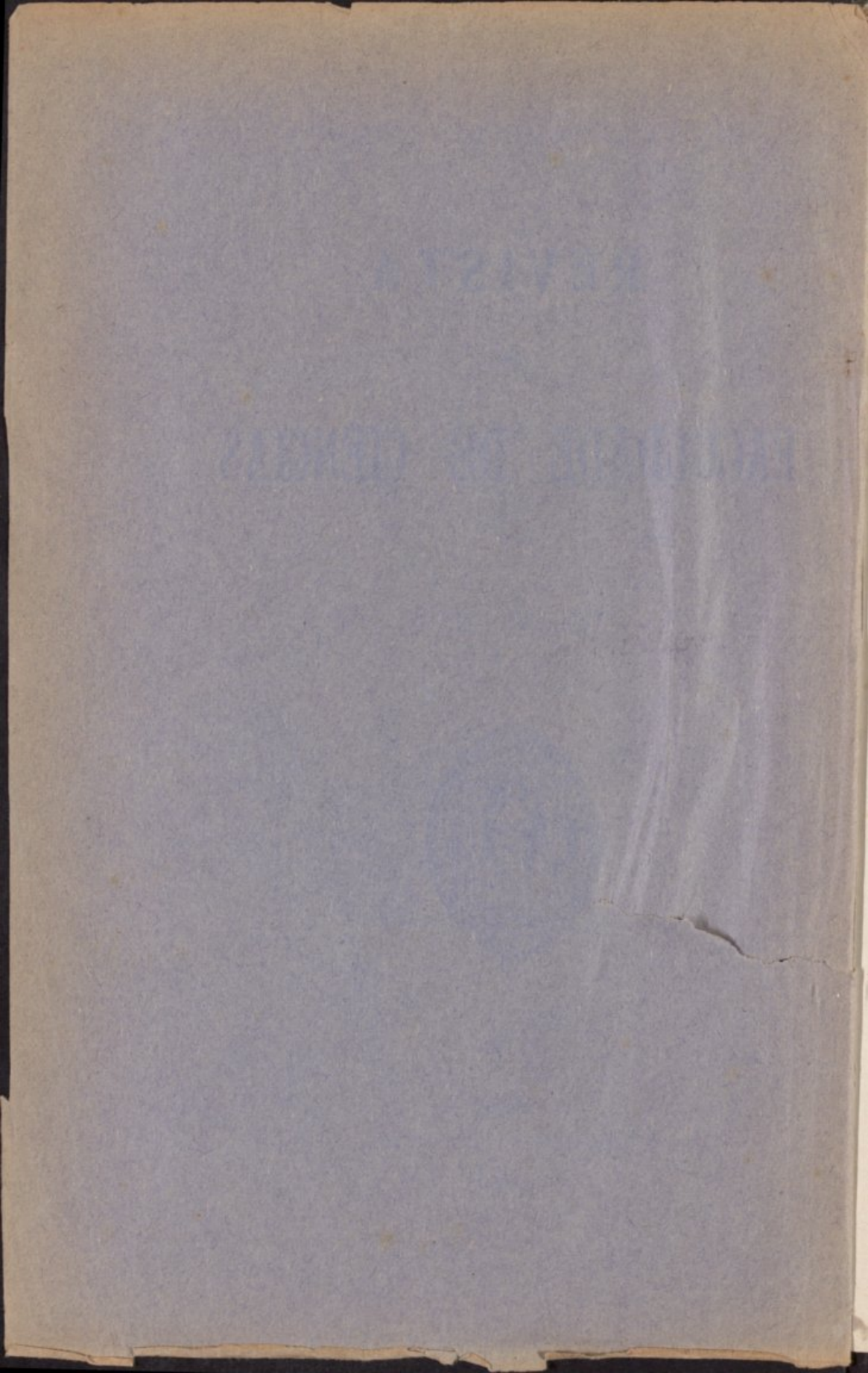


COIMBRA
TIPOGRAFIA DA ATLÂNTIDA
1936

A
9
3

A
92
13





UNIVERSIDADE DE COIMBRA

REVISTA

DA

FACULDADE DE CIÊNCIAS

REVISTA

DA

VOLUME VI

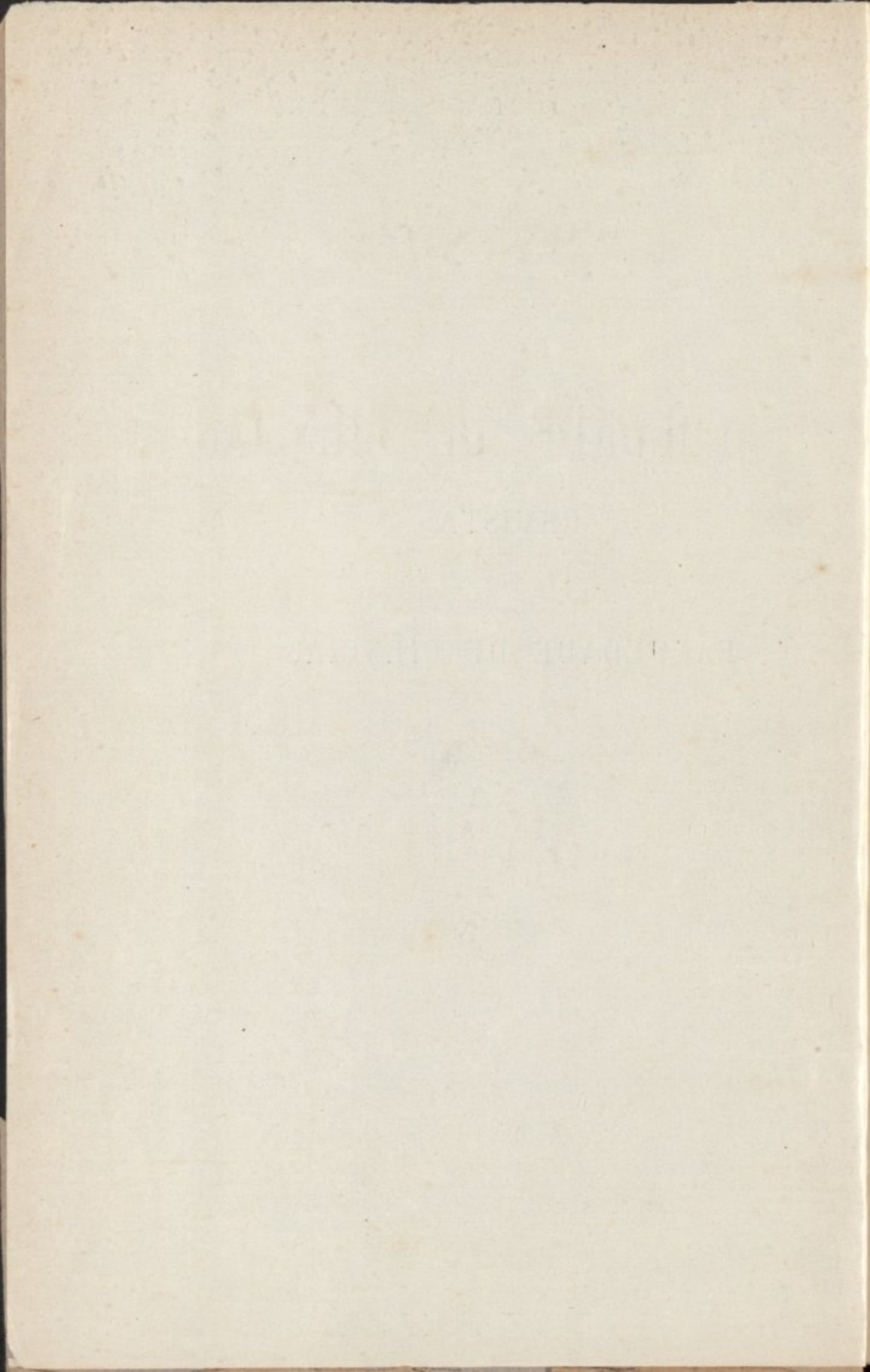
FACULDADE DE CIÊNCIAS



UNIVERSIDADE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

1954



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

REVISTA

DA

FACULDADE DE CIÊNCIAS

VOLUME VI



COIMBRA

TIPOGRAFIA DA ATLÂNTIDA

1936

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

REVISTA

DA

FACULDADE DE CIÊNCIAS

VOLUME VI



COIMBRA

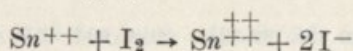
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

1975

Dosagem do estanho nas cassiterites

O princípio de todos os métodos, que empregamos, consiste em transformar o estanho em cloreto estanoso dissolvido, e dosear o estanho pelo iodo.

As soluções de iodo que empregamos são as aconselhadas por Post e Neumann no seu tratado de análise quantitativa. Preparam-se dissolvendo 21,32 grs. de iodo, aproximadamente, numa solução de 45 grs. de iodeto de potássio em 25 c. c. de água, e diluindo depois até um litro. Como o iodo reage com o ião Sn^{++} segundo a equação :



vêmos que 1 c. c. desta solução equivale a 0,01 grs. de Sn .

A determinação exacta do título da solução faz-se por comparação com o estanho puro.

Toma-se aproximadamente 0,2 grs. dêste metal (a pesagem deve ser levada até 0,5 mgr.), coloca-se num pequeno copo de precipitação de 100 c. c., junta-se umas gotas duma solução concentrada de cloreto cúprico (não sulfato), e 30 c. c. de ácido clorídrico concentrado. Cobre-se o copo com um vidro de relógio e aquece-se durante uns dez minutos à ebulição; no fim dêste tempo, se tivermos empregado metal finamente pulverizado ou espalmado com um martelo, a dissolução está terminada, o que facilmente se conhece por não haver desenvolvimento de bolhas de gás, quando se retira a chama. Deixa-se arrefecer um pouco, lava-se o vidro de relógio para o copo com HCl 2 N., junta-se uns dois gramas de ferro puro, cobre-se novamente o copo, e deixa-se em repouso durante um quarto de hora; a reacção com o ferro é lenta, pois é catalisada negativamente pelo cobre. Lava-se então muito bem o vidro de relógio para dentro do copo com o líquido anterior, e separa-se o ferro por filtração, que convém ser rápida, e para o recipiente em que se há-de fazer a dosagem. Fazíamos sempre a filtração para um pequeno vaso cónico, a que adaptavamos uma rolha atravessada pelo funil e por um tubo que o ligava com a trompa de água. Junta-se então uns 5 c. c. duma solução de amido. Deita-se depois, rapidamente, o iodo da bureta para a solução de estanho, até à cor azul característica; o cociente, entre o peso do estanho e o número de c. c. gastos, dá-nos a equivalência da solução em Sn .

Em tôdas as dosagens adiante referidas, a técnica, depois da redução pelo ferro, é a desta dosagem.

Para avaliarmos a precisão do método, damos os resultados obtidos com uma mesma solução de iodo.

	N.º de c. c. gastos	Pêso de Sn tomado	Equivalência por c. c. em Sn	Média
1. ^a dosagem	20,6	0,217 grs.	0,01052 grs.	
2. ^a	25	0,265	0,01059	
3. ^a	24,2	0,255	0,01053	
4. ^a	23,5	0,248	0,01054	0,01055
5. ^a	24,6	0,261	0,0106	
6. ^a	25,4	0,268	0,01055	
7. ^a	21	0,222	0,01056	

Os resultados mais afastados não diferem de 1^o%, e são geralmente muito mais aproximados.

Para obter bons resultados, é preciso satisfazer às seguintes condições:

a) A dosagem do estanho deve ser feita sem demora, uma vez obtida a solução de cloreto estanoso, não só devido à fácil oxidabilidade do Sn^{++} , como também porque as soluções de cloreto estanoso não conservam um título constante, quando doseadas pelo iodo, mesmo depois de reduzidas pelo ferro; julgamos que a causa dêste comportamento é a formação de coloides não atacáveis. Adiante damos os resultados que nos mostraram a mudança de título.

Fizemos as experiências dissolvendo um determinado pêso de estanho em ácido clorídrico concentrado, e abandonando a solução durante 24 horas. Fazíamos depois a diluição a 100 c. c. e doseávamos o estanho em 25 c. c. da solução. Antes da dosagem reduzia-se pelo ferro como já foi dito. A solução de iodo equivalia a 0,01025 de Sn por c. c.

Quantidade de Sn dissolvido	0,505
N.º de c. c. gastos	11,5
Equivalente em Sn	0,455
Perda em Sn	0,05

Quando se trata de cloreto estânico observa-se uma perda muito maior.

O resultado, que adiante indicamos, foi obtido preparando uma solução como anteriormente, oxidando-a depois com bromo, e deixando-a 24 horas em repouso. A dosagem foi feita pelo processo anterior, pois o cloreto estânico é totalmente reduzido pelo ferro.

Quantidade Sn dissolvido	0,534
N.º de c. c. gastos	9,8
Equivalente em Sn	0,402
Perda de Sn	0,132

b) A solução não deve ser diluída, isto é, deve-se atacar uma quantidade de minério tal que se possa fazer a dosagem sobre toda a solução.

Para o verificarmos, dissolvemos um peso conhecido de Sn em 50 c. c. de HCl 12 N, e, uma vez terminada a dissolução, diluimos a 150 c. c.; fizemos recair a dosagem sobre 50 c. c. A solução de iodo equivalia a 0,0101 de Sn por c. c.

Quantidade Sn dissolvida	(1) 0,551	(2) 0,710
N.º de c. c. gastos	17,95	22,9
Equivalente em Sn	0,545	0,694
Perda de Sn	0,005	0,016

A perda é importante, e os resultados não concordam.

Julgamos que a causa é a mesma do que nas experiências a).

c) Não se deve operar na presença de ácido azótico.

A solução de iodo empregada é a das experiências anteriores. A dosagem foi feita sobre toda a solução, depois de reduzida pelo ferro. Juntámos HNO₃ diluído à solução.

Quantidade de Sn dissolvido	0,237
N.º de c. c. gastos	22,9
Quantidade de Sn equivalente	0,230

Convém notar que o ácido azótico não pode ser eliminado por evaporação, pois o cloreto estânico formado volatilizar-se-fa; chegámos a ter perdas de 50%, ao tentar expulsá-lo a banho-maria. É portanto necessário evitar a sua presença.

d) Não se deve operar na presença de ácido sulfúrico.

Experiências feitas, nas condições anteriores, em presença de ácido sulfúrico :

Sn dissolvido	0,258
N.º de c. c. gastos	24,6
Sn equivalente	0,248

Aplicam-se a este caso as observações anteriores.

e) A redução pelo ferro é indispensável.

As experiências foram conduzidas como as anteriores, não reduzindo pelo ferro.

Sn dissolvido	0,218
N.º de c. c. gastos	26,8
Equivalente em Sn	0,209

O oxigénio do ar oxida rapidamente as soluções.

f) A presença da platina dividida prejudica a reacção.

Experiências feitas, nas condições anteriores, usando cloreto de platina para ajudar a dissolução, e reduzindo pelo ferro :

Sn dissolvido	0,290
N.º de c. c. gastos	26,8
Equivalente em Sn	0,281

Sempre que se tenha dissolver estanho metálico, não se pode catalisar a reacção com platina. O catalisador que empregámos, com bons resultados, foi o cloreto cúprico. Não se deve usar nem nitrato nem sulfato, para não introduzir no sistema os ácidos correspondentes. A velocidade de dissolução aumenta muito, pois sem esta substância chegamos a gastar duas horas na dissolução de 0,3 grs. de Sn em HCl conc., ao passo que, juntando umas gotas de cloreto cúprico, a dissolução se fazia em 10 minutos. Esta substância tem também o inconveniente de catalisar negativamente a redução pelo ferro, mas, como durante a dissolução se forma pouco cloreto estânico, não introduz complicações.

g) A dosagem do estanho numa solução de cloreto estânico também se pode fazer pelo iodo, pois o Sn é totalmente reduzido pelo ferro, num pequeno espaço de tempo. Neste caso, é preciso não existir cobre na solução, pois a redução é muito

demorada. Damos a seguir os resultados das experiências realizadas com 30 c. c. duma solução de cloreto estânico, depois de reduzido pelo ferro. Número, de c. c. de iodo, gastos :

28,5 28,45 28,6 28,55

Com cobre na solução, reduzindo os 30 c. c. durante um quarto de hora, obtivemos os resultados :

27,6 27,2 28.

Como vemos, o método é muito sensível e convém sempre fazer as análises em duplicado.

Solubilização dos minérios

Uma vez conhecido o método da dosagem do estanho nas suas soluções clorídricas, tratámos de saber qual seria o método mais prático para solubilizar o estanho do minério. Recorremos aos métodos até hoje usados, e no que se segue damos os resultados do nosso estudo.

O aquecimento foi sempre feito com bicos de Bunsen e maçaricos ordinários alimentados com gaz de gasolina obtido num carburador da casa Franz Hegershoff.

a) Fusão com carbonato de sódio e enxôfre.

Funde-se o minério num cadinho de porcelana com cinco vezes o seu peso duma mistura em partes iguais de carbonato de sódio e enxôfre. Aquece-se ao princípio com uma pequena chama e, passado um quarto de hora, a fundo, com o maçarico, durante três quartos de hora; durante estas operações, o cadinho deve conservar-se bem coberto. Finda a fusão, destaca-se a massa aderente à tampa introduzindo esta numa cápsula com um pouco de água e aquecendo; lava-se depois bem para dentro da mesma e retira-se. Introduce-se nesta mesma cápsula o cadinho com a massa fundida e aquece-se até à desintegração completa. Retira-se o cadinho e lava-se bem com água contendo 1 % de sulfureto de amónio. Filtra-se então o conteúdo da cápsula, removendo o precipitado para o filtro, com a solução já citada; depois de removido o precipitado bastam umas três lavagens. O filtrado é novamente deitado na cápsula, tratado com HCl 12 N. até à neutralização quasi completa, e depois com HCl 2 N até à reacção ácida; precipita aqui o sulfureto estânico amarelo e bastante enxôfre. Evapora-se a banho-maria até ao volume de 25 c. c., juntam-se depois 50 c. c. de HCl 12 N., e aquece-se novamente a

banho-maria durante um quarto de hora. Filtra-se, remove-se o filtrado para um balão de 100 ou 150 c. c. e junta-se HCl 2 N. até à marca (as lavagens devem fazer-se com este ácido). A dosagem de estanho faz-se numa parte desta solução, depois de reduzida pelo ferro, pelo processo já conhecido.

Nunca conseguimos, por este processo, fazer a desintegração numa só fusão, e uma maior duração não melhorava o resultado. O aquecimento moderado, aconselhado em alguns livros, não nos deu bons resultados como se deduz das experiências que se seguem. A solução de iodo empregada equivalia a 0,^{grs} 0099 de Sn por c. c., a diluição foi feita a 100 c. c., e a dosagem do Sn recafu sobre 30 c. c.

1) Fusão durante uma hora em chama pequena.

N.º de c. c. gastos com 0,^{gr} 934 de minério 9,3

2) Fusão começada com chama pequena e depois, durante três quartos de hora, com o bico de Bunsen em cheio.

N.º de c. c. gastos com 0,969 de minério 16,7

3) Nas condições já citadas.

N.º de c. c. gastos com 0,875 de minério 18,3

É portanto desta maneira que se deve operar.

O ataque, mesmo no caso 3), não estava terminado; o resíduo, da massa fundida, insolúvel na água, calcinado e submetido ao mesmo tratamento do minério, acusava ainda estanho equivalente a alguns c. c. da solução de iodo. O ataque estava terminado porque o resíduo insolúvel era totalmente dissolvido pelo ácido azótico.

Temos o seguinte resultado:

I

Gramas tomados 0,875

N.º de c. c. gastos	}	1. ^a fusão	18,3 c. c.
		2. ^a »	2 c. c.
		Total	20,3
		0/0 de Sn	76,6

Damos adiante os resultados obtidos na análise de outras cassiterites, pelo mesmo processo. Os resíduos eram calcinados e tratados como o minério primitivo.

II

Sol. de iodo anterior. Diluição a 100 c. c. e dosagem sobre 35 c. c.

Grs. tomados	0,986
1. ^a fusão	10,4 c. c.
2. ^a »	2,5
3. ^a »	0,55
4. ^a »	0,00
Total	13,45
‰ de Sn	38,6

III

Solução de iodo equivalente a 0,01032 de Sn por c. c. Diluição a 150 e dosagem sobre 50 c. c.

Grs. tomados	0,863
1. ^a fusão	19 c. c.
2. ^a »	0,8 c. c.
3. ^a »	0,0
Total	19,8 c. c.
‰ de Sn	70,9

Uma segunda análise feita pelo mesmo processo deu-nos o resultado 69,4‰. Os dois resultados não concordam e, como veremos, são bastante baixos. Os pontos fracos do método são a diluição da solução de cloreto estânico, e o aquecimento para a dissolução do sulfureto, que se não consegue doutra maneira. Para obter estes resultados, é preciso operar exactamente como dissemos e não empregar bromo para ajudar a dissolução do sulfureto, pois formar-se-iam sulfitos e sulfatos que prejudicavam a dosagem pelo iodo. A evaporação à secura não introduz erro, porque, quando é feita, a acidez da solução não é suficiente para dissolver o sulfureto.

b) Redução pelo hidrogénio.

Ao princípio empregavamos o seguinte método :

Toma-se aproximadamente um grama de minério bem pulverizado, numa barquinha de porcelana, e introduz-se num tubo de porcelana. Aquece-se ao rubro cereja, fazendo passar uma corrente de hidrogénio sêco, durante duas horas. Passado êste tempo, deixa-se arrefecer no hidrogénio e retira-se a barquinha. Coloca-se numa cápsula, junta-se um ou dois c. c. duma solução de cloreto cúprico e 50 c. c. de HCl 12N. Aquece-se à ebulição até à dissolução completa, o que se reconhece quando a frio não houver desenvolvimento de bolhas gasosas. Filtra-se, lava-se bem o filtro e a cápsula com HCl 2N, remove-se o filtrado para um balão de 100 ou 150 c. c., e junta-se HCl 2N. até à marca. A dosagem faz-se sôbre uma parte desta solução pelo método conhecido.

Damos adiante os resultados obtidos com as cassiterites anteriores que vão representadas pelos mesmos números.

I

Sol. de iodo eq. a $0^{grs},0111$ de Sn por c. c. Diluição a 100 e dosagem sôbre 30 c. c.

Grs. tomados	0,889
N.º de c. c. gastos	18,9
% de Sn	78,6

II

Nas condições anteriores

Grs. tomados	1,001
N.º de c. c. gastos	10,5
% de Sn	38,8

III

Sol. de iodo eq. a $0^{grs},00103$ de Sn por c. c. Dil. a 150 e dosagem sôbre 50 c. c.

Grs. tomados	0,904
N.º de c. c. gastos	21,4
% de Sn	72,8

Numa repetição da análise, por este método, da cassiterite III, obtivemos os resultados: 72,5 e 71,5.

Os resultados, embora mais altos que os obtidos com a fusão pelo enxôfre, não concordam dentro dos limites do erro da dosagem. Foi o que nos levou a investigar as causas de erro, que podiam ser as seguintes:

- a) Volatilização do Sn durante a redução.
- b) Redução incompleta.
- c) Erro inerente à diluição.

Para investigarmos a), tomámos uma barquinha introduzimos-lhe ap. 0,2 grs. de Sn e aquecêmo-la, durante duas horas, ao rubro cereja, na corrente de H₂. A barquinha foi pesada antes e depois do aquecimento. O tubo em que se fez o aquecimento foi também pesado antes e depois. Os resultados foram os seguintes:

Pêso da barquinha e Sn antes . . .	2,3573
» » » depois . . .	2,3573
Pêso do tubo antes	52,263
Pêso do tubo depois	52,263

Não houve portanto volatilização.

Quando se reduzem as cassiterites naturais, o tubo cobre-se, junto da região aquecida, duma camada negra. Dissolvêmo-la em água régia e investigámos o Sn pela perola de borax (reação muito sensível). Não encontrámos e verificámos depois tratar-se de arsénio.

A causa do erro não é portanto a).

A causa também não era b), porque aumentando o tempo de redução os resultados não aumentam. O resultado mais baixo que achámos foi exactamente o correspondente a uma redução durante cinco horas, ao passo que os outros eram correspondentes a duas horas.

Além disso, o residuo, da primeira redução e dissolução pelo HCl, foi calcinado, pesado e submetido a uma nova redução de duas horas, e depois pesado novamente. Acusou uma diminuição de pêso de 1^{mgr}, mas que não era devida ao Sn; provámo-lo tratando com HCl 12 N. e investigando o estanho pela perola. Não o conseguimos caracterizar; o residuo antes da redução não acusava nitidamente o estanho, o que prova que, se o continha, era em quantidades indoseáveis.

A causa do erro só pode ser c) e, na verdade, a concordância dos resultados é a que deveríamos esperar tendo em conta a mudança de título da solução por diluição. (Vejam-se as experiências da página 3).

Temos, portanto, de reduzir uma quantidade de minério tal que possamos fazer a dosagem em toda a solução.

Toma-se 0,3 grs. do minério (ou uma quantidade que seja equivalente a 30 c. c. da solução de iodo) numa pequena barquinha, e aquece-se como anteriormente. Feita a redução e o arrefecimento, lança-se a barquinha num copo de 100 c. c., junta-se uns c. c. duma solução de cloreto cúprico e 30 c. c. de HCl 12 N. Aquece-se até à dissolução completa, deixa-se arrefecer e junta-se dois grs. de ferro puro. A marcha a seguir, depois da redução, é a usada na dosagem da solução de iodo; não é preciso retirar a barquinha. Como se vê, temos as mesmas condições em que foi doseada a solução de iodo, e, portanto, utilizamos toda a precisão do método.

Obtivemos para as cassiterites III, por este método, as seguintes percentagens de Sn :

73 73,5 73,6 73,6

Os resultados são mais altos do que os obtidos anteriormente e concordam dentro dos limites do erro do método de dosagem.

Para outra cassiterite, que designaremos por IV, obtivemos as seguintes percentagens :

66,8 67,3 67 67,3 67,4 66,9 67,2

Os resultados concordam dentro dos limites do erro do método. É, portanto, esta a precisão máxima atingível com este método e julgamo-la suficiente.

O método é rápido, exigindo do operador apenas uma actividade de duas horas. A redução não necessita uma assistência constante; nas nossas análises, era feita durante o almoço ou durante as aulas. Chegámos a fazer três análises por dia.

e) Fusão com cianeto de potássio.

Operávamos a princípio da seguinte maneira :

Toma-se aproximadamente 1 gr. de minério; num cadinho de porcelana com 30 c. c., dispõe-se, no fundo, uma camada de cianeto de potássio bem pulverizado e

comprimido com um pilão. Sôbre esta camada, deita-se uma outra de 4 grs. Deita-se então o minério bem pulverizado e mistura-se, com esta camada, com um fio de platina; é preciso operar rapidamente para o cianeto se não humedecer. Acomoda-se então batendo com o cadinho e lança-se ainda uma outra camada de 2 mm. Aquece-se a fundo, com o maçarico, durante dez minutos, tendo o cadinho tapado; depois destapa-se e escorre-se a massa fundida para uma placa de alumínio; a massa solidifica imediatamente. Toma-se a tampa, coloca-se numa cápsula com pouca água e aquece-se até à desintegração da massa aderente, depois retira-se e lava-se bem para dentro da mesma cápsula. Lança-se nesta o cadinho e a massa escorrida, aquece-se até à dissolução do cianeto e filtra-se através dum cadinho de Gooch com pouco amianto. Terminada a lavagem e bem escorrida a água da cápsula e do cadinho, destaca-se, com uma varêta, o amianto do cadinho e com umas gotas de água desloca-se para a cápsula. Se o estanho produzido na fusão tiver a forma de grânulos volumosos, antes de deitar o amianto na cápsula, retiram-se os grãos, espalmam-se com um martelo e deitam-se novamente nesta. Junta-se uns c. c. da solução de cloreto cúprico e 50 c. c. de HCl 12 N, aquecendo até à dissolução completa. Filtra-se, remove-se o filtrado para um balão de 100 ou 150 c. c. e a dosagem faz-se, pelo método conhecido, numa parte da solução.

Os resultados obtidos, por êste processo, foram

I

0/0 de Sn 78,6

II

0/0 de Sn 38,9

Depois de feitas as experiências da pág. 3, alterámos esta técnica, usando apenas 0,3 a 0,4 grs. de minério, e um copo de 100 c. c. em vez da cápsula; reduzimos pelo ferro tôda a solução de Sn sem separar o resíduo e fizemos a dosagem sôbre o total. Os resultados obtidos com a cassiterite IV são:

66,4 66,5 66,7 66,9 66,8 66,7 0/0 de Sn

Os resultados são ligeiramente mais baixos do que os do método do H₂, mas aceitáveis. O método é muito rápido não demorando uma análise mais de três horas.

Julgamos que o êrro é devido ao facto de o cianeto trepar por capilaridade ao longo das paredes do cadinho e arrastar consigo algum minério, que assim escapa ao ataque.

Método de redução do $\text{Sn}^{\dagger\dagger}$.

Depois de feitas as experiências descritas, verificámos que o método de análise pelo iodo, era, com a técnica empregada, empírico. Se a redução pelo ferro fôr feita à temperatura de ebulição, a quantidade de iodo gasta é maior, como mostram os números:

Título duma solução com redução a frio	0,01039
» » » » » a quente	0,01019

O que acabamos de dizer não invalida, de maneira nenhuma, as dosagens que fizemos, pois a solução titulada foi doseada pelo mesmo processo, de maneira que os erros compensam-se, tanto mais que operámos sempre nas mesmas condições.

Quando o ferro reduzido contém ainda quantidades importantes de óxidos, também já não podemos fazer a redução nas condições citadas, e mesmo a redução a quente não dá resultados aproveitáveis. Antes de começar um novo fornecimento de ferro, convém sempre verificarmos, por uma série de dosagens com uma mesma solução de SnCl_2 , se se presta ao método de dosagem referido. Nem sempre é fácil obter o ferro próprio, mas, caso se consiga, aconselhamos o método.

Nas nossas experiências fomos obrigados a mudar as condições de dosagem, pois um fornecimento de ferro Merck não se mostrou próprio para a técnica simples, e seria muito moroso esperar outro fornecimento. Usámos então a redução pelo zinco que precipita completamente o estanho.

Para fazer a redução, conduz-se a operação exactamente como descrevemos e faz-se a redução pelo ferro, mas depois filtra-se para um balão e ataca-se pelo zinco que convém empregar granulado. Para as quantidades com que trabalhámos deve-se empregar 10 grs. de zinco; o deslocamento leva meia hora; para nos assegurarmos que o Sn está completamente precipitado toma-se uma gota da solução que se coloca sobre uma chapa de porcelana vidrada, e junta-se-lhe uma gota de água sulfúrica. Terminado o deslocamento separa-se o Sn do líquido, para o que usámos um tubo em U estrangulado junto a uma das extremidades. Junto ao estrangulamento collocámos uma rôlha de algodão de vidro; a extremidade estrangulada mergulha no líquido e a outra liga-se a um frasco em comunicação com a trompa. Retira-se o algodão de vidro, deita-se no balão e depois introduz-se neste uma rôlha com dois furos; por um dos furos liga-se com um gerador de gás carbónico e o outro serve para a saída deste gás e para as operações que seguem. Por

êste furo juntam-se 20 c. c. de HCl conc. ; a dissolução é imediata. Terminada esta, introduz-se no furo da rolha o bico da bureta (que deve ter muito menor diâmetro para não impedir a saída do gás) e doseia-se. Como vemos, o método é muito mais moroso do que o já citado.

O título da solução de iodo fixa-se dissolvendo o estanho numa corrente de CO₂ e doseando como atrás fica dito. Pode-se apressar a dissolução com umas gotas de cloreto de platina, mas nunca com cobre como no caso anterior.

A precisão atingida com êste método de dosagem é muito maior do que a do anterior. Damos a seguir os resultados obtidos na fixação do título duma solução de iodo :

Sn emp.	0,2455	c. c. de sol. gastos	25,05
	0,2460		25,05
	0,2375		24,25

Como se vê, a relação é praticamente constante, e igual a 0,00981.

Nas experiências que se seguem foi êste o método que sempre usámos.

d) Método do peróxido de sódio.

Usámos para êste método duas técnicas diferentes. As cassiterites usadas foram as V e VI. Foram ambas analisadas por redução pelo hidrogénio com os resultados :

V	70,6	70,6	70,6	70,9	} % de Sn
VI	65,5	65,5	65,4	65,0	

Usámos primeiro a técnica indicada no livro de Sz.

2 grs. de minério bem pulverizado são misturados com seis vezes o seu pêso de peróxido de sódio, e a mistura aquecida, em cadinho de níquel, ao rubro sombrio, durante meia hora. Depois de arrefecer, deita-se o cadinho numa cápsula com água, desagra-se a massa, retira-se o cadinho e lava-se. O líquido turvo é removido para um balão de 500 c. c. que se enche até à marca. Deixa-se assentar o sólido e com um sifão retiram-se 100 c. c. que se medem num balão; o sifão deve ter a abertura lateral, para não levantar o sólido. Deita-se o líquido num balão de 250 c. c. e juntam-se 25 c. c. HCl conc. O resto da operação conduz-se como já foi dito.

Aplicámos o método à cassiterite V com os resultados :

63,2 65,7 66,6 60 65⁰/₀

Os resultados não concordam e são muito baixos. O sólido, depositado no fundo do balão de 500 c. c., dissolvia-se completamente em HCl e, portanto, o minério tinha sido completamente atacado. Suspeitamos que o Sn tenha sido arrastado pelo ferro.

Aplicámos depois a técnica usada pelo prof. Lepierre no seu Laboratório de Análise Química.

0,4 grs. de minério misturam-se com 6 grs. de peróxido de sódio e aquece-se, durante meia hora, ao rubro sombrio, em cápsula de ferro. Depois de arrefecer, deita-se a cápsula numa outra, de porcelana, cheia de água, ferve-se até desagregar a massa, retira-se a cápsula e lava-se. Junta-se depois HCl conc. em excesso, e o líquido é tratado como já foi dito.

Os resultados obtidos com este método foram da mesma natureza do que os anteriores e, com a cassiterite V, obtivemos resultados baixos e não concordantes. Algumas análises feitas no Laboratório do prof. Lepierre deram resultados semelhantes.

Por informações do prof. Lepierre, soubemos que tinha analisado por este processo algumas centenas de cassiterites e nunca tinha notado semelhante anomalia. Aplicámo-lo então à cassiterite VI com os resultados :

64,2 64,2 63,5 64,3 64,1

Os resultados concordam, mas são mais baixos que os obtidos na redução pelo hidrogénio. As percentagens obtidas neste método são certamente um pouco baixas, pois o resíduo, da redução pelo hidrogénio e dissolução pelo HCl, mostrou sempre, nítida, a risca azul do estanho, quando examinado no espectroscópio. Contudo o resíduo já não era atacado por uma redução ulterior.

Conclusões

1) Estudámos dois métodos para a dosagem do Sn⁺⁺. O método mais simples dá bons resultados, desde que se observem certas precauções, que indicamos.

O outro método, mais moroso, dá resultados mais precisos, e não é tão sensível às condições de dosagem.

2) Estudámos os métodos de solubilização do Sn das cassiterites.

a) o método de fusão com carbonato de sódio e enxofre é muito moroso e dá resultados muito baixos.

b) o método de redução pelo hidrogénio exige apenas uma hora de actividade do analista, e dá resultados mais elevados do que os outros, mas não exageradamente elevados; tem a vantagem importante, no caso das cassiterites, de se obter o estanho no estado metálico.

c) o método de fusão com cianeto de potássio dá resultados um pouco mais baixos do que o anterior, mas aceitáveis. É rápido, mas menos do que o anterior.

d) o método de fusão com peróxido de sódio dá geralmente resultados aceitáveis (informações do prof. Lepierre e uma experiência nossa), mais baixos do que a redução pelo hidrogénio. Com uma das cassiterites mostrou-se inaplicável. É bastante moroso.

3) o método mais preciso, e preferível por todas as razões, é o de redução pelo hidrogénio.

4) O comportamento da cassiterite V, no método do peróxido de sódio, precisa de ser esclarecido.

Os métodos que expomos são, com ligeiras modificações, os que vem expostos nos grandes tratados de análise química, e abtemo-nos, portanto, de citar a bibliografia. O nosso trabalho consistiu apenas na sua comparação e em alguns aperfeiçoamentos. Agradecemos ao prof. Lepierre as indicações preciosas que nos deu e a permissão de trabalhar durante algum tempo no seu Laboratório. Ao seu preparador Sr. Abel de Carvalho também aqui exprimimos os nossos agradecimentos.

Determinações de Radioactividade em Águas Minerais

Emanómetro de Becker. O estudo da radioactividade de águas minerais, que constitui o objecto d'êste trabalho, foi feito com um emanómetro de Becker.

Êste aparelho, que representamos esquematicamente na figura 1, encontra-se descrito por Becker, por exemplo, nos seguintes trabalhos: «*Zur Methodik der Emanationsmessung*» (*Strahlentherapie-Band XV-1923*). «*Über die Präzisionsmessung der Radiumemanation*» (*Zeit. für Physik — Band 21 — Heft 5 — 1924*).

O emanómetro de Becker é constituído por um electrómetro unifilar de Wulf, *E*, câmara de ionização, *C*, e ante-câmara, *S*, com forma de serpentina, enrolada em volta da câmara. A torneira *T* pode ser posta em três posições: na posição *P* estabelece a comunicação da câmara com a ante-câmara, na posição *E* interrompe a referida comunicação, e na posição *M* restabelece-a novamente e estabelece a comunicação duma das extremidades da ante-câmara com o ar exterior.

Para se fazer uma medida, começamos, com a torneira na posição *P*, por fazer o vazio na câmara de ionização e na serpentina.

Levamos, a seguir, a torneira à posição *E*, estabelecemos a ligação entre o frasco, que contém a água a estudar, e a serpentina, e fazemos passar para esta, como adiante descreveremos, a emanação dissolvida na água.

Seguidamente, carregamos o electrómetro a um determinado

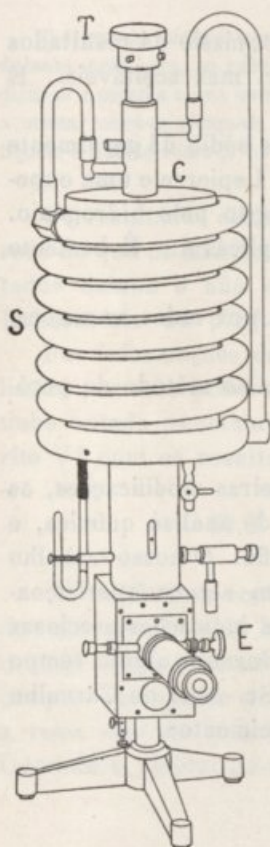


FIG. 1

frasco, que contém a água a estudar, e a serpentina, e fazemos passar para esta, como adiante descreveremos, a emanação dissolvida na água.

potencial, por meio duma pilha sêca, por exemplo, ficando o fio em coincidência com a divisão zero da escala; notemos que há uma disposição que permite estabelecer ou interromper a ligação do eléctrodo da câmara de ionização com o electrómetro. Carregado o electrómetro e ligada com a Terra a parte exterior do aparelho, pomos a torneira *T* na posição *M* e começamos a contar o tempo com um cronómetro; a emanação passa para a câmara de ionização, onde se conservava o vazio, sendo para aí totalmente arrastada pela corrente de ar exterior que entra até à pressão atmosférica.

Passados 3 minutos interrompemos a ligação do eléctrodo da câmara de ionização com o electrómetro; tomamos nota da divisão onde o fio se encontra. Passados 2 minutos depois de feita a medida, tendo levado novamente o fio do electrómetro à divisão zero, medimos, do mesmo modo, o deslocamento do fio durante outros 3 minutos.

Feitas as duas medidas, levamos a torneira *T* à posição *P*, fazemos o vazio e deixamos seguidamente entrar o ar exterior; repete-se esta limpeza mais uma ou duas vezes. Como a emanação esteve durante poucos minutos dentro da câmara, passadô pouco tempo pode fazer-se nova determinação.

Exactamente nas mesmas condições se faz o estudo duma solução padrão. A comparação dos resultados obtidos permite-nos calcular a quantidade de emanação que havia na água estudada.

As vantagens do método de Becker encontram-se estudadas em vários trabalhos. Transcrevemos o seguinte, resumidamente, do trabalho de A. Becker: «*Über Emanations — und Radiummessungen nach den meist gebräuchlichen Methoden und mit dem Emanometer*». Heidelberg, 1914, bei C. Winter.

A medida da quantidade de emanação funda-se na medida da corrente de saturação. Supõe-se que:

- 1) — É conhecida a capacidade do sistema carregado e isolado. O produto desta capacidade pela queda de tensão por unidade de tempo dá a intensidade da corrente de saturação;
- 2) — Todos os iões produzidos são empregados no transporte da electricidade;
- 3) — Tôdas as partículas α emitidas são absorvidas pelos gases antes de chegarem às parêdes, sendo tôdas aproveitadas na produção de iões;
- 4) — A formação de iões é exclusivamente devida à emanação.

Sem o conhecimento da capacidade, apenas podemos comparar resultados obtidos com o mesmo aparelho. O conhecimento da capacidade pode levar a resultados ilusórios se não forem satisfeitas as condições 2) e 3). A determinação do valor da capacidade, que é muito pequena, oferece dificuldades.

A condição 2) supõe que se não dá a recombinação de iões. Geiger (*Proc. Roy. A.* 82, pg. 186 — 1909) mostrou que esta condição somente é satisfeita com campos eléctricos fortes transversais à direcção da radiação. Meyer e Hesse (*Wien. Ber.* 120, 11 a, pg. 1187, 1911) mostraram que, nas câmaras de ionização usuais, 2000 volts não chegam ainda para se obter a saturação.

Nas câmaras ordinárias não se consegue a saturação; seriam necessárias tensões mais elevadas, e talvez gases mais rarefeitos. A distância à saturação é diferente nos diversos aparelhos em consequência das diferenças de tensão e de dimensões, e varia em cada aparelho com a tensão usada e com a quantidade de emanação. Se a emanação aumenta proporcionalmente a n , a perda de iões por recombinação aumenta proporcionalmente a n^2 (Meyer e Hess); a corrente de saturação é, portanto, tanto mais difícil de atingir quanto maior for a quantidade de emanação.

A condição 3) não é satisfeita. É necessário fazer a correcção de Duane (*W. Duane — Journ. de Physique*, (4) 4, pg. 605, 1905 — *W. Duane e A. Laborde — Le Radium — 1*, pg. 162, 1910 e *C. R.* 150, pg. 1421, 1910). Supondo que a altura da câmara é o dôbro do diâmetro e que o eléctrodo tem a forma de varêta, é

$$i = I (1 - 0,517 S / V)$$

designando por S a superfície e por V o volume da câmara, por i a intensidade da corrente de saturação que se observa e por I a que se observaria se fôsse satisfeita a condição 3). Esta correcção supõe satisfeita a condição 2).

Para que seja satisfeita a condição 4) é necessário eliminar, principalmente, o efeito da actividade induzida. Êste elimina-se dos seguintes modos:

- a) Estuda-se primeiramente a actividade da emanação e do depósito activo, o mais possível, logo depois de introduzir a emanação na câmara, e, seguidamente, expulsando a emanação, estuda-se apenas a acção do depósito activo;

b) Estuda-se a variação da actividade da emanção e do depósito activo e faz-se a extrapolação para o instante zero;

c) Mede-se a actividade da emanção e do depósito activo passados cêrca de 15 minutos, intervalo de tempo no fim do qual se estabelece um curto equilfbrio entre a emanção e o depósito activo, e subtrái-se a acção dêste;

d) Deixam-se passar 3,5 horas, intervalo de tempo no fim do qual se estabelece um equilfbrio duradouro.

Os métodos a) e b) sòmente dão resultado quando a água a estudar não molha as paredes da câmara. Os métodos c) e d) exigem medidas demoradas e demorada infecção dos aparelhos.

Além da actividade induzida e da queda normal ou expontânea, outras causas dificultam a determinação rigorosa da intensidade da corrente de saturação, ou, por outras palavras, a realização da unidade Mache. Assim, como demonstrou P. Lenard (*Wied. Ann.* 46, pág. 584, 1892), produzem-se iões quando a água é agitada ou atravessada por uma corrente de ar. As dificuldades consideradas sòmente podem ser vencidas com trabalhos laboratoriais muito cuidadosos e complicados, que não são para recomendar nas determinações ordinárias.

Mais simples se torna o problema se desistirmos de determinar directamente o valor da quantidade de emanção em unidades Mache, e preferirmos o milimicrocurie, isto é, a quantidade de emanção que está em equilfbrio radioactivo com 10^{-9} gr. de rádio. Teremos então de comparar a quantidade de emanção a medir com a produzida por uma determinada quantidade de rádio.

A dificuldade agora está em dispormos de soluções normais ou padrões, que contenham uma quantidade de rádio determinada com grande precisão. Estas soluções podem ser rigorosamente preparadas (*O. Hönigschmid, Wien. Ber.* 120, pág. 1617, 1911; *O. Hahn, St. Meyer u. E. Schweidler, Phys. Z. S.* 13, 524, 1912; *A. Becker u. H. Holthusen-Heid. Akad.* 1913. A. 6. *Abhandl.*). Resta saber se as soluções padrões se conservam inalteradas, isto é, se produzem sempre, no mesmo intervalo de tempo, a mesma quantidade de emanção. A. Becker, num trabalho recente (*Zeitsch. für Phys*, 83 Band, II u. 12 Heft. 701, 1933), diz: As soluções normais preparadas pelo Physikalisch-Technische Reichanstalt (P. T. R.), fechadas, conservam-se inalteradas durante 10 anos; sendo conveniente-

mente empregadas em medidas, não se alteram sensivelmente; se, durante um período de bastantes anos, forem frequentemente usadas, pode dar-se uma pequena diminuição na produção de emanação. As causas desta diminuição são discutidas no trabalho referido.

Desaparecidas as antigas apreensões sobre o emprêgo das soluções padrões, resta vêr qual é o seu emprêgo mais conveniente. A condição necessária para se obterem resultados exactos com soluções padrões é a seguinte: a medida duma determinada quantidade de emanação deve fazer-se exactamente nas mesmas condições em que se observa a acção da solução padrão. Procedendo assim, é indiferente que haja somente emanação, ou emanação e depósito activo, que se consiga ou não a corrente de saturação, que se aproveitem completamente ou não as partículas α . É indispensável que sejam satisfeitas as seguintes condições:

- 1) As quedas de tensão devem ser observadas passado o mesmo tempo depois da entrada da emanação na câmara;
- 2) As tensões inicial e final devem ser proximamente iguais;
- 3) Os intervalos de tempo durante os quais se observa a queda de tensão devem ser proximamente iguais.

Se a condição 1) não fôr satisfeita, será diferente a acção da actividade induzida. A satisfação das condições 2) e 3) faz com que a distância à corrente de saturação seja a mesma nos dois casos. Esta distância, em igualdade de tensão, depende da quantidade de emanação; esta quantidade deve ser a mesma nas duas medidas, o que leva à realização da condição 3).

Do que dizemos resulta que a graduação dum aparelho não se pode fazer com uma única solução padrão. Devemos dispôr de soluções padrões contendo diferentes quantidades de rádio. Dispondo destas soluções, procedendo como indicámos no comêço do nosso trabalho, facilmente se realizam as condições enunciadas.

A. Becker e H. Holthusen (*Heid. Akad. 1913, A. 6. Abh.*) mostraram que, introduzindo na câmara quantidades diferentes de emanação, procedendo como indicámos, a graduação do aparelho é sensivelmente a mesma numa extensão grande da região das medidas, quer dizer, o número de divisões da escala que o fio percorre durante um certo tempo é proporcional à quantidade de emanação existente na câmara, para valores da quantidade de emanação com-

preendidos dentro de limites largos. A diminuição da acção da emanção, motivada pela diminuição de sensibilidade, resultante da queda de tensão que se dá com o movimento do fio, é, até certo ponto, compensada pela acção do depósito activo que se vai formando. Ainda que uma compensação exacta não seja de esperar (*V. F. Hess-Fortsch. der Chemie, Physik und Physikal. Chemie, 7, 173, 1913*), a observação mostra que, escolhendo convenientemente as tensões usadas e a grandeza da câmara, a referida proporcionalidade se verifica dentro de largos limites.

Quando tratarmos da gradação do aparelho, deixaremos o assunto melhor esclarecido.

Grau de exactidão das medidas. Na determinação da quantidade de emanção são inevitáveis êrros, quer na contagem do tempo, quer os que resultam de irregularidades no deslocamento do fio do electrómetro, quer os provenientes do emprêgo de soluções padrões.

O êrro, porém, que se comete, procedendo cautelosamente e usando soluções-padrões de confiança, é inferior a 1^o/_o da quantidade de emanção determinada (*A. Becker-Strahlentherapie-Band XV-365, etc.*).

Consideramos como admissíveis êrros inferiores a 1^o/_o; esta consideração nos guiará nos métodos adoptados e nas correcções a fazer.

As soluções-padrões que empregámos, do Physikalisch-Technischen Reichanstalt, deram resultados concordantes, com desvios inferiores a 1^o/_o. Porém, depois de usadas freqüentemente durante anos, talvez por ter havido qualquer procedimento menos cauteloso, o desvio numa delas tornou-se um pouco maior, sem que, contudo, o êrro atinja 2^o/_o, resultado considerado, há relativamente pouco tempo, como satisfatório ainda (*P. Ludewig, u. E. Lorenser-ZS. f. Phy. 21, 363, 1924*). Dispuzemos sempre de soluções-padrões novas e pouco empregadas, da mesma origem, com as quais comparámos as antigas e mais freqüentemente usadas.

Gradação do emanómetro. Suponhamos que introduzimos na câmara uma quantidade conhecida de emanção, m , que o deslocamento do fio do electrómetro durante 3 minutos, contados a partir do momento em que a emanção começa a entrar na câmara, é de a divisões da escala, a partir da divisão zero, e que, depois de um intervalo de 2 minutos, o deslocamento durante outros 3 minutos, contados também a partir da divisão zero, é de b divisões.

Concluímos que, na primeira medida, cada divisão corresponde à quantidade de emanação m/a , e que, na segunda medida, corresponde a m/b .

Suponhamos agora que introduzimos na câmara uma quantidade desconhecida de emanação, e que, em determinações feitas precisamente nas condições das consideradas, observámos nos 1.^o 3 minutos o deslocamento de a' divisões, e nos 2.^o 3 minutos o deslocamento de b' divisões. A quantidade de emanação agora introduzida será igual, havendo proporcionalidade, a $a' \times \frac{m}{a}$ ou $b' \times \frac{m}{b}$. Deverá considerar-se a média dos dois valores.

Porém, para haver proporcionalidade, é necessário: 1) Que em ambas as determinações, estando o fio do electrómetro na divisão zero, o potencial da parte isolada, isto é, do eléctrodo da câmara de ionização, ou do fio do electrómetro, com o qual o electrodo está ligado, seja o mesmo; 2) que a' e b' difiram muito pouco de a e b .

A razão das condições postas fica bem evidente com as seguintes considerações. Designemos por E a carga do fio do electrómetro, por V o seu potencial, por C a sua capacidade, por x a sua distância à posição de equilíbrio (medida na escala) e por F a força elástica do fio, que tende a levá-lo a essa posição. Numa primeira aproximação, podemos supôr que

$$C = C_0 + \alpha d$$

e

$$F = R d,$$

isto é, que a capacidade varia linearmente com o afastamento do fio, e que a força elástica F é proporcional ao afastamento. Facilmente se deduz (*T. Wulf-Die Faden-Elektrometer, pág. 21*):

$$\frac{dE}{dx} = \frac{R}{V\alpha} \left(C + \frac{V^2 \alpha^2}{R} \right).$$

Vê-se que $\frac{dE}{dx}$ varia com V : diminui à medida que V aumenta, passa por um mínimo para $V = \frac{1}{\alpha} \sqrt{RC}$, e aumenta em seguida.

Na determinação duma quantidade de emanação, não nos afastamos muito, durante a medida, da corrente de saturação, e, portanto, não considerando a acção do depósito activo, a variação de

carga por unidade de tempo é, aproximadamente, constante. Mas, como mostra a expressão considerada, o deslocamento do fio, correspondente a uma determinada variação de carga, depende do valor de V , e, portanto, da posição do fio; quanto mais afastado estiver o fio da posição de equilíbrio, maior será o seu deslocamento, nas condições em que trabalhamos. Considerando o depósito activo, cuja acção, no período das nossas determinações, aumenta com o tempo, o mesmo efeito se faz, porém, ainda sentir, como veremos. Para uma determinada quantidade de emanação, os valores de m/a e m/b dependem do potencial do fio na divisão zero e dos valores de a e b .

Com uma pilha sêca, como as que se usam na telefonia sem fios, é muito fácil conseguir que o fio no seu afastamento máximo, isto é, na divisão zero, tenha sempre a mesma tensão. Esta tensão pode graduar-se, modificando-se assim a sensibilidade do electrómetro.

É necessário, portanto, para não cometermos êrros que estão fora dos limites fixados, que sejam satisfeitas as condições estabelecidas.

O valor duma quantidade de emanação não é rigorosamente $a' \times \frac{m}{a}$ ou $b' \times \frac{m}{b}$, a não ser que a e a' , e b e b' , respectivamente, difiram muito pouco. Considerando uma solução padrão de confiança, os valores de m , a e b são rigorosamente conhecidos, e o valor da quantidade de emanação a determinar será $f \times a' \times \frac{m}{a}$ ou $f' \times b' \times \frac{m}{b}$, sendo f e f' coeficientes que variam, respectivamente, com a' e b' . Êstes coeficientes serão maiores do que a unidade quando $a' > a$ e $b' > b$, menores do que a unidade quando $a' < a$ e $b' < b$, e iguais à unidade sendo $a' = a$ e $b' = b$.

Vejamos como calculámos os valores de f e f' . Tomámos como base as observações feitas com soluções padrões do P. T. R. contendo $4,03 \times 10^{-9}$ gr. de rádio. Consideremos primeiramente o caso de ser $a' < a$ e $b' < b$. Suponhamos que, com uma destas soluções, atingido o equilíbrio radioactivo, $a = 24,5$ e $b = 30,4$. Suponhamos agora que não deixamos atingir o equilíbrio, e que o tempo de acumulação da emanação, quando esta é introduzida na serpentina, é de 22 h. e 31 m.; o coeficiente de formação da emanação é, como se calcula facilmente, 0,1562, isto é, a quantidade de

emanação introduzida, é 1562 décimas-miléssimas da que corresponde ao equilíbrio. Sejam $a' = 4,1$ e $b' = 5,2$ os deslocamentos do fio agora observados; havendo proporcionalidade, o deslocamento observado quando se estabelece o equilíbrio deveria ser $4,1/0,1562 = 26,24$ div. nos 1.^{os} 3 minutos e $5,2/0,1562 = 33,29$ div. nos 2.^{os} 3 minutos. Chegamos, portanto, a valores maiores do que os realmente observados; para obtermos os valores reais, temos de multiplicar o resultado obtido nos 1.^{os} 3 minutos por $f = 24,5/26,24 = 0,933$ e o resultado obtido nos 2.^{os} 3 minutos por $f' = 30,4/33,29 = 0,913$. Assim calculámos os valores de f e f' correspondentes a $a' = 4,1$ e $b' = 5,2$.

No Quadro I estão resumidas as determinações que fizemos de f e f' . Quando o fio do electrómetro estava na divisão zero, o seu potencial era, aproximadamente, de 188 volts; quando descarregado, o fio ficava sempre na divisão 98, muito aproximadamente.

Empregámos três soluções padrões com $4,03 \times 10^{-9}$ gr. de rádio. Com estas três soluções observámos, nesta altura, os seguintes deslocamentos do fio, no equilíbrio radioactivo:

	1. ^{os} 3 min.	2. ^{os} 3 min.
1521 P. T. R.	24,5	30,4
1670 »	24,2	30,1
1726 »	24,4	30,5

As duas primeiras soluções tinham sido largamente usadas. A solução 1670, por ter sido pouco cautelosamente empregada, produz agora deslocamentos mais baixos; no emprêgo que fizemos dela, êste facto não tem, porém, importância.

Para calcularmos os valores de f e f' para valores de $a' > a$ e $b' > b$, servimo-nos duma solução que preparámos juntando as soluções 1727 e 1728 P. T. R., cada uma com $4,03 \times 10^{-9}$ gr. de rádio. Com esta solução observámos, no equilíbrio radioactivo, os seguintes deslocamentos do fio: 1.^{os} 3 minutos — 45,9 div. e 2.^{os} 3 minutos — 56,2 div. Se houvesse proporcionalidade deveria observar-se nos 1.^{os} 3 minutos o deslocamento de $2 \times 24,4 = 48,8$ div., e nos 2.^{os} 3 minutos o deslocamento de $2 \times 30,5 = 61$ div. Será, portanto, $f = 48,8/45,9 = 1,063$ e $f' = 61/56,2 = 1,085$. Com a mesma solução, e com tempo conveniente de acumulação da emanação, determinámos, como mostra o Quadro I, valores de f e f' para deslocamentos intermédios entre os correspondentes ao equilíbrio radioac-

QUADRO I

Soluções padrões	Rádio (gr.)	Tempo de acumulação de emanação	$1 - e^{-\lambda t}$	Deslocamento do fio (divisões da escala)		Deslocamento calculado para o equi-librio radio-activo		Deslocamento que se obteria se houvesse proporcionalidade		Factores de correção	
				1.º 3 m.	2.º 3 m.	1.º 3 m.	2.º 3 m.	1.º 3 m.	2.º 3 m.	(f)	(f')
1521 P. T. R.	$4,03 \times 10^{-9}$	—	1	24,5	30,4	24,5	30,4	—	—	1	1
1670 >	>	—	1	24,2	30,2	24,2	30,2	—	—	1	1
1726 >	>	—	1	24,4	30,5	24,4	30,5	—	—	1	1
1521 >	>	22 h. 31 m.	0,1562	4,1	5,2	26,24	33,29	24,5	30,4	0,933	0,913
1726 >	>	1 d. 23 h. 16 m.	0,3001	7,8	10	25,99	33,32	24,4	30,5	0,938	0,915
1670 >	>	3 d. 0 h. 30 m.	0,4216	10,8	13,4	25,61	31,78	24,2	30,2	0,944	0,950
1726 >	>	5 d. 2 h. 22 m.	0,6029	15,3	19,2	25,37	31,84	24,4	30,5	0,962	0,958
1670 >	>	8 d. 23 h. 38 m.	0,8038	19,6	24,2	24,38	30,10	24,2	30,2	0,992	1,003
1727 + 1728 P. T. R.	$8,06 \times 10^{-9}$	8 d. 0 h. 6 m.	0,7655	36,7	45	47,94	58,78	48,8	61	1,017	1,037
>	>	—	1	45,9	56,2	45,9	56,2	48,8	61	1,063	1,085
Br. ⁸⁸ de bário radifero	$8,88 \times 10^{-9}$	—	1	50,3	60,6	50,3	60,6	53,75	67,19	1,067	1,109
>	$10,22 \times 10^{-9}$	—	1	56,3	68,7	56,3	68,7	61,85	77,32	1,097	1,125

tivo e os que se observam com as soluções padrões de $4,03 \times 10^{-9}$ gr. de rádio.

Tôdas as soluções estudadas estavam em pequenos borbulhadores fechados à lâmpada, do tipo usual, e a expulsão da emanção foi feita por uma corrente de ar durante, pelo menos, 10 minutos, com os cuidados bem conhecidos (*Madame Curie — Traité de Radioactivité — Tomo I, pg. 285.*)

Com os valores de f e f' que obtivemos, construímos as curvas da figura 2. Os valores de f correspondem às cruces e aos de f'

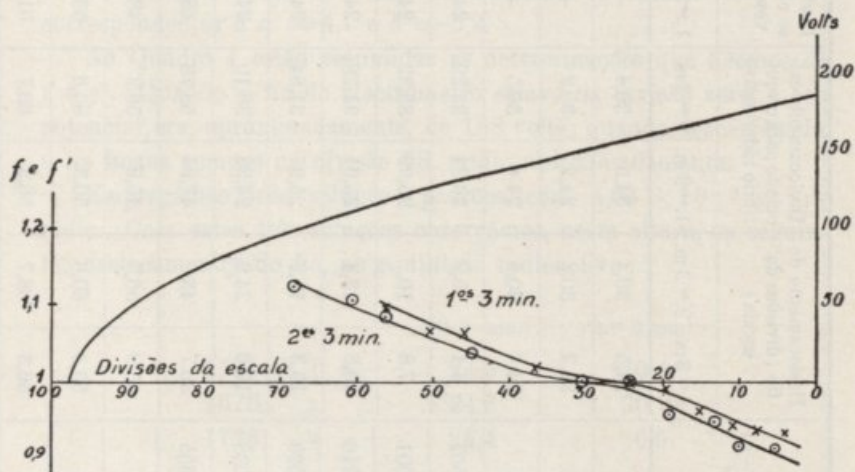


FIG 2

os círculos. Os afastamentos da curva, e relação aos pontos marcados, correspondem a êrros não superiores a 1 0/0. Quando os deslocamentos do fio são muito pequenos, os êrros cometidos não nos permitem calcular, com a exactidão desejada, os valores de f e f' . Assim, por exemplo, numa determinação que fizemos com a solução 1521, em que o deslocamento do fio foi de 1 div. nos 1.ª 3 min. e de 1,2 div. nos 2.ª 3 min. (ver a Determinação 21), achámos $f = 0,909$ e $f' = 0,940$; se, nos 2.ª 3 min., o deslocamento fôsse de 1,25 div., que não podemos avaliar, o valor de f' seria igual a 0,902. Portanto, sendo os deslocamentos muito pequenos, apenas por extrapolação, pouco rigorosamente, podemos determinar os factores de correcção.

As curvas construídas dão-nos imediatamente, para os diversos deslocamentos do fio, os valores dos coeficientes de correcção. Evi-

dentemente, como já dissemos, as curvas referem-se a um determinado potencial do eléctrodo da câmara de ionização e do fio, quando este tem o seu máximo afastamento, isto é, quando coincide com a divisão zero. A figura 2 dá-nos também os potenciais, que determinámos, correspondentes às diferentes divisões da escala, nas condições em que determinámos os valores de f e f' .

Preparámos ainda soluções de brometo de bário radifero, fornecido por «Le Matériel Radiologique, Paris», com quantidades de brometo de bário compreendidas entre 0,0186 e 0,0373 gr. Estas soluções foram introduzidas em borbulhadores, depois de aciduladas pelo ácido clorídrico (*Rutherford e Chadwick — Radiations from radioactive substances — pg. 566*). Deixando acumular-se a emissão durante tempo conveniente, determinámos, com o auxílio da curva construída, a quantidade de rádio existente em cada uma. Encontrámos quantidades de rádio que estão entre si, somente num caso com erro um pouco superior a 1%, como as quantidades de brometo de bário que pesámos. O Quadro II resume as determinações que fizemos. Verificam-se as relações -- 186:235:320:368 = 5,16:6,53:8,88:10,22. Os desvios observados são, em parte, provenientes de somente com maior cuidado não se fazer sentir o facto de a substância pesada ser higroscópica.

Com o auxílio das soluções preparadas determinámos os valores de f e f' correspondentes aos maiores deslocamentos do fio, como está resumido no Quadro I.

Nas primeiras medidas que fizemos, quando o fio do electrómetro estava na divisão zero, o seu potencial era, aproximadamente, de 145,5 volts; quando descarregado, o fio ficava sempre na divisão 65,5, muito aproximadamente.

O electrómetro foi também graduado nestas condições. Os resultados obtidos estão resumidos no Quadro III; com estes resultados construímos as curvas da figura 3.

A sensibilidade é menor e os valores dos coeficientes de correcção são maiores e variam mais rapidamente. A vantagem de trabalhar com potenciais mais elevados é evidente.

Nas medidas que fizemos tomámos como base os resultados obtidos com as soluções padrões do P. T. R. com $4,03 \times 10^{-9}$ grs. de rádio, e determinámos os factores de correcção com o auxílio das curvas das figuras 2 e 3.

QUADRO II

Soluções de brometo de bário radiífero	Tempo de acumulação da emanação	$\frac{-\lambda t}{1-e}$	Deslocamentos do fio (divisões da escala)		Factores de correção		Deslocamentos calculados para o equi-librio rádio-activo e correctos		Rádios (1) (gr.) Média
			1 ^o 3 m.	2 ^o 3 m.	(f)	(f')	1 ^o 3 m.	2 ^o 3 m.	
0,0186 gr. de brometo de bário	29 d. 2 h. 39 m.	0,9949	31	38	1,010	1,015	31,47	33,76	$5,16 \times 10^{-9}$
0,0235 gr.	—	1	38,7	47	1,028	1,045	39,78	49,11	$6,53 \times 10^{-9}$
0,0322 gr.	8 d. 23 h. 42 m.	0,8038	41,5	51	1,040	1,060	53,69	67,26	$8,88 \times 10^{-9}$
0,0373 gr.	4 d. 2 h. 16 m.	0,5238	32,2	39,7	1,010	1,018	62,08	77,15	$10,22 \times 10^{-9}$

(1) Valores calculados em relação à solução 1726 P. T. R.

QUADRO III

Soluções padrões	Rádio (gr.)	Tempo de acumulação de emanação	$1 - e^{-\lambda t}$	Deslocamento do fio (divisões da escala)		Deslocamento calculado para o equivalente rádioactivo		Deslocamento que se obteria se houvesse proporcionalidade		Factores de correção	
				1.º 3 m.	2.º 3 m.	1.º 3 m.	2.º 3 m.	1.º 3 m.	2.º 3 m.	1.º 3 m. (f)	2.º 3 m. (f')
1521 P. T. R.	$4,03 \times 10^{-9}$	—	1	20,2	24,9	20,2	24,9	—	—	1	1
Br.º de bário radífero	$5,16 \times 10^{-9}$	23 h. 25 m.	0,1621	4,6	5,9	28,37	36,39	25,86	31,88	0,911	0,875
1521 P. T. R.	$4,03 \times 10^{-9}$	1 d. 22 h. 59 m.	0,2987	6,5	8,1	21,76	27,11	20,2	24,9	0,928	0,918
Br.º de bário radífero	$8,88 \times 10^{-9}$	21 h. 53 m.	0,1525	7,3	9,1	47,86	59,67	44,50	54,85	0,929	0,919
"	$5,16 \times 10^{-9}$	3 d. 0 h. 0 m.	0,4194	11,2	14	26,70	33,38	25,86	31,88	0,968	0,954
1521 P. T. R.	$4,03 \times 10^{-9}$	5 d. 1 h. 8 m.	0,5995	12,6	15,6	21,01	26,02	20,2	24,9	0,961	0,956
1726 P. T. R.	"	8 d. 0 h. 0 m.	0,7654	15,9	19,2	20,77	25,08	20,2	24,9	0,972	0,992
Br.º de bário radífero	$5,16 \times 10^{-9}$	36 d. 0 h. 0 m.	0,9985	25,3	31	25,3	31	25,86	31,88	1,022	1,028
1727 + 1728 P. T. R.	$8,06 \times 10^{-9}$	13 d. 23 h. 17 m.	0,9204	34,2	41,4	37,15	44,98	40,4	49,8	1,087	1,107
Br.º de bário radífero	$8,88 \times 10^{-9}$	24 d. 1 h. 42 m.	0,9872	39,4	46,8	39,9	47,4	44,50	54,85	1,115	1,157
"	$10,22 \times 10^{-9}$	23 d. 20 h. 3 m.	0,9867	43,6	52	44,2	52,7	51,21	63,12	1,158	1,197

Nas determinações feitas há três grupos a considerar. No primeiro, as condições eram as da figura 3. Os deslocamentos do fio correspondentes a $4,03 \text{ m}\mu\text{c}$ eram: 1.^o 3 minutos — 20,5 div. e 2.^o 3 minutos — 25,3 div.; cada divisão da escala valia, portanto: 1.^o 3 minutos — 0,196 e 2.^o 3 minutos — 0,159 $\text{m}\mu\text{c}$.

No segundo grupo, as condições eram as da figura 2. Os deslocamentos do fio correspondentes a $4,03 \text{ m}\mu\text{c}$ eram: 1.^o 3 minutos — 24,8 div. e 2.^o 3 minutos — 31 div.; cada divisão da escala valia, portanto: 1.^o 3 minutos — 0,162 e 2.^o 3 minutos — 0,130 $\text{m}\mu\text{c}$.

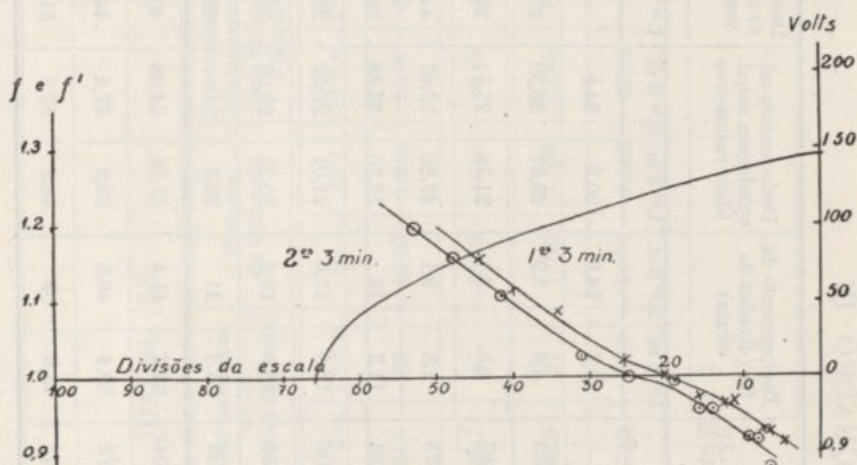


FIG. 3

A seguir a êste grupo de determinações, o aparelho foi desmanchado e vistoriado por não estar bem estanque. No terceiro grupo de determinações, nas mesmas condições das da figura 2, os deslocamentos correspondentes a $4,03 \text{ m}\mu\text{c}$ eram: 1.^o 3 minutos — 24,4 e 2.^o 3 minutos — 30,5 div.; cada divisão valia, portanto: 1.^o 3 minutos — 0,165 e 2.^o 3 minutos — 0,132 $\text{m}\mu\text{c}$.

As determinações feitas para graduar o electrómetro pertencem ao terceiro grupo.

Eliminação da emanção das águas minerais; seu transporte para a câmara de ionização. Para o estudo da sua radioactividade, as águas minerais foram, na nascente, introduzidas em borbulhadores, como o representado na figura 4, nos quais previamente se fez o vazio e se fecharam à lâmpada. Escusado é refe-

rirmo-nos aos cuidados, bem conhecidos, que esta operação requiere. Empregámos borbulhadores com capacidades variadas, entre 100 e 1.000 c. c. Introduzida a água, fechámos a extremidade do tubo *a* à lâmpada, e tomámos nota da hora.

Os gases espontâneos foram recolhidos, com os necessários cuidados, em frascos, de capacidades variadas, como o representado na figura 5.

Um problema importante se põe agora: como eliminar, para

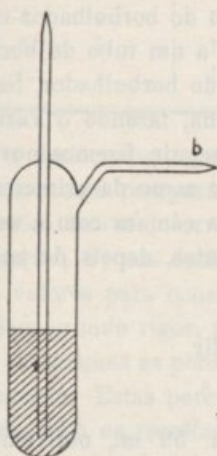


Fig. 4

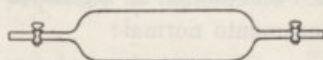


Fig. 5

transportar para a câmara de ionização, a emanação dissolvida na água mineral?

Quando se trata de soluções padrões, com o volume de alguns centímetros cúbicos, introduzidas em pequenos borbulhadores, é bem sabido que uma corrente de ar, durante cêrca de 10 minutos, arrasta completamente a emanação dissolvida. Tratando-se, porém, de grandes borbulhadores, como os que, por vezes, usámos, com um volume de água relativamente grande, permitirá o mesmo método uma eliminação satisfatória? Ilucidam-nos as seguintes experiências.

I — Introduzimos num borbulhador, com perto de 1.000 c. c. de capacidade, cêrca de 500 c. c. de água da Fonte de S João, em Luso.

No laboratório, dois dias depois, o borbulhador foi ligado com o emanómetro, depois de lhe ter feito o vazio, e posta a torneira na posição *E*; a câmara de ionização fica isolada da serpentina, e esta em comunicação com o borbulhador. Em seguida, exactamente

como quando se trata duma solução padrão, deixou-se entrar o ar para a serpentina, através da água, até à pressão atmosférica. Às 15 h. 6 m. estabelecemos a ligação da serpentina com a câmara de ionização e começámos as medidas do deslocamento do fio. Descontado o deslocamento normal, obtivemos:

1. ^{os} 3 min.	21 div.
2. ^{os} 3 »	26,3 »

Fechada a torneira que existe na ligação do borbulhador com a serpentina, e fechada outra torneira ligada a um tubo de borracha que se adaptou na extremidade do tubo *a* do borbulhador, fizemos três vezes a limpeza da câmara e serpentina, fazendo o vazio, de cada vez, e deixando entrar ar fresco. A seguir, fizemos nova eliminação da emanção da água, exactamente como da primeira vez. Às 17 h. 17 m. estabelecemos a ligação da câmara com a serpentina e observámos os seguintes deslocamentos, depois de subtrair o deslocamento normal:

1. ^{os} 3 min.	1,5 div.
2. ^{os} 3 »	2 »

Numa terceira determinação, às 17 h. 59 m., obtivemos os seguintes resultados:

1. ^{os} 3 min.	0,8 div.
2. ^{os} 3 »	1 »

Fazendo quarta determinação, às 18 h. 33 m., obtivemos:

1. ^{os} 3 min.	0,6 div.
2. ^s 3 »	0,7 »

Numa quinta determinação, às 19 h. 4 m., obtivemos:

1. ^{os} 3 min.	0,2 div.
2. ^{os} 3 »	0,2 »

Fazendo nova determinação, às 19 h. 27 m., verificámos que não havia deslocamento anormal do fio. A emanção estava, portanto, completamente expulsa.

Pesando o borbulhador com água, e pesando-o em seguida vazio, vimos que o pêso da água era de 505 gramas.

O seguinte quadro resume as determinações feitas.

	Hora	Deslocamento do fio (divisões da escala)		Emanação expulsa (média) %
		1. ^{as} 3 m.	2. ^{as} 3 m.	
1. ^a eliminação	15 h. 6 m.	21	26,3	87,1
2. ^a »	17 h. 17 m.	1,5	2	93,5
3. ^a »	17 h. 59 m.	0,8	1	96,8
4. ^a »	18 h. 33 m.	0,6	0,7	99,2
5. ^a »	19 h. 4 m.	0,2	0,2	100
6. ^a »	19 h. 27 m.	0	0	

Os deslocamentos obtidos nas diferentes determinações não são rigorosamente comparáveis pelas seguintes razões: 1) entre as eliminações houve intervalos de tempo durante os quais foi destruída a emanção; 2) nos deslocamentos pequenos os factores de correcção têm valores para considerar.

Sem grande rigor, portanto, supondo os deslocamentos comparáveis, calculámos as percentagens da emanção expulsa no fim de cada eliminação. Estas percentagens figuram na última coluna do quadro.

Mostram os resultados obtidos que, quando os borbulhadores são grandes, e grande a quantidade de água de que se parte, o método da corrente de ar não expulsa satisfatoriamente a emanção. Para se cometer um erro inferior a 1%, como o quadro mostra, seria necessário empregar um volume de ar igual a quatro vezes a capacidade da serpentina, que é de 1 800 c. c. aproximadamente.

Teoricamente, este resultado não é de esperar. Designando por E a quantidade de emanção que havia na água, por e_1, e_2, e_3 , etc. as quantidades de emanção expulsas de cada vez, teremos, como é fácil de deduzir,

$$\sum e = e_1 + e_2 + e_3 + \dots = E \left[1 - \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha} \right)^n \right]$$

sendo

$$\alpha = \frac{V_1}{V_2} \cdot \mathcal{T}$$

em que V_1 designa o volume da água, V_2 o volume do ar em contacto com a água, por onde se reparte a emanção, e \mathcal{T} o coeficiente de repartição da emanção entre a água e o ar.

Na experiência feita, a $13,5^\circ$, era $V_1 = 505$ c. c. e $\mathcal{T} = 0,317$; cada bôlha de ar que atravessava a água tinha, aproximadamente, 0,9 c. c., e, como a capacidade da serpentina é de 1.800 c. c., atravessaram a água 2.000 bôlhas de ar. Teremos, portanto, $V_2 = 0,9$ c. c. e $\alpha = 177,8$. No fim da 1.ª eliminação será:

$$\begin{aligned}\sum e &= E \left[1 - \left(\frac{177,8}{178,8} \right)^{2000} \right] \\ &= E [1 - 0,000006].\end{aligned}$$

Podemos supor

$$\sum e = E.$$

Teòricamente, no fim da 1.ª eliminação, devia estar expulsa tôda a emanação; a experiência mostra-nos que apenas se expulso 87,1%. A razão dêste facto está em que as bôlhas de ar que atravessam a água não teem tempo para se saturar de emanação, como teòricamente se supõe.

II — Introduzimos num borbulhador, com perto de 1.000 c. c. de capacidade, cêrca de 500 c. c. de água da Fonte de S. João, em Luso.

No dia seguinte, ligámos o borbulhador, por meio de um tubo de borracha, com o emanómetro, depois de lhe ter feito o vazio. Depois de termos, durante algum tempo, agitado fortemente a água, estabelecemos a ligação do borbulhador com a serpentina; o ar existente no borbulhador passa para esta. Interrompendo a comunicação com a serpentina, deixámos entrar ar fresco no borbulhador, e fechámos seguidamente a comunicação dêste com o exterior. Agitámos novamente, durante algum tempo, fortemente, o borbulhador, e procedemos depois como da primeira vez. A operação foi repetida várias vezes. Ao todo, a água foi agitada sete vezes com ar fresco, sendo, no fim, ainda atravessada por uma corrente de ar fraca até o ar na serpentina ficar à pressão atmosférica. O borbulhador ficou isolado da serpentina e do exterior.

Às 18 horas estabelecemos a ligação da serpentina com a câmara de ionização, e começámos as medidas. Obtivemos:

1.ª 3 min.	26,4 div.
2.ª 3 »	32,6 »

A emanação foi seguidamente expulsa do aparelho e, passado algum tempo, procedendo exactamente como na primeira determi-

nação, eliminámos da água a emanção residual. Às 19 h. 35 m. obtivemos os seguintes resultados:

1. ^{as} 3 min.	0,3 div.
2. ^{as} 3 »	0,5 »

Numa terceira eliminação, feita pouco depois, não observámos deslocamento anormal do fio.

Os resultados obtidos estão resumidos no quadro seguinte.

	Hora	Deslocamento do fio (divisões da escala)		Emanção expulsa (média) %
		1. ^{as} 3 m.	2. ^{as} 3 m.	
1. ^a eliminação	18 h.	26,4	32,6	98,6
2. ^a »	19 h. 35 m.	0,3	0,5	100
3. ^a »	19 h. 55 m.	0	0	

Supondo comparáveis os deslocamentos, fazendo apenas uma eliminação, o erro cometido é, portanto, de 1,4 %. Notando, porém, que a 2.^a eliminação foi feita 1 h. 35 m. depois da primeira e, portanto, o coeficiente de destruição da emanção é muito próximo da unidade (0,988), e que, para deslocamentos do fio muito pequenos, como os que observámos, os factores de correcção, como mostra a figura 2, são menores do que a unidade e tem valores muito para considerar, parece-nos poder concluir que, fazendo apenas uma eliminação, o erro não deve exceder apreciavelmente 1 %, grau de exactidão que nos propuzemos atingir. Ao mesmo resultado chegou A. Becker — (*Zur Methodik der Emanationsmessung-Strahlentherapie, Band XV, 1923, S. 371*).

Vejamos como, teòricamente, as coisas se deviam passar. Na experiência feita, à temperatura de 14,2°, era $V_1 = 463,3$ c. c. $V_2 = 526$ c. c., $\mathcal{F} = 0,310$ e $\alpha = \frac{V_1}{V_2} \cdot \mathcal{F} = 0,273$. Fazendo 7 agitações sucessivas, com ar renovado de cada vez, teremos

$$\begin{aligned} \Sigma e &= E \left[1 - \left(\frac{0,273}{1,273} \right)^7 \right] \\ &= E [1 - 0,00002]. \end{aligned}$$

Podemos supor

$$\sum e = E.$$

Teòricamente, portanto, deveríamos ter expulso tóda a emanação. Se assim não sucedeu foi porque o ar, em cada agitação, como no caso da corrente de ar, se não saturou completamente de emanação. Esta condição, porém, é agora mais fácil de realizar; tudo depende da forma de proceder. Procedendo convenientemente, a quantidade de emanação que fica por expulsar não prejudica o grau de exactidão que pretendemos atingir.

III — Na seguinte experiência, feita também com água da Fonte de S. João, tirada da nascente na ante-véspera, sendo o pêso da água de 311,5 gr. e fazendo a eliminação por meio de oito agitações sucessivas, com ar renovado de cada vez, obtivemos os resultados que estão resumidos no seguinte quadro.

	Hora	Deslocamento do fio (divisões da escala)		Emanação expulsa (média) %
		1. ^o 3 m.	2. ^o 3 m.	
1. ^a eliminação	17 h. 33 m.	15,2	19,2	100
2. ^a " "	18 h. 25 m.	0	0	

IV — Empregando um borbulhador mais pequeno do que os usados nas experiências anteriores, partindo de 128 gr. de água da Fonte de S. João, tirada da nascente na véspera, e fazendo a eliminação da emanação pelo método da corrente de ar, obtivemos os resultados resumidos no seguinte quadro.

	Hora	Deslocamento do fio (divisões da escala)		Emanação expulsa (média) %
		1. ^o 3 m.	2. ^o 3 m.	
1. ^a eliminação	16 h. 10 m.	7,9	9,4	100
2. ^a " "	17 h. 0 m.	0	0	

Concluimos que, partindo de pequenas quantidades de água, da ordem de grandeza da empregada na experiência IV, ou inferiores, em borbulhadores de capacidade correspondente, a emanação é expulsa, com êrro inferior a 1^o%, por uma corrente de ar de 1.800 c. c., capacidade da serpentina

Tratando-se de quantidades de água maiores, cêrca de meio litro, em borbulhadores com capacidade próxima de 1.000 c. c., a emanação é expulsa, com êrro da ordem de grandeza de 1^o%, pelo método das agitações sucessivas.

Determinações de radioactividade em águas minerais portuguesas. Feita a gradação do aparelho com que trabalhamos, estudada a forma de eliminar a emanação dissolvida nas águas, para a transportar para a câmara de ionização, vamos apresentar os resultados a que chegámos no estudo de várias águas minerais.

Não considerámos no nosso estudo, que tencionamos desenvolver, o tório e o actínio. Tratámos apenas da emanação de rádio (*radio* ou *nito*) e, em poucas águas, do rádio.

ÁGUA DE LUSO (Termal)

Determinação n.º 1

Água colhida na nascente do dia 19 de Julho de 1933 às 15 h. 45 m.

Método de eliminação da emanação: corrente de ar.

Deslocamento normal do fio durante 3 minutos: 0,8 divisões. Quando fazemos a medida dum deslocamento, interrompemos, no fim, a ligação do eléctrodo da câmara de ionização com o fio; esta interrupção dá lugar a um pequeno salto do fio, que vai incluído no deslocamento normal.

Comêço da 1.^a medida: dia 19 de Julho às 17 h. 50 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.^{os} 3 min. 20,5 div.

2.^{os} 3 » 25,4 »

Pêso da água (pêso do borbulhador com água menos o pêso do borbulhador): 137,5 gr.

Tempo de destruição da emanção: 2 h. 5 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,984$.

Valor de uma divisão da escala em milimicrocuries. Com a solução 1670 P. T. R., no equilíbrio radioactivo, obtivemos:

1. ^{os} 3 min.	20,5 div.
2. ^{os} 3 »	25,3 »

Notemos que esta determinação foi feita com a menor sensibilidade com que trabalhámos, caso a que se referem as curvas da figura 3. O valor de uma divisão da escala será: 1.^{os} 3 min. — 0,196, 2.^{os} 3 min. — 0,159 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = 1, f' = 1$.

Laboratório: pressão = 755,1 mm, temperatura = 23,5°.

Quantidade de emanção em 1.000 gramas:

$$1.^{os} 3 m. \quad \frac{1000 \times 20,5 \times 0,196}{137,5 \times 0,984} = 29,8 m\mu c$$

$$2.^{os} 3 m. \quad \frac{1000 \times 25,4 \times 0,196}{137,5 \times 0,984} = 29,8 m\mu c.$$

Média 29,8 $m\mu c$.

Determinação n.º 2

Água colhida na nascente no dia 19 de Julho de 1935 às 15 h. 49 m.

Método de eliminação da emanção: corrente de ar.

Deslocamento normal do fio: 0,8 divisões.

Comêço da 1.^a medida: dia 20 de Julho às 17 h. 17 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1. ^{os} 3 min.	19,9 div.
2. ^{os} 3 »	24,4 »

Pêso da água: 160,2 gr.

Tempo de destruição da emanção: 1 d. 1 h. 28 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,825$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{os} 3 min. — 0,196, 2.^{os} 3 min. — 0,159 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = 1, f' = 1$.

Laboratório: pressão = 757,9 mm., temperatura = 24°.

Quantidade de emanação em 1.000 gr.:

$$1.^{\text{a}} \text{ 3 m.} \quad \frac{1000 \times 19,9 \times 0,196}{160,2 \times 0,825} = 29,5$$

$$2.^{\text{a}} \text{ 3 m.} \quad \frac{1000 \times 24,4 \times 0,159}{160,2 \times 0,825} = 29,3$$

Média 29,4 $m\mu c$.

Determinação n.º 3

Água colhida na nascente no dia 7 de Novembro de 1935 às 15 h. 40 m.

Método de eliminação da emanação: corrente de ar.

Deslocamento normal do fio: 0,9 divisões.

Comêço da 1.^a medida: dia 7 de Novembro às 17 h. 33 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.^{os} 3 min. 9,6 div.

2.^{os} 3 » 11,9 »

Pêso da água: 51,7 gr.

Tempo de destruição da emanação: 1 h. 53 m. Coeficiente de destruição da emanação: $e^{-\lambda t} = 0,9858$.

Valor de uma divisão da escala. A sensibilidade do electrómetro era a correspondente à figura 2. As soluções 1521 e 1670 P. T. R. deram, nesta altura, no equilíbrio radioactivo:

	1. ^{os} 3 m.	2. ^{os} 3 m.
1521	25	31 div.
1670	24,6	30,9 »
Média	24,8	31 »

O valor de uma divisão é, portanto: 1.^{os} 3 m. — 0,162, 2.^{os} 3 m. — 0,130 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = 0,945, f' = 0,935$.

Laboratório: pressão = 753,4 mm.; temperatura = 15,3°.

Quantidade de emanação em 1000 gr.:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 9,6 \times 0,162 \times 0,945}{51,7 \times 0,9858} = 28,8$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 11,9 \times 0,130 \times 0,935}{51,7 \times 0,9858} = 28,4$$

Média 28,6 $m\mu c.$

Determinação n.º 4

Água colhida na nascente no dia 7 de Novembro de 1935 às 15 h. 43 m.

Método de eliminação da emanação: corrente de ar.

Deslocamento normal do fio: 1.^a divisão.

Comêço da 1.^a medida: dia 8 de Novembro às 16 h. 20 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ min.} \quad 9,5 \text{ div.}$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ »} \quad 11,7 \text{ »}$$

Pêso da água: 59,7 gr.

Tempo de destruição da emanação: 1 d. 0 h. 37 m. Coeficiente de destruição da emanação $e^{-\lambda t} = 0,8304$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{os} 3 min. — 0,162, 2.^{os} 3 min. — 0,130 $m\mu c.$

Factores de correcção: $f = 0,945$, $f' = 0,935$.

Laboratório: pressão = 752,9 mm., temperatura = 15,6°.

Quantidade de emanação em 1000 gr.:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 9,5 \times 0,162 \times 0,945}{59,7 \times 0,8304} = 29,3$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 11,7 \times 0,130 \times 0,935}{59,7 \times 0,8304} = 28,7$$

Média 29 $m\mu c.$

Nas determinações anteriores, e nas que se vão seguir, não fazemos a correcção proveniente de não termos feito as diversas medidas à mesma pressão e temperatura. A Becker (*Zur Methodik der Emanationsmessung — loc. cit.*) mostrou que as oscilações de pressão e temperatura como as que se verificam nas nossas determinações não

teem influência nos resultados obtidos. M. Geslin e D. Chahnazaroff (*Mesure de la radioactivité des eaux et des gaz naturels — Annales Guéhard-Séverine — 9^o anné, 1933, 333*) dizem que a correcção relativa à pressão é desprezável desde que esta seja superior a 730 mm.

As quantidades de emanção que encontrámos em 1000 gr. da água termal de Luso, em amostras colhidas em Julho e Novembro de 1935, foram as seguintes: 29,8 — 29,4 — 28,6 — 29 *muc.* A média destes valores é 29,2. Será:

$$\text{Erro médio de cada medida} = \sqrt{\frac{0,80}{3}} = 0,5.$$

$$\text{Erro médio da média} = \frac{0,5}{2} = 0,25.$$

Não podemos, portanto, dizer que os resultados obtidos são concordantes. Os resultados obtidos em Julho, cuja média é 29,6, são concordantes entre si, e o mesmo sucede aos resultados obtidos em Novembro, cuja média é 28,8, mas os primeiros resultados não são concordantes com os segundos. Voltaremos a este assunto a propósito dos gases espontâneos.

Devemos notar que na água termal de Luso há um grande desenvolvimento de gases espontâneos, que, por vezes, formam grandes bôlhas, fortemente radioactivos, como veremos nas próximas determinações. A entrada para os borbulhadores de uma quantidade maior ou menor de gases, evidentemente, vai influir no resultado obtido. As nossas amostras de água foram colhidas de modo que se evitasse, o mais possível, a entrada dessas bôlhas. Julgamos que é esta a razão por que vários experimentadores teem obtido resultados bastante diferentes, maiores do que os nossos.

Determinação n.º 5

(Gases espontâneos)

Gases colhidos na nascente no dia 19 de Julho de 1935 às 15 h. 32 m. Pressão 746 mm.; temperatura da água 27°.

Deslocamento normal do fio: 0,8 divisões.

Comêço da 1.^a medida: dia 20 de Julho às 18 h. 8 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.^{os} 3 min. 42,9 div.

2.^{os} 3 » 50,9 »

Capacidade, a 24°, do frasco onde foram recolhidos os gases: 111,3 c. c.

Tempo de destruição da emanção: 1 d. 2 h. 36 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8181$.

Valor de uma divisão da escala: 1.ª 3 m. — 0,196, 2.ª 3 m. — 0,159 *m μ c.*

Factores de correcção: $f = 1,145$, $f' = 1,180$.

Laboratório: pressão = 757,9 mm., temperatura = 24°.

Quantidade de emanção em 1000 c. c. de gases a 27° e 760 mm

$$1.ª \text{ 3 m. } \frac{1000 \times 760 \times 42,9 \times 0,196 \times 1,145}{111,3 \times 746 \times 0,8181} = 107,7$$

$$2.ª \text{ 3 m. } \frac{1000 \times 760 \times 50,9 \times 0,159 \times 1,180}{111,3 \times 746 \times 0,8181} = 106,8$$

Média 107,2 *m μ c.*

Quantidade de emanção em 1000 c. c. de gases sêcos, a 0° e 760 mm.:

$$1.ª \text{ 3 m. } \frac{1000 \times 760 \times (273 + 27) \times 42,9 \times 0,196 \times 1,145}{111,3 \times (746 - 26,61) \times 273 \times 0,8181} = 122,7$$

$$2.ª \text{ 3 m. } \frac{1000 \times 760 \times (273 + 27) \times 50,9 \times 0,159 \times 1,180}{111,3 \times (746 - 26,61) \times 273 \times 0,8181} = 121,8$$

Média 122,2 *m μ c.*

Determinação n.º 6

(Gases espontâneos)

Gases colhidos na nascente no dia 19 de Julho de 1936 às 15 h. 25 m. Pressão 746 mm., temperatura de água 27°.

Deslocamento normal do fio: 1,4 divisões.

Comêço da 1.ª medida: dia 19 de Julho às 18 h. 50 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.ª 3 min. 48,6 div.

2.ª 3 » 57,1 »

Capacidade, a 23,5°, do frasco onde foram recolhidos os gases: 109,3 c. c.

Tempo de destruição da emanção: 3 h. 25 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,9745$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{os} 3 m. — 0,196, 2.^{os} 3 m. — 0,159 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = 1,187$, $f' = 1,230$.

Laboratório: pressão = 755,1 mm., temperatura = 23,5°.

Quantidade de emanção em 1 000 c. c. de gases a 27° e 760 mm:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ m. } \frac{1000 \times 760 \times 48,6 \times 0,196 \times 1,187}{109,3 \times 746 \times 0,9745} = 108$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ m. } \frac{1000 \times 760 \times 57,1 \times 0,159 \times 1,230}{109,3 \times 746 \times 0,9745} = 106,8$$

Média 107,4 $m\mu c$.

Quantidade de emanção em 1.000 c. c. de gases sêcos, a 0° e 760 mm:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ m. } \frac{1000 \times 760 \times (273 + 27) \times 48,6 \times 0,196 \times 1,187}{109,3 \times (746 - 26,65) \times 273 \times 0,9745} = 123,2$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ m. } \frac{1000 \times 760 \times (273 + 27) \times 57,1 \times 0,159 \times 1,230}{109,3 \times (746 - 26,65) \times 273 \times 0,9745} = 121,7$$

Média 122,4 $m\mu c$.

Determinação n.º 7

(Gases espontâneos)

Gases colhidos na nascente no dia 7 de Novembro de 1935 às 15 h. 24 m. Pressão 743,6 mm., temperatura da água 27°.

Deslocamento normal do fio: 1 divisão.

Comêço da 1.^a medida: dia 8 de Novembro de 1935 às 17 h. 40 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.^{os} 3 min. 50,4 div.

2.^s 3 » 60,7 »

Capacidade, a 17°, do frasco onde foram recolhidos os gases: 107,7 c. c.

Tempo de destruição da emanção: 1 d. 2 h. 16 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8201$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{es} 3 m. — 0,162, 2.^{es} 3 m. — 0,130 *m μ c.*

Factores de correcção: $f = 1,080$, $f' = 1,100$.

Laboratório: pressão = 752,9 mm., temperatura = 15,6°.

Quantidade de emanção em 1.000 c. c. de gases a 27° e 760 mm.:

$$1.^{\text{es}} 3 \text{ m. } \frac{1000 \times 760 \times 50,4 \times 0,162 \times 1,080}{107,7 \times 743,6 \times 0,8201} = 102$$

$$2.^{\text{es}} 3 \text{ m. } \frac{1000 \times 760 \times 60,7 \times 0,130 \times 1,100}{107,7 \times 743,6 \times 0,8201} = 100,3$$

Média 101 *m μ c.*

Quantidade de emanção em 1.000 c. c. de gases secos, a 0° e 760 mm.:

$$1.^{\text{es}} 3 \text{ m. } \frac{1000 \times 760 \times (273 + 27) \times 50,4 \times 0,162 \times 1,080}{107,7 \times (743,6 - 26,8) \times 273 \times 0,8201} = 116,3$$

$$2.^{\text{es}} 3 \text{ m. } \frac{1000 \times 760 \times (273 + 27) \times 60,7 \times 0,130 \times 1,100}{107,7 \times (743,6 - 26,8) \times 273 \times 0,8201} = 114,4$$

Média 115 *m μ c.*

A média dos resultados obtidos em Julho é, a 27° e 760 mm., 107,3 *m μ c.* por 1.000 c. c.; o resultado obtido em Novembro, nas mesmas condições, é 101,2 *m μ c.* Vemos que os resultados não são concordantes; em Novembro os gases são menos radioactivos, embora a diferença seja pequena. O mesmo sucede com a água, como já vimos. Segundo informações que nos deram, o caudal da água termal de Luso diminui durante o inverno e aumenta durante o verão. Será esta a razão das diferenças encontradas? Sómente um maior número de observações permitirá formar opinião segura.

ÁGUA DE S. JOÃO (Luso)

Determinação n.º 8

Água colhida na nascente, a 0,50 m. de profundidade, no dia 23 de Julho de 1935 às 10 h. 32 m.

Método de eliminação da emanção: corrente de ar.

Deslocamento normal do fio: 0,8 divisões.

Comêço da 1.^a medida: dia 23 de Julho às 17 h. 32 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1. ^{os} 3 min.	10 div.
2. ^{os} 3 »	12,5 »

Pêso da água: 179,5 gr.

Tempo de destruição da emanção: 7 h. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,9485$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{os} 3 m. — 0,196, 2.^s 3 m. — 0,159 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = 0,950$, $f' = 0,940$.

Laboratório: pressão = 756,4 mm., temperatura = 25,5°.

Quantidade de emanção em 1.000 gr.:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 10 \times 0,196 \times 0,950}{179,5 \times 0,9485} = 10,97$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 12,5 \times 0,159 \times 0,940}{179,5 \times 0,9485} = 10,99$$

Média 11 $m\mu c$.

Determinação n.º 9

Água colhida na nascente, a 0,50 m. de profundidade, no dia 23 de Julho de 1935 às 10 h. 40 m.

Método de eliminação da emanção: corrente de ar.

Deslocamento normal do fio: 0,8 divisões.

Comêço da 1.^a medida: dia 23 de Julho às 19 h.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1. ^{os} 3 min.	9 div.
2. ^{os} 3 »	11,5 »

Pêso da água: 166,35 gr.

Tempo de destruição da emanção: 8 h. 20 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,9390$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^s 3 m. — 0,196, 2.^{os} 3 m. — 0,159 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = 0,945$, $f' = 0,935$.

Laboratório: pressão = 756,4 mm., temperatura = 25,5°

Quantidade de emanação em 1.000 gr.:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 9 \times 0,196 \times 0,945}{166,35 \times 0,939} = 10,71$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 11,5 \times 0,159 \times 0,935}{166,35 \times 0,939} = 10,97$$

Média 10,8 $m\mu c$.

Determinação n.º 10

Água colhida na nascente, a 0,50 m. de profundidade, no dia 26 de Novembro de 1935 às 16 h. 10 m.

Método de eliminação da emanação: agitações sucessivas com ar renovado de cada vez.

Deslocamento normal do fio: 1 divisão.

Comêço da 1.ª medida: dia 28 de Novembro às 17 h. 33 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.º 3 min. 15,2 div.

2.º 3 » 19,2 »

Pêso da água: 311,5 gr.

Tempo de destruição da emanação: 2 d. 1 h. 23 m. Coeficiente de destruição da emanação: $e^{-\lambda t} = 0,6887$.

Valor de uma divisão da escala: 1.º 3 m. — 0,162, 2.º 3 m. — 0,130 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = 0,970$, $f' = 0,970$.

Laboratório: pressão = 763,1 mm., temperatura = 13°.

Quantidade de emanação em 1.000 gr.:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 15,2 \times 0,162 \times 0,970}{311,5 \times 0,6887} = 11,1$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 19,2 \times 0,130 \times 0,970}{311,5 \times 0,6887} = 11,3$$

Média 11,2 $m\mu c$.

As quantidades de emanação que encontrámos em 1.000 gr. de água de S. João, em amostras colhidas em Julho e Novembro

de 1935, foram as seguintes: 11 — 10,8 e 11,2 $m\mu c$. A média destes valores é 11 $m\mu c$. Será:

$$\text{Erro médio de cada medida} = \sqrt{\frac{0,08}{2}} = 0,2.$$

$$\text{Erro médio da média} = 0,2/2 = 0,1.$$

Podemos dizer que os valores achados são concordantes. Nesta água há desenvolvimento bastante grande de gases espontâneos, cujo estudo é feito na determinação seguinte. As diferenças encontradas devem ser, em parte, devidas à entrada para os borbulhadores de quantidades, relativamente, maiores ou menores, dos gases referidos.

Determinação n.º 11

(Gases espontâneos)

Gases colhidos na nascente, no lado virado ao Norte, no dia 23 de Julho de 1935 às 11 h. 5 m. Pressão 747 mm., temperatura da água 20°.

Deslocamento normal do fio: 0,7 divisões.

Comêço da 1.ª medida: dia 24 de Julho às 16 h. 53 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.ª 3 min. 18 div.

2.ª 3 » 22,4 »

Capacidade, a 24°, do frasco onde foram recolhidos os gases: 111 c. c.

Tempo de destruição da emanção: 1 d. 5 h. 48 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,7984$.

Valor de uma divisão da escala: 1.ª 3 m. — 0,196, 2.ª 3 m. — 0,159 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = 0,990$, $f' = 0,995$.

Laboratório: pressão = 756 mm., temperatura = 25°.

Quantidade de emanção em 1.000 c. c. de gases a 20° e 760 mm.:

$$1.ª 3 m. \quad \frac{1000 \times 760 \times 18 \times 0,196 \times 0,990}{111 \times 747 \times 0,7984} = 40,1$$

$$2.ª 3 m. \quad \frac{1000 \times 760 \times 22,4 \times 0,159 \times 0,995}{111 \times 747 \times 0,7984} = 40,7$$

Média 40,4 $m\mu c$.

Quantidade de emanação em 1.000 c. c. de gases secos, a 0° e 760 mm.:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ m. } \frac{1000 \times 760 \times (273 + 20) \times 18 \times 0,196 \times 0,990}{111 \times (747 - 17,5) \times 273 \times 0,7984} = 44,06$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ m. } \frac{1000 \times 760 \times (273 + 20) \times 22,4 \times 0,159 \times 0,995}{111 \times (747 - 17,5) \times 273 \times 0,7984} = 44,71$$

Média 44,4 $m\mu c.$

ÁGUAS DA FELGUEIRA

Além de outras, próximas uma da outra, há na Felgueira duas nascentes de água termal aproveitadas com fim terapêutico. Duma sai a água que corre na Bica, e da outra, por meio duma bomba, sai água aproveitada para banhos. Foi impossível colher amostras de água nas nascentes; apenas as podémos colher à saída da Bica ou da bomba. Foi o que fizemos, de forma que se evitasse, tanto quanto possível, a perda de emanação resultante da agitação da água (*M. Geslin e D. Chahnazaroff, loc. cit. pág. 336; J. König — Untersuchung von Nahrung, etc., III Band, 3 Teil, pág. 617 e seg.*).

Água da Bica

Determinação n.º 12

Água colhida na Bica no dia 26 de Julho de 1935 às 12 h. 5 m.

Método de eliminação da emanação: corrente de ar.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal: 0,8 div.

Comêço da 1.ª medida: dia 26 de Julho às 18 h. 42 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.º 3 min. 19,5 div.

2.º 3 » 24,5 »

Pêso da água: 139,9 gr.

Tempo de destruição da emanação: 6 h. 37 m. Coeficiente de destruição da emanação: $e^{-\lambda t} = 0,9513$.

Valor de uma divisão da escala: 1.ª 3 m. — 0,196, 2.ª 3 m. — 0,159 $m\mu c.$

Factores de correcção: $f = 1, f' = 1$.

Laboratório: pressão = 755 mm., temperatura = 24,2°.

Quantidade de emanção em 1.000 gr.:

$$1.^{\text{os}} \text{ 3 m.} \quad \frac{1000 \times 19,5 \times 0,196}{139,9 \times 0,9513} = 28,7$$

$$2.^{\text{os}} \text{ 3 m.} \quad \frac{1000 \times 24,5 \times 0,159}{139,9 \times 0,9513} = 29,3$$

Média 29 $m\mu c$.

Determinação n.º 13

Água colhida na Bica no dia 26 de Julho de 1935 às 12 h. 12 m.

Método de eliminação da emanção: corrente de ar.

Deslocamento normal do fio: 1,3 divisões.

Comêço da 1.ª medida: dia 26 de Julho às 19 h. 51 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

$$1.^{\text{os}} \text{ 3 min.} \quad 20,6 \text{ div.}$$

$$2.^{\text{os}} \text{ 3 } \text{ »} \quad 25,2 \text{ »}$$

Pêso da água: 148,35 gr.

Tempo de destruição da emanção: 7 h. 39 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,9439$.

Valor de uma divisão da escala: 1.ª 3 m. — 0,196, 2.ª 3 m. — 0,159 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = 1, f' = 1$.

Laboratório: pressão = 755 mm., temperatura = 24,2°.

Quantidade de emanção em 1.000 gr.:

$$1.^{\text{os}} \text{ 3 m.} \quad \frac{1000 \times 20,6 \times 0,196}{148,35 \times 0,9439} = 28,8$$

$$2.^{\text{os}} \text{ 3 m.} \quad \frac{1000 \times 25,2 \times 0,159}{147,35 \times 0,9439} = 28,6$$

Média 28,7 $m\mu c$.

As quantidades de emanção que encontramos na água da Bica, em Julho de 1935, foram as seguintes: 29 e 28,7 $m\mu c$. A média destes valores é 28,9.

Água da bomba

Determinação n.º 14

Água colhida à saída da bomba no dia 26 de Julho de 1935 às 13 h. 58 m.

Método de eliminação da emanção: corrente de ar.

Deslocamento normal do fio: 0,8 divisões.

Comêço da 1.ª medida: dia 27 de Julho às 15 h. 13 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.º 3 min. 13,9 div.

2.º 3 » 17 »

Pêso da água: 155,6 gr.

Tempo de destruição da emanção: 1 d. 1 h. 15 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8264$.

Valor de uma divisão da escala: 1.º 3 min. — 0,196, 2.º 3 min. — 0,159 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = 0,972$, $f' = 0,975$.

Laboratório: pressão = 754 mm., temperatura = 24°.

Quantidade de emanção em 1000 gr.:

$$1.º 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 13,9 \times 0,196 \times 0,972}{155,6 \times 0,8264} = 20,6$$

$$2.º 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 17 \times 0,159 \times 0,975}{155,6 \times 0,8264} = 20,5$$

Média 20,5 $m\mu c$.

AGUA DA CAVACA

Determinação n.º 15

Água colhida na nascente no dia 3 de Novembro de 1935 às 17 h. 17 m. (*Alfredo Luis Lopes — Águas minero-medicinais de Portugal*, pág. 196).

Método de eliminação da emanção: corrente de ar.

Deslocamento normal do fio: 1,5 divisões.

Comêço da 1.ª medida: dia 4 de Novembro às 17 h. 57 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1. ^{os} 3 min.	5,7 div.
2. ^{os} 3 »	7,1 »

Pêso da água: 138,4 gr.

Tempo de destruição da emanção: 1 d. 0 h. 40 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8300$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{es} 3 m. — 0,162, 2.^{os} 3 m. — 0,130 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = 0,930$, $f' = 0,915$.

Laboratório: pressão = 759,8 mm., temperatura = 16,5°.

Quantidade de emanção em 1000 gr.:

$$1.^{os} 3 m. \quad \frac{1000 \times 5,7 \times 0,162 \times 0,930}{138,4 \times 0,8300} = 7,47$$

$$2.^{os} 3 m. \quad \frac{1000 \times 7,1 \times 0,130 \times 0,915}{138,4 \times 0,8300} = 7,35$$

Média 7,41 $m\mu c$.

Determinação n.º 16

(Gases espontâneos)

Gases colhidos na nascente no dia 3 de Novembro de 1935 às 17 h. 48 m. Pressão = 714 mm., temperatura da água = 30°. O frasco levou bastante tempo a encher; a hora que indicamos é a hora média.

Deslocamento normal do fio: 1,5 divisões.

Comêço da 1.^a medida: dia 4 de Novembro às 18 h. 34 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1. ^{os} 3 min.	19,5 div.
2. ^{os} 3 »	24,1 »

Capacidade, a 17,5°, do frasco onde foram recolhidos os gases: 108 c. c.

Tempo de destruição da emanção: 1 d. 0 h. 46 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8294$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{os} 3 m. — 0,162, 2.^{as} 3 m. — 0,130 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = 0,985$, $f' = 0,990$.

Laboratório: pressão = 759,8 mm.; temperatura = 16,5°.

Quantidade de emanação em 1.000 c. c. a 30° e 760 mm:

$$1.^{\text{es}} \text{ 3 m. } \frac{1000 \times 760 \times 19,5 \times 0,162 \times 0,985}{108 \times 714 \times 0,8294} = 36,97$$

$$2.^{\text{es}} \text{ 3 m. } \frac{1000 \times 760 \times 24,1 \times 0,130 \times 0,990}{108 \times 714 \times 0,8294} = 36,86$$

Média 36,9 $m\mu c$.

Quantidade de emanação em 1.000 c. c. de gases secos, a 0° e 760 mm:

$$1.^{\text{os}} \text{ 3 m. } \frac{1000 \times 760 \times (273 + 30) \times 19,5 \times 0,162 \times 0,985}{108 \times (714 - 31,8) \times 273 \times 0,8294} = 42,95$$

$$2.^{\text{os}} \text{ 3 m. } \frac{1000 \times 760 \times (273 + 30) \times 24,1 \times 0,130 \times 0,990}{108 \times (714 - 31,8) \times 273 \times 0,8294} = 42,81$$

Média 42,9 $m\mu c$.

ÁGUAS DA URGEIRIÇA

Na Urgeiriça há duas nascentes muito próximas, brotando uma num ponto mais alto, que designamos por Urgeiriça I, e outra mais abaixo, que designamos por Urgeiriça II.

Urgeiriça I

Determinação n.º 17

Água colhida na nascente no dia 26 de Julho de 1935 às 15 h. 17 m.

Método de eliminação da emanação: corrente de ar.

Deslocamento normal do fio: 0,7 divisões.

Comêço da 1.ª medida: dia 27 de Julho às 19 h. 59 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.^{os} 3 min. 4,4 div.

2.^{os} 3 » 5,4 »

Pêso da água: 56,9 gr.

Tempo de destruição da emanção: 1 d. 4 h. 42 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8053$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{as} 3 m. — 0,196, 2.^{as} 3 m. — 0,159 *m.p.c.*

Factores de correcção: $f = 0,915$, $f' = 0,890$.

Laboratório: pressão = 754 mm., temperatura = 24°.

Quantidade de emanção em 1.000 gr.:

$$1.^{\text{as}} \text{ 3 m. } \frac{1000 \times 4,4 \times 0,196 \times 0,915}{56,9 \times 0,8053} = 17,2$$

$$2.^{\text{as}} \text{ 3 m. } \frac{1000 \times 5,4 \times 0,159 \times 0,890}{56,9 \times 0,8053} = 16,7$$

Média 16,9 *m.p.c.*

Determinação n.º 18

Água colhida na nascente no dia 12 de Dezembro de 1935 às 15 h. 20 m.

Método de eliminação da emanção: agitações sucessivas com ar renovado de cada vez e corrente de ar.

Deslocamento normal do fio: 1,1 divisões.

Comêço da 1.^a medida: dia 13 de Dezembro às 16 h. 59 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.^{as} 3 min. 12,7 div.

2.^{as} 3 » 15,7 »

Pêso da água: 163 gr.

Tempo de destruição da emanção: 1 d. 1 h. 39 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8239$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{as} 3 min. — 0,162, 2.^a 3 min. — 0,130 *m.p.c.*

Factores de correcção: $f = 0,965$, $f' = 0,960$.

Laboratório: pressão = 755,6 mm, temperatura = 11°.

Quantidade de emanção em 1.000 gramas:

$$1.^{\text{as}} \text{ 3 m. } \frac{1000 \times 12,7 \times 0,162 \times 0,965}{163 \times 0,8239} = 14,78$$

$$2.^{\text{as}} \text{ 3 m. } \frac{1000 \times 15,7 \times 0,130 \times 0,960}{163 \times 0,8239} = 14,59$$

Média 14,7 *m.p.c.*

As quantidades de emanação que encontramos em 1.000 gr. da água da Urgeiriça I, em amostras colhidas em Julho e Dezembro de 1935, foram as seguintes: 16,9 e 14,7 $m\mu c$. Os dois resultados não são concordantes. Fomos informados pelos proprietários das nascentes, a quem aproveitamos a ocasião para agradecer tôdas as amabilidades e favores que nos dispensaram quando fizemos a colheita das amostras, de que na nascente da água Urgeiriça I havia, por ocasião da colheita feita em Dezembro, infiltração de água da chuva. Devemos, portanto, regeitar o segundo valor, e considerar o primeiro como representando a quantidade normal de emanação na água considerada.

Urgeiriça II

Determinação n.º 49

Água colhida na nascente no dia 12 de Dezembro de 1935 às 15 h.

Método de eliminação da emanação: agitações sucessivas com ar renovado de cada vez e corrente de ar.

Deslocamento normal do fio: 1 divisão.

Comêço da 1.ª medida: dia 19 de Dezembro às 17 h. 44 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.º 3 min. 43 div.

2.º 3 > 52,6 >

Pêso da água: 150,7 gr.

Tempo de destruição da emanação: 7 d. 2 h. 44 m. Coeficiente de destruição da emanação: $e^{-\lambda t} = 0,2755$.

Valor de uma divisão da escala: 1.º 3 m. — 0,165, 2.º 3 m. — 0,132 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = 1,045$, $f'' = 1,065$.

Laboratório: pressão = 756,6 mm., temperatura = 11,5°.

Quantidade de emanação em 1.000 g.:

$$1.º 3 m. \quad \frac{1000 \times 43 \times 0,165 \times 1,045}{150,7 \times 0,2755} = 178,6$$

$$2.º 3 m. \quad \frac{1000 \times 52,6 \times 0,132 \times 1,065}{150,7 \times 0,2755} = 178,1$$

Média 178,3 $m\mu c$.

Determinação n.º 20

Água colhida na nascente do dia 12 de Dezembro de 1935 às 14, h. 52 m.

Método de eliminação da emanção: agitações sucessivas com ar renovado de cada vez e corrente de ar.

Deslocamento normal do fio: 1 divisão.

Comêço da 1.ª medida: dia 20 de Dezembro às 16 h. 8 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.ª 3 min.	35,2 div.
2.ª 3 »	43 »

Pêso da água: 141,4 gr.

Tempo de destruição da emanção: 8 d. 1 h. 16 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,2324$.

Valor de uma divisão da escala: 1.ª 3 m. — 0,165, 2.ª 3 m. — 0,132 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = 1,020$, $f' = 1,030$.

Laboratório: pressão = 753,6 mm., temperatura = 12°.

Quantidade de emanção em 1 000 gr.:

$$1.ª 3 m. \quad \frac{1000 \times 35,2 \times 0,165 \times 1,020}{141,4 \times 0,2324} = 180,3$$

$$2.ª 3 m. \quad \frac{1000 \times 43 \times 0,132 \times 1,030}{141,4 \times 0,2324} = 177,9$$

Média 179,1 $m\mu c$.

As quantidades de emanção que encontramos em 1.000 gr. de água da Urgeiriça II foram 178,3 e 179,1 $m\mu c$. A média destes valores é 178,7.

Esta água é, de tôdas as águas portuguesas estudadas, a que contém maior quantidade de emanção do rádio. E é digna de figurar entre as águas mais radioactivas do mundo. As águas alemãs da região de Oberschlema, como a nascente de Hindenburgo, com 4914 $m\mu c$, e a de Bismarque, com 1.092 $m\mu c$, as da região de Brambach, como a Wettinquelle, com 728 $m\mu c$, e as águas checoslovacas de St. Joachimsthal, que atingem 1.800 $m\mu c$, por 1.000 gr. de água, são muito excepcionais. Apresentamos a fotografia da nascente considerada.

Rádio

Fizemos, nesta água, a determinação da concentração do rádio. Para fazer esta determinação é importante a seguinte, a que já nos referimos a propósito da gradação do aparelho usado.

Determinação n.º 21

Solução padrão 1521 P. T. R., com $4,03 \times 10^{-9}$ gr. de rádio. Emanação eliminada e borbulhador fechado no dia 30 de Março às 11 h. 48 m.

Deslocamento normal do fio: depois de abandonar o electrómetro carregado durante bastante tempo, verificámos que o deslocamento do fio em 3 minutos era de 1 divisão, e em 15 minutos era de 1,7 divisões. Estas medidas foram feitas, como de costume, interrompendo a ligação do eléctrodo com o fio.

Comêço da 1.ª medida: dia 30 de Março às 16 h. 48 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.ª 3 min.	1 div.
2.ª 3 »	1,2 »
em 15 m. (a seguir)	6,8 »

Tempo de acumulação da emanção: 5 horas. Coeficiente de formação da emanção: $1 - e^{-\lambda t} = 0,0371$.

Laboratório: pressão = 757,5 mm., temperatura = 14,5°.

A quantidade de emanção estudada é a que está em equilíbrio com $4,03 \times 0,0371 \times 10^{-9}$ gr. de rádio.

Determinação n.º 22

Água colhida na nascente Urgeiriça II em 12 de Dezembro de 1935.

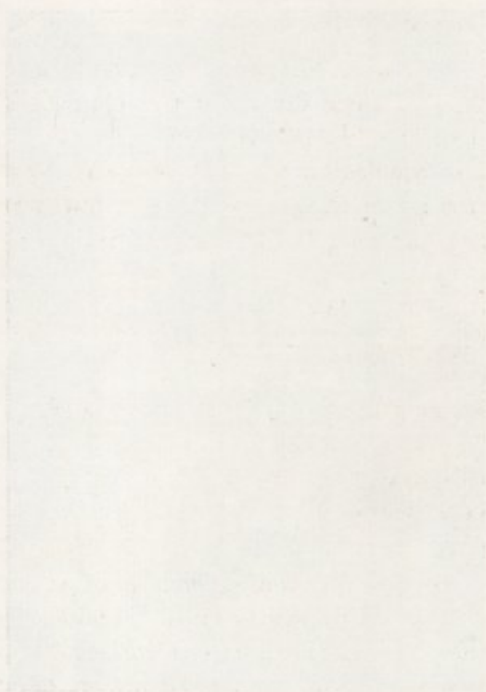
Método de eliminação da emanção: agitações sucessivas com ar renovado de cada vez e corrente de ar.

Deslocamento normal do fio: depois de abandonar o electrómetro carregado durante bastante tempo, nas condições da determinação anterior, o deslocamento durante 3 minutos era de 1 divisão e durante 15 minutos era de 1,7 divisões.

Comêço da 1.ª medida: dia 19 de Março.



Nascente da Urgeiriça (II)



Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1. ^{as} 3 min	0 div.
2. ^{as} 3 »	0 »
em 15 m. (a seguir)	0,3 »

Pêso da água: 711,25 gr.

Tempo de destruição da emanção: 98 dias.

O deslocamento anormal observado somente pode ser explicado admitindo, na água, a existência de rádio.

Comparando o resultado obtido com aquele a que se chegou na determinação anterior, e designando por x a quantidade de rádio existente na água estudada, podemos estabelecer:

$$\frac{x}{0,3} = \frac{4,03 \times 10^{-9} \times 0,0371}{6,8}$$

A quantidade de rádio em 1.000 gr. de água será:

$$\frac{1000 \times 0,3 \times 4,03 \times 0,0371}{711,25 \times 6,8} \times 10^{-9} = 0,092 \times 10^{-10} \text{ gr.}$$

É evidente que a determinação feita é pouco rigorosa pelas seguintes razões: 1) o deslocamento do fio é muito próximo do deslocamento normal; 2) os deslocamentos comparados são bastante diferentes; 3) se a água contém sulfato-ião com concentração importante, e veremos que assim sucede, é impossível, sem o eliminar, fazer uma determinação rigorosa.

Julgamos, porém, poder afirmar, como veremos depois da determinação seguinte, que a determinação feita tem valor qualitativo e nos dá ideia da ordem de grandeza da concentração do rádio.

Determinação n.º 23

Antes de procedermos à determinação mais rigorosa da concentração do rádio, determinámos a concentração do sulfato-ião na água Urgeiriça II. Chegámos à conclusão de que num litro de água há 0,134 gr. de SO_4^- .

A influência da presença do sulfato-ião na determinação do

rádio é bem conhecida. A. Becker (*Zur Kenntnis der Radiumlösungen — Zeitschrift für Physik, 83 Band. 11 u. 12 Heft. 707*) mostrou que tem influência importante a presença do sulfato-ião com concentração bastante menor do que a encontrada.

A influência do ácido silfício, que tôdas as águas minerais contem, também é para considerar (veja-se, por exemplo, *H. Holthusen — Über quantitative Radiumbestimmung durch Emanationsmessung, insbesondere bei festen Substanzen. Heidelberg*).

Procedemos da seguinte maneira. Evaporámos a banho-maria sete litros de água até 200 c. c. aproximadamente, acidulando com ácido clorídrico. Juntámos, em seguida, cloreto de bário. É necessário que a relação entre o volume da solução e o pêso do precipitado que se obtem não seja grande de mais: um precipitado de 0,500 gr. deve corresponder a 250 c. c. da solução (*H. Holthusen — loc. cit.*).

Filtrámos, juntámos ao precipitado obtido uma solução concentrada de carbonato de sódio, e fervemos demoradamente para transformar os sulfatos de bário e rádio nos respectivos carbonatos. Filtrámos, e atacámos o precipitado com *HCl* diluido depois de juntarmos as cinzas dos filtros. Filtrámos e guardámos o extracto clorídrico; juntámos ao resíduo, com as cinzas do filtro, uma solução concentrada de carbonato de sódio, e fervemos demoradamente. Filtrámos; atacámos o resíduo com *HCl* diluido depois de juntas as cinzas do fitro. Filtrámos e juntámos o extracto clorídrico ao obtido anteriormente; ficou um pequeno resíduo.

O resíduo obtido, com o filtro, foi sêco em estufa de água. Transferimos o filtro para um cadinho de platina, onde foi calcinado, introduzimos, em seguida, o resíduo e juntámos ácido fluorídrico e ácido sulfúrico concentrado. Evaporámos à secura e calcinámos. Juntámos seguidamente a mistura de carbonatos de sódio e potássio, misturámos bem, e fundimos.

Tratámos a massa fundida com água fervente e filtrámos. Ao resíduo, com as cinzas do filtro, juntámos *HCl* diluido, que o dissolveu completamente. Juntámos a solução obtida aos extractos clorídricos já obtidos.

A mistura dos extractos clorídricos foi evaporada até pequeno volume, cêrca de 300 c. c., e introduzida, depois do arrefecimento, perfeitamente límpida, num borbulhador. Fizemos passar durante bastante tempo uma corrente de ar no borbulhador, fechámos à lâmpada e tomámos nota da hora.

Passados 40 dias, transportámos para a câmara de ionização a emanação produzida, pelo método das agitações sucessivas com ar renovado de cada vez. Observámos o seguinte.

Deslocamento normal do fio: durante 3 minutos — 0,9 divisões; durante 15 minutos — 1,3 divisões. Estes deslocamentos foram observados depois de abandonar durante bastante tempo o electrómetro carregado.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1. ^o 3 min.	0,6 div.
2. ^o 3 »	0,6 »
em 15 m. (a seguir)	2,8 »

O borbulhador foi fechado e, passados 35 dias, foi feita nova determinação; encontrámos exactamente os mesmos valores.

Comparando esta determinação com a determinação n.^o 21, podemos sem grande êrro, visto que os deslocamentos observados não são muito diferentes, estabelecer a proporção:

$$\frac{x}{2,9} = \frac{4,03 \times 0,0371 \times 10^{-9}}{6,8},$$

designando por x a quantidade de rádio que existe em 7 litros da água estudada. Em 1.000 c. c. existirão

$$0,087 \times 10^{-10} \text{ gr. de rádio.}$$

A concentração do rádio é, portanto, da ordem de grandeza de 10^{-11} gr. por litro. A determinação n.^o 22, embora pouco rigorosa, levou-nos à mesma ordem de grandeza.

ÁGUAS DE CAMBRES

Em Cambres há, perto umas das outras, várias nascentes que, por meio de números, vão indicadas no esquema que apresentamos (fig. 6).

Águas das nascentes 1, 2 e 3. Fonte da Mata

Determinação n.º 24

Água colhida na nascente no dia 3 de Novembro de 1935 às 11 h. 12 m.

Método de eliminação da emanção: corrente de ar.

Deslocamento normal do fio: 1 divisão.

Comêço da 1.ª medida: dia 4 de Novembro às 15 h. 13 m.

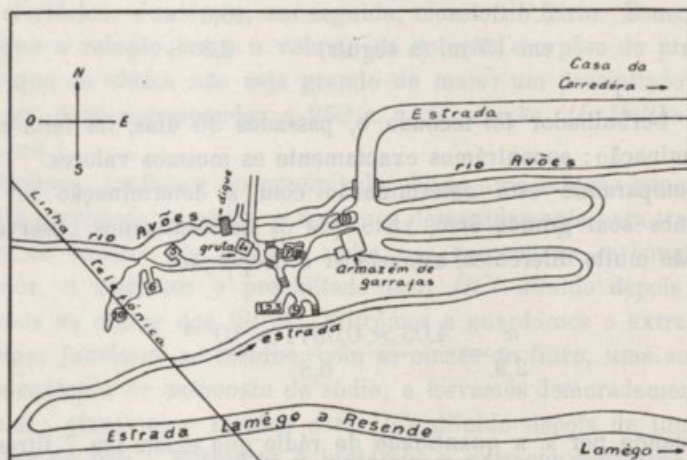


Fig. 6

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.º 3 min.	2 div.
2.º 3 »	2,4 »

Pêso da água: 126,2 gr.

Tempo de destruição da emanção: 1 d. 4 h. 1 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8094$.

Valor de uma divisão da escala: 1.º 3 m. — 0,162, 2.º 3 m. — 0,130 *m.µ.c.*

Factores de correcção: $f = 0,915$, $f' = 0,895$.

Laboratório: pressão = 759,8 mm., temperatura = 16,5°.

Quantidade de emanção em 1000 gr.:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 2 \times 0,162 \times 0,915}{126,2 \times 0,8094} = 2,90$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 2,4 \times 0,130 \times 0,895}{126,2 \times 0,8094} = 2,73$$

Média 2,8 $m\mu c.$

Determinação n.º 25

Água colhida na nascente no dia 12 de Janeiro de 1936 às 11 h. 40 m.

Método de eliminação da emanção: agitações sucessivas com ar renovado de cada vez.

Deslocamento normal do fio: 1 divisão.

Comêço da 1.^a medida: dia 13 de Janeiro de 1936 às 16 h. 12 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ min.} \quad 3,1 \text{ div.}$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ »} \quad 3,8 \text{ »}$$

Pêso da água: 293,5 gr.

Tempo de destruição da emanção: 1 d. 4 h 32 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8062$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{os} 3 m. — 0,165, 2.^{os} 3 m. — 0,132 $m\mu c.$

Factores de correcção: $f = 0,920$, $f' = 0,900$.

Laboratório: pressão = 756,8 mm., temperatura = 13°.

Quantidade de emanção em 1000 gr.:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 3,1 \times 0,165 \times 0,920}{293,5 \times 0,8062} = 1,99$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 3,8 \times 0,132 \times 0,900}{293,5 \times 0,8062} = 1,91$$

Média 1,95 $m\mu c.$

As quantidades de emanção que encontramos em 1.000 gr. de água da Fonte da Mata, em amostras colhidas na nascente em Novembro de 1935 e Janeiro de 1936, foram as seguintes: 2,8 e 1,95 $m\mu c.$ Estes valores não são concordantes. Os proprietários

das nascentes, a quem aproveitamos a ocasião para manifestar o nosso reconhecimento pelas facilidades e amabilidades que nos dispensaram, informaram-nos de que, em Janeiro, havia infiltração, nas nascentes de Cambres, de água das chuvas. Não admira, pois, que em Janeiro obtivéssemos um resultado mais baixo. Deve ser aproveitado apenas o resultado obtido em Novembro.

Determinação n.º 26

Rádio

Conservámos num borbulhador 659 gr. de água da Fonte da Mata, colhida na nascente no dia 12 de Janeiro de 1936. Em 21 de Março, isto é, 69 dias depois, empregando o método das agitações sucessivas com ar renovado de cada vez, verificámos que o deslocamento do fio durante 21 minutos era precisamente igual ao deslocamento normal durante o mesmo tempo.

Esta determinação apenas tem, evidentemente, valor qualitativo. Comparando, porém, esta determinação com as determinações n.ºs 22 e 23, e atendendo a que, por ter havido infiltração de água da chuva, a quantidade de emanação, e, naturalmente de rádio, que existiria num litro, passou a existir em cêrca de litro e meio, parece-nos poder afirmar, com grande probabilidade, que a quantidade de rádio existente na água da Fonte da Mata é de ordem de grandeza não superior a 10^{-11} gr. por 1 000 gr. de água.

Água da nascente 4. Fonte da Gruta

Determinação n.º 27

Água colhida na nascente no dia 3 de Novembro de 1935 às 12 h. 4 m.

Método de eliminação da emanação: corrente de ar.

Deslocamento normal do fio: 1,1 divisões.

Comêço da 1.ª medida: dia 4 de Novembro às 16 h. 13 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.ª 3 min.	15,2 div.
2.ª 3 »	18,9 »

Pêso da água: 161,5 gr.

Tempo de destruição da emanção: 1 d. 4 h. 9 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8084$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{os} 3 m. — 0,162, 2.^{os} 3 m. — 0,130 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = 0,970$, $f' = 0,970$.

Laboratório: pressão = 759,8 mm., temperatura = 16,5°.

Quantidade de emanção em 1.000 gr.:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 15,2 \times 0,162 \times 0,970}{161,5 \times 0,8084} = 18,29$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 18,9 \times 0,130 \times 0,970}{161,5 \times 0,8084} = 18,25$$

Média 18,3 $m\mu c$.

Determinação n.º 28

Água colhida na nascente no dia 12 de Janeiro de 1936 às 12 h. 12 m.

Método de eliminação da emanção: agitações sucessivas com ar renovado de cada vez.

Deslocamento normal do fio: 1,3 divisões.

Comêço da 1.^a medida: dia 13 de Janeiro às 19 h. 25 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ min.} \quad 19,5 \text{ div.}$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ »} \quad 24,5 \text{ »}$$

Pêso da água: 298,3 gr.

Tempo de destruição da emanção: 1 d. 7 h. 13 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,7899$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{os} 3 m. — 0,165, 2.^{os} 3 m. — 0,132 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = 0,985$, $f' = 0,990$.

Laboratório: pressão = 756,8 mm., temperatura = 13°.

Quantidade de emanção em 1.000 gr.:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 19,5 \times 0,165 \times 0,985}{298,3 \times 0,7899} = 13,4$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 24,5 \times 0,132 \times 0,990}{298,3 \times 0,7899} = 13,6$$

Média 13,5 $m\mu c$.

As quantidades de emanção que encontramos em 1000 gr. de água da Fonte da Gruta, em amostras colhidas na nascente em Novembro de 1935 e Janeiro de 1936, foram as seguintes: 18,3 e 13,5 *m μ c.* Estes valores não são concordantes. Como em Janeiro havia infiltrações de água da chuva, devemos apenas aproveitar o primeiro valor.

Determinação n.º 29

Rádio

Conservámos num borbulhador 646,8 gr. de água da Fonte da Gruta, colhida na nascente no dia 12 de Janeiro de 1936. Em 20 de Março, isto é, 68 dias depois, empregando o método das agitações sucessivas, verificámos que o deslocamento do fio durante 21 minutos era precisamente igual ao deslocamento normal durante o mesmo tempo.

Pelas razões apresentadas a propósito da água da Fonte da Mata, julgamos poder concluir que a quantidade de rádio existente em 1.000 gr. da água da Fonte da Gruta é de ordem de grandeza não superior a 10^{-11} gr.

Água da nascente 6 (Giovenezza)

Determinação n.º 30

Água colhida na nascente no dia 12 de Janeiro de 1936 às 12 h. Método de eliminação da emanção: agitações sucessivas com ar renovado de cada vez.

Deslocamento normal do fio: 1,1 divisões.

Comêço da 1.ª medida: dia 13 de Janeiro às 17 h. 11 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.ª 3 min.	3,9 div.
2.ª 3 »	4,8 »

Pêso da água: 169,1 gr.

Tempo de destruição da emanção: 1 d. 5 h. 11 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8022$.

Valor de uma divisão da escala: 1.ª 3 m. — 0,165, 2.ª 3 m. — 0,132 *m μ c.*

Factores de correcção: $f = 0,925$, $f' = 0,905$.

Laboratório: pressão = 756,8 mm., temperatura = 13°.

Quantidade de emanação em 1000 gr.:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 3.9 \times 0.165 \times 0.925}{169,1 \times 0.8022} = 4,39$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 4.8 \times 0.132 \times 0.905}{169,1 \times 0,8022} = 4,23$$

Média 4,31 *m.p.c.*

Como, na ocasião da colheita da amostra da água, havia infiltração de água da chuva, o resultado obtido apenas nos dá a ordem de grandeza da concentração da emanação.

Água da nascente Θ

Determinação n.º 31

Água colhida na nascente no dia 12 de Janeiro de 1936 às 11 h. 45 m.

Método de eliminação da emanação: agitações sucessivas com ar renovado de cada vez.

Deslocamento normal do fio: 1,3 divisões.

Comêço da 1.ª medida: dia 13 de Janeiro às 18 h. 24 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ min.} \quad 2,7 \text{ div.}$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ »} \quad 3,5 \text{ »}$$

Pêso da água: 308,3 gr.

Tempo de destruição da emanação: 1 d. 6 h. 39 m. Coeficiente de destruição da emanação: $e^{-\lambda t} = 0,7933$.

Valor de uma divisão da escala: 1.ª 3 m. — 0,165, 2.ª 3 m. — 0,132 *m.p.c.*

Factores de correcção: $f = 0,918$, $f' = 0,900$.

Laboratório: pressão = 756,8 mm.; temperatura = 13°.

Quantidade de emanação em 1000 gr.:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 2.7 \times 0,165 \times 0,918}{308,3 \times 0,7933} = 1,67$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 3,5 \times 0,132 \times 0,900}{308,3 \times 0,7933} = 1,70$$

Média 1,68 *m.p.c.*

Como, na ocasião da colheita da amostra da água, havia infiltração de água da chuva, o resultado obtido apenas nos dá a ordem de grandeza da concentração da emanção.

Água da nascente O
(Água da Ponte ou Fonte do Cedro)

Determinação n.º 32

Rádio

Conservámos num borbulhador 703 5 gr. de água da Ponte, colhida na nascente no dia 12 de Janeiro de 1936. Em 23 de Março, isto é, 71 dias depois, empregando o método das agitações sucessivas, verificámos que o deslocamento do fio durante 21 minutos era precisamente igual ao deslocamento normal durante o mesmo tempo.

Pelas razões apresentadas a propósito da água da Fonte da Mata, julgamos poder afirmar que a quantidade de rádio existente em 1.000 gr. da água da Ponte é de ordem de grandeza não superior a 10^{-11} gr.

PENACOVA

A montante de Penacova, e perto desta localidade, no fundo da encosta de quartzitos da margem direita do Mondego, na propriedade do sr. Dr. José Sanches da Gama, há três nascentes de água a que o povo chama Águas das Caldas. Estas nascentes encontram-se, aproximadamente, na linha norte-sul.

Nascente do Norte

Determinação n.º 33

Água colhida na nascente no dia 21 de Maio de 1936 às 18 h. 30 m.

Método de eliminação da emanção: agitações sucessivas com ar renovado de cada vez e corrente de ar.

Deslocamento normal do fio: 1 divisão.

Comêço da 1.^a medida: dia 22 de Maio às 19 h.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1. ^{as} 3 min.	4,3 div.
2. ^{as} 3 »	5,5 »

Pêso da água: 134,7 gr.

Tempo de destruição da emanção: 1 d. 0 h. 30 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8311$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{os} 3 m. — 0,165, 2.^{os} 3 m. — 0,132 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = 0,925$, $f' = 0,907$.

Laboratório: pressão = 753,8 mm., temperatura = 17,2°.

Quantidade de emanção em 1.000 gr.:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 4,3 \times 0,165 \times 0,925}{134,7 \times 0,8311} = 5,87$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 5,5 \times 0,132 \times 0,907}{134,7 \times 0,8311} = 5,88$$

Média 5,88 $m\mu c$.

Nascente do Centro

Determinação n.º 34

Água colhida na nascente no dia 21 de Maio de 1936 às 18 h. 11 m.

Método de eliminação da emanção: agitações sucessivas com ar renovado de cada vez.

Deslocamento normal do fio: 1,1 divisões.

Comêço da 1.^a medida: dia 22 de Maio às 17 h. 28 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.^{os} 3 min. 2,9 div.

2.^{os} 3 » 3,8 »

Pêso da água: 159,8 gr.

Tempo de acumulação da emanção: 23 h. 17 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8390$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^s 3 m. — 0,165, 2.^{as} 3 m. — 0,132 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = 0,920$, $f' = 0,900$.

Laboratório: pressão = 753,8 mm., temperatura = 17,2°.

Quantidade de emanção em 1.000 g.:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 2,9 \times 0,165 \times 0,920}{159,8 \times 0,8390} = 4,13$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 3,8 \times 0,132 \times 0,900}{159,8 \times 0,8390} = 4,24$$

Média 4,18 $m\mu c$.

Determinação n.º 35

(Gases espontâneos)

Gases colhidos na nascente no dia 21 de Maio de 1936 às 17 h.
50 m. Pressão = 759,7 mm., temperatura da água = 19°.

Deslocamento normal do fio: 1 divisão.

Comêço da 1.ª medida: dia 22 de Maio às 15 h. 22 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.ª 3 min. 7,5 div.

2.ª 3 » 9,4 »

Capacidade a 18°, do frasco onde foram recolhidos os gases:
107,8 c. c.

Tempo de destruição da emanção: 21 h. 32 m. Coeficiente de
destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8502$.

Valor de uma divisão da escala: 1.ª 3 m. — 0,165, 2.ª 3 m.
— 0,132 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = 0,937$, $f' = 0,923$.

Quantidade de emanção em 1.000 c. c. de gases a 19° e 760 mm:

$$1.ª 3 m. \quad \frac{1000 \times 760 \times 7,5 \times 0,165 \times 0,937}{107,8 \times 759,7 \times 0,8502} = 12,6$$

$$2.ª 3 m. \quad \frac{1000 \times 760 \times 9,4 \times 0,132 \times 0,923}{107,8 \times 759,7 \times 0,8502} = 12,5$$

Média 12,6 $m\mu c$.

Quantidade de emanção em 1.000 c. c. de gases secos, a 0°
e 760 mm.:

$$1.ª 3 m. \quad \frac{1000 \times 760 \times (273 + 19) \times 7,5 \times 0,165 \times 0,937}{107,8 \times (759,7 - 16,46) \times 273 \times 0,8502} = 13,8$$

$$2.ª 3 m. \quad \frac{1000 \times 760 \times (273 + 19) \times 9,4 \times 0,132 \times 0,923}{107,8 \times (759,7 - 16,46) \times 273 \times 0,8502} = 13,7$$

Média 13,8 $m\mu c$.

ÁGUA DE MIDÕES (Sazes)

Determinação n.º 36

Água colhida na nascente no dia 2 de Junho de 1936 às 18 h. 21 m. Esta nascente encontra-se perto de Sazes, em Midões, ao fundo desta povoação, em terrenos schistosos do silúrico.

Método de eliminação da emanção: agitações sucessivas com ar renovado de cada vez e corrente de ar.

Deslocamento normal do fio: em 3 m. — 1 div.; em 15 m. — 1,4 div.

Comêço da 1.^a medida: dia 3 de Junho às 12 h. 38 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.^{os} 3 min. 0,3 div.

2.^{os} 3 » 0,4 »

em 15 m. (a seguir) 2,4 »

Pêso da água: 158 gr.

Tempo de destruição da emanção: 18 h. 17 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8713$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{os} 3 min. — 0,165, 2.^{os} 3 min. — 0,132 *m μ c.*

Laboratório: pressão = 759 mm, temperatura = 16°.

Comparando esta determinação com a determinação n.º 21, conclui-se que a quantidade de emanção em 1.000 gr. de água é:

$$\frac{1000 \times 2,4 \times 4,03 \times 0,0371}{6,8 \times 158 \times 0,8713} = 0,383 \text{ m}\mu\text{c.}$$

Determinação n.º 37

(Gases espontâneos)

Gases colhidos na nascente no dia 2 de Junho de 1936 às 18 h. 21 m. Pressão = 745 mm., temperatura da água = 19°. Há desenvolvimento grande de gases espontâneos.

Deslocamento normal do fio: em 3 m. — 1 div.; em 15 m. — 1,5 div.

Comêço da 1.^a medida: dia 3 de Junho às 17 h.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1. ^{os} 3 min.	0,7 div.
2. ^{os} 3 »	0,8 »
em 15 m. (a seguir)	4,2 »

Capacidade, a 19°, do frasco onde foram recolhidos os gases: 101,6 c. c.

Tempo de destruição da emanação: 22 h. 39 m. Coeficiente de destruição da emanação: $e^{-\lambda t} = 0,8427$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{os} 3 m. — 0,165, 2.^{os} 3 m. — 0,132 $m\mu c$.

Laboratório: pressão = 759 mm., temperatura = 16°.

Comparando esta determinação com a determinação n.º 21, conclui-se que a quantidade de emanação em 1.000 c. c. de gases espontâneos, a 19° e 760 mm., é:

$$\frac{1000 \times 4,2 \times 4,03 \times 0,0371 \times 760}{6,8 \times 101,6 \times 0,8427 \times 745} = 1,10 \text{ } m\mu c.$$

Quantidade de emanação em 1.000 c. c. de gases secos, a 0° e 760 mm.:

$$\frac{1000 \times 4,2 \times 4,03 \times 0,0371 \times 760 \times (273 + 19)}{6,8 \times 101,6 \times 0,8427 \times (745 - 16,46) \times 273} = 1,20 \text{ } m\mu c.$$

ÁGUA DA AMIEIRA

Determinação n.º 38

Água colhida na nascente no dia 4 de Junho de 1936 às 14 h. 41 m. (*Alfredo Luis Lopes — Águas minero-medicinaes de Portugal*, pág. 129).

Método de eliminação da emanação: agitações sucessivas com ar renovado de cada vez.

Deslocamento normal do fio: em 3 m. — 1 div., em 15 m. — 1,7 div.

Comêço da 1.^a medida: dia 5 de Junho às 11 h. 57 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1. ^{os} 3 min	1,5 div.
2. ^{os} 3 >	1,7 >
em 15 m. (a seguir)	9,6 >

Pêso da água: 629 gr.

Tempo de destruição da emanção: 21 h. 16 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8518$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{os} 3 m. — 0,165, 2.^{os} 3 m. — 0,132 $m\mu c$.

Laboratório: pressão = 760,2 mm., temperatura = 16°.

Comparando esta determinação com a determinação n.º 21, conclui-se que a quantidade de emanção em 1.000 gr. de água é:

$$\frac{1000 \times 9,6 \times 4,03 \times 0,0371}{6,8 \times 0,8518 \times 629} = 0,394 \text{ } m\mu c.$$

Determinação n.º 39

Água colhida na nascente no dia 4 de Junho às 14 h. 38 m.

Método de eliminação da emanção: agitações sucessivas com ar renovado de cada vez.

Deslocamento normal do fio: em 3 m. — 1 div., em 15 m. — 1,8 div.

Comêço da 1.^a medida: dia 5 de Junho às 15 h. 22 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1. ^{os} 3 min.	1,7 div.
2. ^{os} 3 >	1,9 >
em 15 m. (a seguir)	10 >

Pêso da água: 674 gr.

Tempo de destruição da emanção: 1 d. 44 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8295$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{os} 3 m. — 0,165, 2.^{os} 3 m. — 0,132 $m\mu c$.

Laboratório: pressão = 760 mm., temperatura = 16°.

Comparando esta determinação com a determinação n.º 21, conclui-se que a quantidade de emanção em 1.000 gr. de água é:

$$\frac{1000 \times 10 \times 4,03 \times 0,0371}{6,8 \times 0,8295 \times 674} = 0,393 \text{ } \mu\text{c.}$$

Determinação n.º 40

Rádio

Introduzimos num borbulhador cêrca de 650 gr. de água colhida na nascente no dia 19 de Maio de 1936, fizemos passar durante bastante tempo uma corrente de ar, e fechámos à lâmpada. Passados 34 dias, ligámos o borbulhador ao emanómetro, e, pelo método das agitações sucessivas, verificámos que não havia deslocamento anormal do fio.

Pelas razões apontadas, julgamos poder afirmar que, se há rádio em solução ou suspensão, a ordem de grandeza da sua concentração não é superior a 10^{-11} gr. por litro.

ÁGUA DO BICANHO

Determinação n.º 41

Água colhida na nascente no dia 4 de Junho de 1936 às 15 h. 27 m. (*Alfredo Luis Lopes — Águas minero-medicinais de Portugal*, pág. 371).

Método de eliminação da emanção: agitações sucessivas com ar renovado de cada vez.

Deslocamento normal do fio: em 3 m. — 1 div., em 15 m. — 2,1 div.

Comêço da 1.ª medida: dia 5 de Junho às 17 h. 20 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.ª 3 min.	1,9 div.
2.ª 3 »	2,3 »
em 15 m. (a seguir)	11,7 »

Pêso da água: 678 gr.

Tempo de destruição da emanção: 1 d. 1 h. 53 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8228$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{as} 3 m. — 0,165, 2.^{as} 3 m. — 0,132 *m μ c.*

Laboratório: pressão = 760 mm., temperatura = 16°.

Comparando esta determinação com a determinação n.º 21, conclui-se que a quantidade de emanção em 1.000 gr. de água é:

$$\frac{1000 \times 11,7 \times 4,03 \times 0,0371}{6,8 \times 0,8228 \times 678} = 0,461 \text{ m}\mu\text{c.}$$

ÁGUA DA AZENHA

Determinação n.º 42

Água colhida na nascente no dia 4 de Junho de 1936 às 16 h. 5 m. (*Alfredo Luis Lopes — Águas minero-medicinais de Portugal*, pág. 371).

Método de eliminação da emanção: agitações sucessivas com ar renovado de cada vez.

Deslocamento normal do fio: em 3 m. — 1 div., em 15 m. — 1,9 div.

Comêço da 1.^a medida: dia 5 de Junho às 19 h. 42 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1. ^{as} 3 min.	1,2 div.
2. ^{as} 3 »	1,5 »
em 15 m. (a seguir)	8,2 »

Pêso da água: 686 gr.

Tempo de destruição da emanção: 1 d. 3 h. 37 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8120$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{as} 3 min. — 0,165, 2.^{as} 3 min. — 0,132 *m μ c.*

Laboratório: pressão = 760 mm., temperatura = 16°.

Comparando esta determinação com a determinação n.º 21, concluímos que a quantidade de emanção em 1.000 gr. de água é:

$$\frac{1000 \times 8,2 \times 4,03 \times 0,0371}{6,8 \times 0,8120 \times 686} = 0,324 \text{ m}\mu\text{c.}$$

ÁGUA DE FAÍL

Determinação n.º 43

Água colhida no dia 9 de Julho de 1936 às 17 h. 25 m. A água de Faíl encontra-se perto da estrada que vai de Tondela a Vizeu, perto e ao sul de Faíl. A água foi colhida na entrada duma mina que conduz à nascente.

Método de eliminação da emanção: agitações sucessivas com ar renovado de cada vez.

Deslocamento normal do fio: 1,1 divisões.

Comêço da 1.ª medida: dia 10 de Julho às 15 h. 55 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.ª 3 min.	21,7 div.
2.ª 3 »	26,9 »

Pêso da água: 344,5 gr.

Tempo de destruição da emanção: 22 h. 30 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8438$.

Valor de uma divisão da escala: 1.ª 3 m. — 0,165, 2.ª 3 m. — 0,132 *m μ c*.

Factores de correcção: $f = 0,995$, $f' = 0,997$.

Laboratório: pressão = 759,4 mm., temperatura = 20,5°.

Quantidade de emanção em 1.000 gr.:

$$\begin{aligned} 1.ª 3 \text{ m.} & \quad \frac{1000 \times 21,7 \times 0,165 \times 0,995}{344,5 \times 0,8438} = 12,26 \\ 2.ª 3 \text{ m.} & \quad \frac{1000 \times 26,9 \times 0,132 \times 0,997}{344,5 \times 0,8438} = 12,18 \end{aligned}$$

Média 12,2 *m μ c*.

Na nascente, onde não pudemos chegar, a concentração da emanção deve ser maior.

ÁGUA DE SANGEMIL

Determinação n.º 44

Água colhida na nascente no dia 9 de Julho de 1936 às 15 h. 25 m. (*Alfredo Luis Lopes — Águas minero-medicinais de Portugal*, pág. 357).

Método de eliminação da emanção: agitações sucessivas com ar renovado de cada vez.

Deslocamento normal do fio: 1,3 divisões.

Comêço da 1.^a medida: dia 10 de Julho às 18 h. 16 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.^{os} 3 min. 79,7 div.

2.^{os} 3 » 90,5 »

Pêso da água: 337,4 gr.

Tempo de destruição da emanção: 1 d. 2 h. 51 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,8166$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{os} 3 m. — 0,165, 2.^{os} 3 m. — 0,132 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = ?$, $f' = ?$.

Laboratório: pressão = 759,4 mm., temperatura = 20,5°

Não é possível determinar a concentração da emanção por não termos determinado os factores de correcção para tão grandes deslocamentos do fio.

Determinação n.º 45

Água colhida na nascente no dia 9 de Julho de 1936 às 15 h. 30 m.

Método de eliminação da emanção: agitações sucessivas com ar renovado de cada vez.

Deslocamento normal do fio: 1 divisão.

Comêço da 1.^a medida: dia 14 de Julho às 11 h. 15 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.^{os} 3 min. 53 div.

2.^{os} 3 » 65 »

Pêso da água: 363 gr.

Tempo de destruição da emanção: 4 d. 19 h. 45 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,4173$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{os} 3 m. — 0,165, 2.^{os} 3 m. — 0,132 $m\mu c$.

Factores de correcção: $f = 1,090$, $f' = 1,117$.

Laboratório: pressão = 759,2 mm., temperatura = 21°.

Quantidade de emanação em 1.000 gr.:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 53 \times 0,165 \times 1,090}{363 \times 0,4173} = 62,93$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ m.} \quad \frac{1000 \times 65 \times 0,132 \times 1,117}{363 \times 0,4173} = 63,27$$

Média 63,1 *mμc.*

Esta determinação mostra que, na determinação anterior, os factores de correcção devem ser muito maiores do que aqueles que por extrapolação se podem deduzir das curvas construídas. Estas linhas, para grandes deslocamentos, devem encurvar-se rapidamente, afastando-se do eixo das abscissas.

Determinação n.º 46

(Gases espontâneos)

Gases colhidos na nascente, no lado do Poente, no dia 9 de Julho de 1936 às 16 h. 4 m. Pressão = 759,8 mm.; temperatura da água = 51°.

Deslocamento normal do fio: 1 divisão.

Comêço da 1.ª medida: dia 18 de Julho às 11 h. 27 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.^{os} 3 min. 55,1 div.

2.^{os} 3 » 67,5 »

Capacidade, a 21°, do frasco onde foram recolhidos os gases: 106,4 c. c.

Tempo de destruição da emanação: 8 d. 19 h. 23 m. Coeficiente de destruição da emanação: $e^{-\lambda t} = 0,2026$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{as} 3 m. — 0,165, 2.^{as} 3 m. — 0,132 *mμc.*

Factores de correcção: $f = 1,098$, $f' = 1,127$.

Laboratório: pressão = 759,2 mm., temperatura = 21,5°.

Quantidade de emanção em 1.000 c. c. de gases a 51° e 760 mm.:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ m. } \frac{1000 \times 760 \times 55,1 \times 0,165 \times 1,098}{106,4 \times 759,8 \times 0,2026} = 463,1$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ m. } \frac{1000 \times 760 \times 67,5 \times 0,132 \times 1,127}{106,4 \times 759,8 \times 0,2026} = 465,8$$

Média 464 *mμc.*

Quantidade de emanção em 1000 c. c. de gases sêcos, a 0° e 760 mm.:

$$1.^{\text{os}} 3 \text{ m. } \frac{1000 \times 760 \times (273 + 51) \times 55,1 \times 0,165 \times 1,098}{106,4 \times (759,8 - 96,99) \times 273 \times 0,2026} = 630$$

$$2.^{\text{os}} 3 \text{ m. } \frac{1000 \times 760 \times (273 + 51) \times 67,5 \times 0,132 \times 0,127}{106,4 \times (759,8 - 96,99) \times 273 \times 0,2026} = 633,8$$

Média 632 *mμc.*

Determinação n.º 47

(Gases espontâneos)

Gases colhidos na nascente, no lado do Nascente, no dia 9 de Julho de 1936 às 15 h. 46 m. Pressão = 759,8 mm.; temperatura da água 51°.

Deslocamento normal do fio: 1 divisão.

Comêço da 1.^a medida: dia 20 de Julho às 11 h. 38 m.

Deslocamento do fio menos o deslocamento normal:

1.^{os} 3 min. 44 div.

2.^{os} 3 » 54,5 »

Capacidade, a 22°, do frasco onde foram recolhidos os gases: 107,7 c. c.

Tempo de destruição da emanção: 10 d. 19 h. 52 m. Coeficiente de destruição da emanção: $e^{-\lambda t} = 0,1406$.

Valor de uma divisão da escala: 1.^{es} 3 m. — 0,165, 2.^{os} 3 m. — 0,132 *mμc.*

Factores de correcção: $f = 1,050$, $f' = 1,075$.

Laboratório: pressão = 757,1 mm., temperatura = 20,8°.

Quantidade de emanação em 1.000 c. c. de gases a 51° e 760 mm.:

$$1.^{\text{a}} \text{ 3 m. } \frac{1000 \times 760 \times 44 \times 0,165 \times 1,050}{107,7 \times 759,8 \times 0,1406} = 503,6$$

$$2.^{\text{a}} \text{ 3 m. } \frac{1000 \times 760 \times 54,5 \times 0,132 \times 1,075}{107,7 \times 759,8 \times 0,1406} = 510,9$$

Média 507 μc .

Quantidade de emanação em 1.000 c. c. de gases secos, a 0° e 760 mm.:

$$1.^{\text{a}} \text{ 3 m. } \frac{1000 \times 760 \times (273 + 51) \times 44 \times 0,165 \times 1,050}{107,7 \times (759,8 - 96,99) \times 273 \times 0,1406} = 685,1$$

$$2.^{\text{a}} \text{ 3 m. } \frac{1000 \times 760 \times (273 + 51) \times 54,5 \times 0,132 \times 1,075}{107,7 \times (759,8 - 96,99) \times 273 \times 0,1406} = 695,1$$

Média 690 μc .

As médias dos resultados obtidos, nesta determinação e na anterior, são as seguintes: em 1000 c. c. de gases a 51° e 760 mm. há 486 μc , e a 0° e 760 mm. (gases secos) há 661 μc .

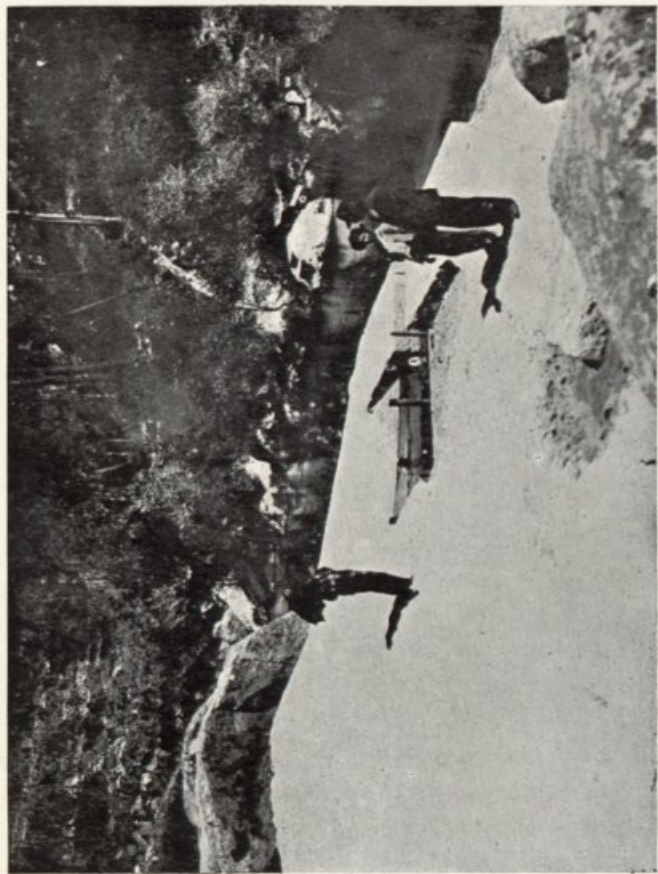
A nascente de Sangemil, muito próxima do Rio Dão, como mostra a fotografia que apresentamos, é, pela sua temperatura, pela grande concentração da emanação que existe na água, e pela excepcional riqueza de emanação nos gases espontâneos, que são abundantes, uma das mais interessantes do nosso País.

O rádio nas águas minerais portuguesas. Para bem avaliarmos a importância dum valor da concentração do rádio numa água mineral, devemos ter presente o seguinte.

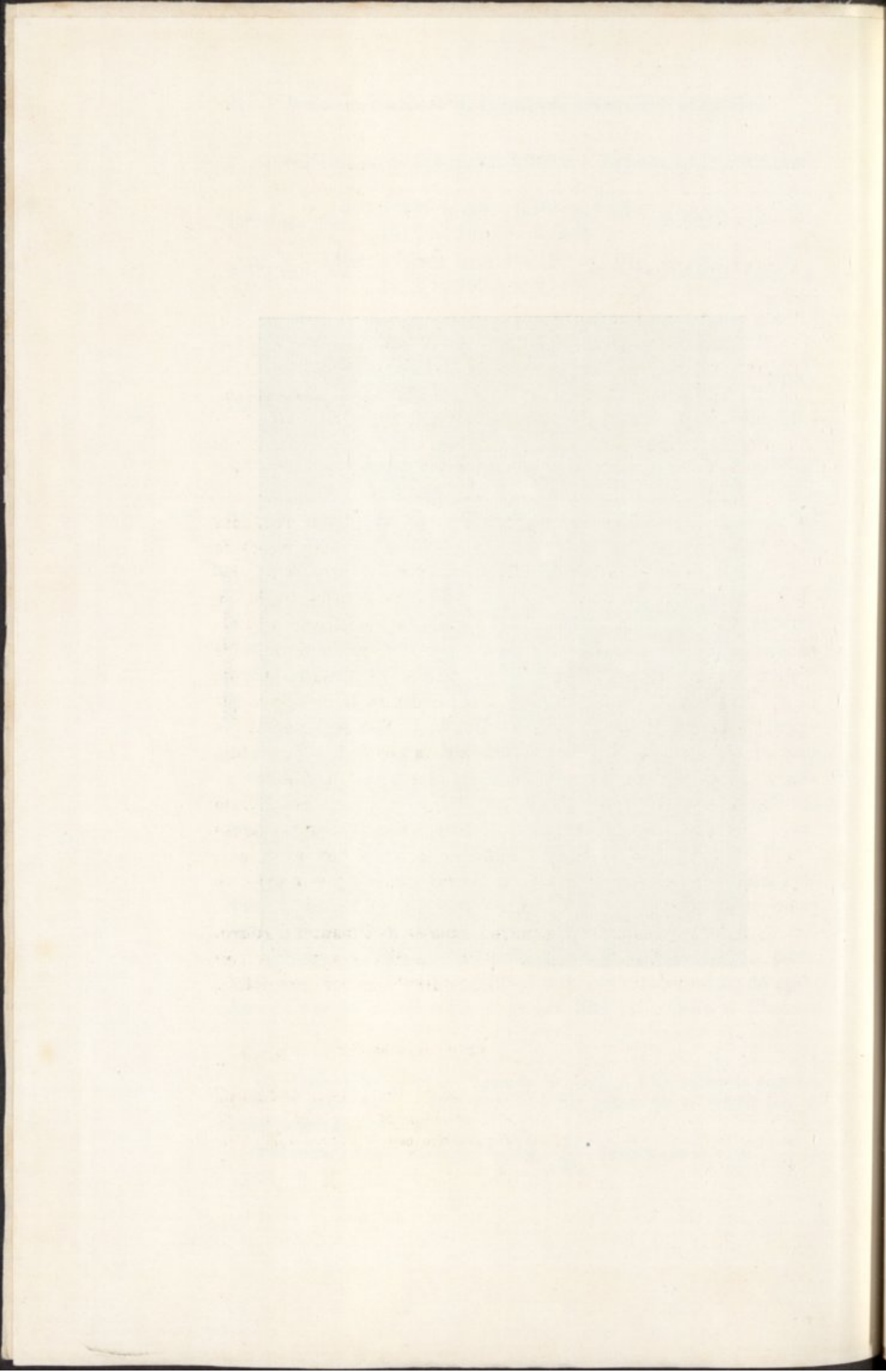
O rádio encontra-se largamente disseminado por toda a parte. As águas do mar tem concentrações de rádio cuja ordem de grandeza ⁽¹⁾ vai de 10^{-12} a 10^{-10} gr. por litro (*M. Geslin et Chahna-*

⁽¹⁾ Dizemos que $m \times 10^{-n}$, sendo $10 \geq m \geq 1$, é da ordem de grandeza de 10^{-n} quando fôr $m < 3,16$ ($3,16 = \sqrt{10}$); quando fôr $m > 3,16$, será da ordem de grandeza de $10^{-(n-1)}$.

Por outras palavras, sendo $p_{Ra} = \log \frac{1}{[Ra]}$, dizemos que $m \times 10^{-n}$ é da



Nascente de Sangemil



zaroff, loc. cit.; J. W. Mellor. *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, vol. iv, pág. 68; St. Meyer u. E. Schweidler-Radioaktivität, pág. 566).

A água dos rios e as de uso corrente contem também rádio. A ordem de grandeza da quantidade de rádio existente pode atingir 10^{-12} e 10^{-11} gr. por litro (*Geslin et Chahnazaroff, loc. cit.; Madame Curie — Radioactivité*, 1935, pág. 490).

Muitas águas minerais teem uma concentração de rádio da ordem de grandeza da dos rios e das águas de uso corrente. Algumas, porém, teem concentração de rádio muito maior. Os alemães consideram a água das Termas de Heidelberg, com $17,92 \times 10^{-10}$ gr. de rádio por litro, como a água mais radioactiva de todo o mundo (*Carl Genser — Radioaktive Heilquellen in Deutschland — Z. dtsh. geol. Ges.* — 85-482-95 — 1933). Madame Curie (*Radioactivité*, 1935, pág. 491) apresenta uma lista de águas minerais, escolhidas entre as de todo o mundo, na qual vemos que as concentrações de rádio vão de 0,5 a $14,8 \times 10^{-10}$ gr. de rádio por litro. É interessante notar que nenhuma relação existe entre a concentração do rádio e a da emanção; a água das Termas de Heidelberg tem uma concentração de emanção de 1,8 *m μ c* por 1000 gr. de água; é de notar, porém, que estas águas, bem como as de Kreuznach, com 11×10^{-10} gr. de rádio por litro, teem concentração de sulfato-ião, pode dizer-se, nula (*Carl Genser — loc. cit.*). Vemos, portanto, que nas águas minerais a ordem de grandeza da concentração do rádio pode atingir 10^{-9} gr. de rádio por litro, mas muito raramente.

Entre nós tem-se exagerado muito tudo o que diz respeito ao rádio das nossas águas. Por um lado, atribuem-se a algumas águas valores exorbitantes da concentração do rádio, e, por outro lado, considera-se atributo importante de outras águas concentrações de rádio que se encontram nas águas dos rios e nas de uso corrente.

Assim, por exemplo, C. Lepierre (*Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie*, t. III, n.º 4, 1925) atribuí à água da Urgeirica a concentração de rádio de $21,5 \times 10^{-8}$ gr. por litro, isto é,

ordem de grandeza de 10^{-n} quando p_{Ra} estiver compreendido entre $n - 0,5$ e $n + 0,5$ ($0,5 = \log \sqrt{10}$).

Assim, por exemplo, $0,087 \times 10^{-10} = 8,7 \times 10^{-12}$ é da ordem de grandeza de 10^{-11} visto que $8,7 > 3,16$; $21,5 \times 10^{-8} = 2,15 \times 10^{-7}$ é da ordem de grandeza 10^{-7} visto que $2,15 < 3,16$. No primeiro caso é $p_{Ra} = 11,06$, e, no segundo, é $p_{Ra} = 6,67$.

uma concentração da ordem de grandeza de 10^{-7} . O valor da concentração do rádio está bem longe dêste, como mostrámos.

Às águas de Cambres vemos atribuídas concentrações que vão de $0,5 \times 10^{-9}$ a 5×10^{-9} gr. por litro (*C. Lepierre — loc. cit.; M. Muget & Dr. Wickham — Revue Générale des Sciences — 15-3-1935*). Embora não tivéssemos determinado o valor destas concentrações, temos fortes razões para supor que os valores indicados não são verdadeiros. Com efeito, supondo que, por haver infiltração de água da chuva, a concentração do rádio nas nascentes de Cambres ficava reduzida a metade do menor valor indicado, supondo que partimos de 500 c. c. de água, estabelecido o equilíbrio radioactivo, evidentemente depois de expulsa ou destruída a emanação que havia na ocasião da colheita, passariam para a câmara de ionização 0,125 *m μ c* de emanação, que, durante 21 minutos, produziriam um deslocamento do fio do electrómetro de 6 divisões aproximadamente. As determinações 26, 29 e 32, mostram-nos que o deslocamento é nulo; os valores determinados da quantidade de emanação, na ocasião da colheita das águas, não havendo infiltração de água da chuva, mostram o efeito da infiltração. A ordem de grandeza da concentração do rádio nas águas de Cambres não deve ser superior a 10^{-11} gr. por litro.

O Prof. Dr. Constanzo (*Análise radioactiva das águas termais da Amieira — 1909*) diz que — «a água da Amieira não perde a sua actividade com o transporte e com o tempo». As suas medidas levaram-no à conclusão de que «a ordem de grandeza do rádio contido num metro cúbico de água é cerca de 193,5 bilionesimos de grama». O Prof. Constanzo achou, portanto, que a concentração do rádio é de $1,93 \times 10^{-10}$ gr. por litro. Como vimos, a água da Amieira tem uma fraca concentração de emanação, 0,39 *m μ c* por quilograma de água, a sua actividade diminui com o tempo, e, se tem rádio em solução ou suspensão, a sua concentração não deve ser superior a 10^{-11} gr. por quilograma de água. Se, como o Prof. Constanzo também diz, julgamos nós por erro tipográfico, a concentração do rádio é $1,935 \times 10^{-13}$ gr. por litro, então trata-se duma concentração que, com frequência, se encontra nas águas de uso comum, e é incompreensível que, pelo método que seguiu, tenha sido possível determinar tão pequena concentração.

Considerações sôbre os resultados obtidos. Os resultados que obtivemos estão resumidos no Quadro IV.

QUADRO IV

Concentração da emanção do rádio em águas minerais

Determinações	Águas minerais	Valor de 1 divisão de escala em <i>m μ c</i>		Deslocamento do fio (divisões da escala)		Quantid. de água de que se partiu (gr.) ou de gases (c. c.)	$-\lambda t$ <i>e</i>	Factores de correcção		Quantidade de emanção em 1000 gr. de água, ou 1000 c. c. de gases.				
		1.º 3 m.	2.º 3 m.	1.º 3 m.	2.º 3 m.			<i>m μ c</i>		Média				
								1.º 3 m.	2.º 3 m.	<i>m μ c</i>	Unidades Mache (M. E.)	Emanes		
1	Água de Luso	0,196	0,159	20,5	25,4	137,5	0,9840	1	1	29,8	29,8			
2	" " "	"	"	19,9	24,4	160,2	0,8250	1	1	29,5	29,3			
3	" " "	0,162	0,130	9,6	11,9	51,7	0,9858	0,945	0,935	28,8	28,4			
4	" " "	"	"	9,5	11,7	59,7	0,8304	0,945	0,935	29,3	28,7	29,2	80,2	292
5	Idem. Gases espontâneos	0,196	0,159	42,9	50,9	111,3 c. c.	0,8181	1,145	1,180	{ 107,7 122,7	{ 106,8 121,8			
6	" " "	"	"	48,6	57,1	109,3 c. c.	0,9745	1,187	1,230	{ 108 123,2	{ 106,8 121,7			
7	" " "	0,162	0,130	50,4	60,7	107,7 c. c.	0,8201	1,080	1,100	{ 102 116,3	{ 100,3 114,4	{ 105 120	288,4	1.050 (1)
8	Água de S. João (Luso)	0,196	0,159	10	12,5	179,5	0,9485	0,950	0,940	11	11			
9	" " " " "	"	"	9	11,5	166,35	0,9390	0,945	0,935	10,7	10,9			
10	" " " " "	0,162	0,130	15,2	19,2	311,5	0,6887	0,970	0,970	11,1	11,3	11	30,2	110
11	Idem. Gases espontâneos	0,196	0,159	18	22,4	111 c. c.	0,7984	0,990	0,995	{ 40,1 44,1	{ 40,7 44,7	{ 40,4 44,4	110,9	404 (1)
12	Felgueira (Bica)	"	"	19,5	24,5	139,9	0,9513	1	1	28,7	29,3			
13	" "	"	"	20,6	25,2	148,35	0,9439	1	1	28,8	28,6	28,9	79,4	289
14	" (Bomba)	"	"	13,9	17	155,6	0,8264	0,972	0,975	20,6	20,5	20,5	56,3	205
15	Água de Cavaca	0,162	0,130	5,7	7,1	138,4	0,8300	0,930	0,915	7,47	7,35	7,41	20,3	74,1
16	Idem. Gases espontâneos	"	"	19,5	24,1	108 c. c.	0,8294	0,985	0,990	{ 37 42,9	{ 36,9 42,8	{ 37 42,9	101,6	370 (1)
17	Urgeiriça I	0,196	0,159	4,4	5,4	56,9	0,8053	0,915	0,890	17,2	16,7	16,9	46,4	169
19	Urgeiriça II	0,165	0,132	43	52,6	150,7	0,2755	1,045	1,065	178,6	178,1			
20	"	"	"	35,2	43	141,4	0,2324	1,020	1,030	180,3	177,9	179	491,7	1.790
24	Cambres (Mata)	0,162	0,130	2	2,4	126,2	0,8094	0,915	0,895	2,9	2,7	2,8	7,7	28
27	" (Gruta)	"	"	15,2	18,9	161,5	0,8084	0,970	0,970	18,3	18,3	18,3	50,3	183
33	Penacova (Nasc. do Norte)	0,165	0,132	4,3	5,5	134,7	0,8311	0,925	0,907	5,87	5,88	5,88	16,1	58,8
34	" (Nasc. do Centro)	"	"	2,9	3,8	159,8	0,8390	0,920	0,900	4,13	4,24	4,18	11,4	41,8
35	Idem. Gases espontâneos	"	"	7,5	9,4	107,8 c. c.	0,8502	0,937	0,923	{ 12,6 13,8	{ 12,5 13,7	{ 12,6 13,8	34,6	126 (1)
36	Midões (Sazes)	"	"	0,3	0,4	158	0,8713	—	—	—	—	0,38	1,04	3,8 (3)
37	Idem. Gases espontâneos	"	"	0,7	0,8	101,6	0,8427	—	—	—	—	{ 1,10 1,20	3,02	11 (1) (3)
38	Amieira	"	"	1,5	1,7	629	0,8518	—	—	—	—	0,39	1,07	3,9 (3)
39	"	"	"	1,7	1,9	674	0,8295	—	—	—	—	0,39	1,07	3,9 (3)
41	Bicanho	"	"	1,9	2,3	678	0,8228	—	—	—	—	0,46	1,26	4,6 (3)
42	Azenha	"	"	1,2	1,5	686	0,8120	—	—	—	—	0,32	0,88	3,2 (3)
43	Fail	"	"	21,7	26,9	344,5	0,8438	0,995	0,997	12,3	12,2	12,2	33,5	122
45	Sangemil	"	"	53	65	363	0,4173	1,090	1,117	62,9	63,3	63,1	173,3	631
46	Idem. Gases espontâneos	"	"	55,1	67,5	106,4 c. c.	0,2026	1,098	1,127	{ 463 630	{ 466 634			
47	" " "	"	"	44	54,5	107,7 c. c.	0,1406	1,050	1,075	{ 504 685	{ 511 695	486	1.335	4.860 (1)
												661	1.816	6.610 (2)

1) Temperatura da água e 760 mm. 2) Gases secos, a 0° e 760 mm. 3) Foi medido o deslocamento do fio durante 15 m. e comparado o resultado com o da Determinação n.º 21.

Compendio de...

Código de identificación	Nombre del producto	Descripción	Cantidad	Valor	Unidad
001
002
003
004
005
006
007
008
009
010
011
012
013
014
015
016
017
018
019
020
021
022
023
024
025
026
027
028
029
030
031
032
033
034
035
036
037
038
039
040
041
042
043
044
045
046
047
048
049
050

Comparando, em cada água, os resultados obtidos nos 1.^{os} 3 m. com os obtidos nos 2.^{os} 3 m., verificamos que os afastamentos dos dois valores, em relação à sua média, é geralmente menor do que 1 0/0; sômente num pequeno número de casos excede, mas muito pouco, êste valor. Os maiores afastamentos correspondem a determinações em que os deslocamentos observados do fio do electrómetro foram muito pequenos (determinações n.^{os} 17, 24 e 34); nestes casos, o êrro cometido na avaliação do deslocamento pode ser fracção importante dêste, e os factores de correcção são menos rigorosamente determinados. Quando os deslocamentos são pequenos, obteem-se resultados mais exactos medindo o deslocamento do fio durante um intervalo maior e comparando a determinação feita com outra em que os deslocamentos sejam pouco diferentes dos da primeira, feita com uma solução padrão; foi êste o método que seguimos nas determinações 36, 37, 38, 39, 41 e 42.

Designemos por c_1 a concentração da emanção na água e por c_2 a concentração da emanção nos gases espontâneos, à temperatura da água e a 760 mm. Designemos por \mathcal{T} o coeficiente de repartição da emanção entre a água e os gases espontâneos, à temperatura da nascente. O Quadro V permite comparar os valores de c_1/c_2 que encontrámos com os valores de \mathcal{T} que se encontram nas tabelas.

QUADRO V

Água	Temperatura	c_1	c_2	c_1/c_2	\mathcal{T}
Luso	27°	29,2	105	0,278	0,216
S. João	20°	11	40,4	0,272	0,255
Cavaca	30°	7,41	37	0,200	0,200
Penacova	19°	4,18	12,6	0,331	0,264
Midões	19°	0,38	1,1	0,345	0,264
Sangemil	51°	63,1	435	0,130	0,139

Mostram os resultados obtidos que no caso das águas de Luso, S. João, Penacova e Middões é $c_1/c_2 > \mathcal{T}$; neste caso, não podemos afirmar que a água está sobresaturada de emanação, o que aliás pode acontecer por não haver tempo de se realizar o equilíbrio quando, no seu trajecto, mudam as condições em que a água se encontra (*Dietrich u. Kaminer — Handbuch der Balneologie, Band I, pág. 298*), visto que, na nascente, a emanação pode existir na fase gasosa, distribuída por pequenas bolhas de gases espontâneos que, na colheita da água, passam juntamente com esta para os borbulhadores. No caso da água de Cavaca, com pequeno desenvolvimento de gases espontâneos, é $c_1/c_2 = \mathcal{T}$. Na água de Sangemil é $c_1/c_2 < \mathcal{T}$; neste caso é possível que, a pequena distância da nascente, a água tenha temperatura mais elevada, e não tenha havido tempo de se estabelecer o equilíbrio.

Em futuros trabalhos tencionamos continuar com o estudo da radioactividade das águas minerais do centro do País para se poder estabelecer a relação entre a sua distribuição e a constituição geológica dos terrenos onde se encontram.

Coimbra, Julho de 1936.

EGAS F. PINTO BASTO

Professor de Química na Universidade de Coimbra

A. VIANA DE LEMOS

Assistente de Química na Universidade de Coimbra

Localidade	c_1	c_2	c_1/c_2	\mathcal{T}
Luso	0.23	0.28	0.82	0.85
S. João	0.22	0.27	0.81	0.85
Penacova	0.20	0.20	1.00	0.85
Middões	0.20	0.21	0.95	0.85
Sangemil	0.18	0.20	0.90	0.85

Cálculo Simbólico

(CONTINUAÇÃO)

CAPÍTULO IV

FORMAS SIMBÓLICAS

197. Por exemplo, a equação simbólica

$$y + \frac{q^2}{(D+2)(D-3)} e^{2\theta} y = 0$$

pode transformar-se em

$$u + \frac{q^2}{(D+2)(D+1)} e^{2\theta} u = 0$$

deixando invariável um dos factores e acrescentando 4 ao outro. A equação de transformação é

$$y = (D^2 - 1) u,$$

como é fácil de ver.

198. **Escólio.** — Esta transformação (n.º 195) e as anteriormente consideradas em os n.ºs 183, 187 e 189, não alteram o grau do numerador nem o do dominador de $R(D)$ e, consequentemente (n.º 183) não alteram a ordem da equação diferencial correspondente à forma simbólica considerada.

199. Se $R(D) = \frac{\chi(D)}{\chi(D \pm ir)} \chi_1(D)$, façamos $Q(D) = \chi_1(D)$ e virá:

$$\Pi_r \frac{R(D)}{Q(D)} = \Pi_r \frac{\chi(D)}{\chi(D \pm ir)}$$

que é um produto finito (n.ºs 193 e 194).

200. Com esta transformação, suprimiu-se o factor $\frac{\chi(D)}{\chi(D \pm ir)}$ no operador $R(D)$.

201. Escólio. — Esta transformação, suprimindo um factor em $R(D)$, pode diminuir a ordem da equação diferencial correspondente; quer dizer, a equação diferencial correspondente à forma (8) pode ser de ordem superior à da equação diferencial correspondente à forma (13) do n.º 193. Neste caso o número de constantes arbitrárias introduzidas pela integração da equação (13) é insuficiente. É preciso, portanto, aproveitar as constantes arbitrárias introduzidas pela passagem de X para U e de u para y , para obter o integral geral da proposta.

Exemplo. — A equação binómia

$$y - \frac{D^a}{(D-1)^a} \cdot \frac{1}{D} e^\theta y = 0 \quad (1)$$

transforma-se em

$$u - \frac{1}{D} e^\theta u = U \quad (2)$$

mediante as relações

$$y = \Pi_1 \frac{D^a}{(D-1)^a} u = D^a u \quad (3)$$

$$D^a U = 0. \quad (4)$$

De (4) tira-se

$$U = \pi_{a-1}(\theta),$$

sendo $\pi_{a-1}(\theta)$ um polinómio de grau $a-1$ (suposto a inteiro e positivo) de coeficientes arbitrários. Logo:

$$u = e^{e^\theta} \left[\int e^{-e^\theta} \pi'_{a-1}(\theta) d\theta + A \right]$$

sendo A outra constante arbitrária. Conseqüentemente:

$$\begin{aligned} y &= D^a e^{e^\theta} \left[\int e^{-e^\theta} \pi'_{a-1}(\theta) d\theta + A \right] \\ &= \left(x \frac{d}{dx} \right)^a e^x \left[\int e^{-x} \pi'_{a-1}(\log x) x^{-1} dx + A \right], \end{aligned}$$

expressão esta com a constantes arbitrárias, que são as pedidas pela ordem de (1) depois de simplificada.

Soluções finitas das formas simbólicas

202. Por meio desta doutrina, podem reduzir-se muitas equações binômias a certas formas que já se sabem resolver.

203. Por exemplo, a equação

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + q^2 y - \frac{6y}{x^2} = 0 \quad (14)$$

dá:

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + (q^2 x^2 - 6)y = 0;$$

ou seja:

$$D(D-1)y + (q^2 e^{2\theta} - 6)y = 0;$$

ou ainda:

$$(D^2 - D - 6)y + q^2 e^{2\theta} y = 0$$

que é a equação simbólica reduzida à forma (6) e da qual se tira

$$y + \frac{q^2}{D^2 - D - 6} e^{2\theta} y = 0 \quad (15)$$

que é a equação simbólica com a forma (7). É uma equação binômica que vamos reduzir a um tipo integrável. Como

$$D^2 - D - 6 = (D - 3)(D + 2),$$

teremos

$$R(D) = \frac{q^2}{(D + 2)(D - 3)}$$

Por meio do teorema 4.º (n.º 190) vamos reduzir esta equação a

$$u + \frac{q^2}{D(D-1)} e^{2\theta} u = 0, \quad (16)$$

para o que basta fazer

$$y = \Pi_2 \frac{D(D-1)}{(D+2)(D-3)} u \quad \text{e} \quad 0 = \Pi_2 \frac{D(D-1)}{(D+2)(D-3)} U.$$

Ora,

$$\Pi_2 \frac{D(D-1)}{(D+2)(D-3)} = \frac{D-1}{D+2}.$$

Logo:

$$\frac{D-1}{D+2} U = 0 \quad \text{e} \quad (D-1) U = 0;$$

ou seja

$$U = a e^{\theta},$$

sendo a constante arbitrária que posso supor nula, visto a equação (16) ser da mesma ordem que (15).

A equação transformada será, portanto, (16). Como o integral geral desta equação é conhecido (n.º 178,)

$$u = a \operatorname{sen} (qx + \alpha),$$

segue-se que y será dado pela equação

$$y = \frac{D-1}{D+2} u.$$

Como y está expresso em x e $D = \frac{d}{d\theta}$, teremos (n.º 127),

$$\begin{aligned} y &= \frac{D-1}{D+2} u = e^{-2\theta} \frac{D-3}{D} e^{2\theta} u \\ &= x^{-2} (1-3 D^{-1}) e^{2\theta} u \\ &= x^{-2} \left(e^{2\theta} u - 3 \int e^{2\theta} u d\theta \right) \\ &= u - 3 x^{-2} \int x u dx \\ &= u - 3 x^{-2} \left[x \int u dx - \iint u dx^2 \right]; \end{aligned}$$

ou seja:

$$y = a \left\{ \left(1 - \frac{3}{q^2 x^2} \right) \operatorname{sen} (q x + \alpha) + \frac{3}{q x} \cos (q x + \alpha) \right\}.$$

204. **Escólio.** — Mostram as relações dos n.ºs 193 e 194 que na passagem de $R(D)$ para $Q(D)$, os DD que sofrem aumento no numerador de $R(D)$ e os que sofrem diminuição no denominador, introduzem integrações na passagem de u para y . Os DD que sofrem diminuição em o numerador de $R(D)$ e aumento no denominador, geram derivações na passagem de u para y . Estas

últimas transformações são, portanto, as mais convenientes, *ceteris paribus*.

205. O exemplo do n.º 203, mostra bem a doutrina deste escólio. Para evitar a introdução de sinais de integração na passagem de u para y , pode usar-se dos teoremas dos n.ºs 183 e 195, tirando unidades por meio d'ele aos DD do denominador, ou acrescentando-as aos DD do numerador, de modo a que a passagem de $R(D)$ para $Q(D)$ se faça convenientemente.

206. Exemplo 1.º — De

$$y + \frac{q^2}{(D+2)(D-3)} e^{2\theta} y = o$$

pode passar-se para

$$u + \frac{q^2}{D(D-5)} e^{2\theta} u = o,$$

fazendo (n.º 183)

$$y = e^{-2\theta} u.$$

Passa-se agora para

$$v + \frac{q^2}{D(D-1)} e^{2\theta} v = o,$$

fazendo (n.º 190)

$$u = \Pi_2 \frac{D-1}{D-5} v = (D-1)(D-3)v.$$

Ora, como já vimos,

$$v = a \operatorname{sen}(qx + \alpha).$$

Logo:

$$\begin{aligned} v &= (D^2 - 4D + 3) a \operatorname{sen}(qx + \alpha) \\ &= a \{ (3 - q^2 x^2) \operatorname{sen}(qx + \alpha) - 3qx \cos(qx + \alpha) \} \end{aligned}$$

e

$$y = a \left\{ \left(\frac{3}{x^2} - q^2 \right) \operatorname{sen}(qx + \alpha) - \frac{3q}{x} \cos(qx + \alpha) \right\}$$

ou

$$y = b \left\{ \left(1 - \frac{3}{q^2 x^2} \right) \operatorname{sen} (qx + \alpha) + \frac{3}{qx} \cos (qx + \alpha) \right\}$$

que é a solução já achada (n.º 203).

207. Exemplo 2.º — A equação simbólica

$$y \pm \frac{q^n}{(D + a_1)(D + a_2) \dots (D + a_n)} e^{n\theta} y = X \quad (1)$$

onde a_1, a_2, \dots, a_n são números inteiros dispostos por ordem decrescente, pode reduzir-se à forma

$$u \pm \frac{q^n}{D(D-1) \dots (D-n+1)} e^{n\theta} u = U \quad (2)$$

quando forem inteiros, iguais e negativos ou nulos, os valores das fracções:

$$\frac{a_2 - a_1 + 1}{n} = \frac{a_3 - a_1 + 2}{n} = \dots = \frac{a_n - a_1 + n - 1}{n} < 0.$$

Com efeito, pondo $y = e^{-a_1\theta} v$, vem (n.º 183)

$$v \pm \frac{q^n}{D(D+a_2-a_1)(D+a_3-a_1) \dots (D+a_n-a_1)} e^{n\theta} v = e^{a_1\theta} X.$$

Para reduzir esta equação à forma (2), poderemos usar da doutrina do n.º 195 quando fôr possível determinar um inteiro i tal que

$$\begin{aligned} D + a_2 - a_1 + ni &= D - 1 \\ D + a_3 - a_1 + ni &= D - 2 \\ \dots &\dots \dots \dots \\ D + a_n - a_1 + ni &= D - n + 1; \end{aligned}$$

ou seja

$$-i = \frac{a_2 - a_1 + 1}{n} = \frac{a_3 - a_1 + 2}{n} = \dots = \frac{a_n - a_1 + n - 1}{n} < 0.$$

208. O exercício do n.º 206 é dêste tipo, como é manifesto.

209. A equação (2) dá imediatamente

$$\frac{d^n u}{dx^n} \pm q^n u = V$$

que é linear e de coeficientes constantes.

Equações polinómicas

210. Quando uma equação simbólica não fôr binómia, pode, por vezes, reduzir-se a um produto de factores binómios. Assim, uma equação do tipo

$$u + a_1 \varphi(D) e^\theta u + a_2 \varphi(D) \varphi(D-1) e^{2\theta} u + \dots + a_n \varphi(D) \varphi(D-1) \dots \varphi(D-n+1) e^{n\theta} u = X \quad (1)$$

pode escrever-se debaixo da forma

$$(1 + a_1 \rho + a_2 \rho^2 + \dots + a_n \rho^n) u = X, \quad (2)$$

sendo

$$\rho = \varphi(D) e^\theta.$$

Com efeito, desta definição de ρ , tira-se:

$$\begin{aligned} \rho^2 &= \varphi(D) e^\theta \cdot \varphi(D) e^\theta = \varphi(D) \varphi(D-1) e^{2\theta} \\ \rho^3 &= \varphi(D) e^\theta \cdot \rho^2 = \varphi(D) \varphi(D-1) \varphi(D-2) e^{3\theta} \\ &\dots \end{aligned}$$

o que justifica (2).

Se forem simples as raízes da equação em ρ ,

$$f(\rho) = 1 + a_1 \rho + a_2 \rho^2 + \dots + a_n \rho^n = 0$$

também o são as da equação

$$q^n + a_1 q^{n-1} + \dots + a_n = 0.$$

E teremos:

$$\frac{1}{f(\rho)} = \sum \frac{N_i}{1 - q_i \rho}$$

onde os q_i são as raízes da equação em q e os N_i , constantes. Logo:

$$u = \sum \frac{N_i}{1 - q_i \varphi} X$$

pelo teorema do n.º 109. Pondo

$$\frac{N_i}{1 - q_i \varphi} X = u_i,$$

vem

$$u_i - q_i \varphi u_i = N_i X$$

ou seja

$$u_i - q_i \varphi (D) e^{\theta} u_i = N_i X$$

que é uma equação binómia.

211. Outro processo de reduzir à forma binómia a equação simbólica, consiste em reduzir a duas as potências de x nos polinómios $\Pi_0(x)$, $\Pi_1(x)$... do n.º 173, por meio duma adequada mudança de variáveis na equação diferencial proposta ⁽¹⁾, quando isso fôr possível.

212. Por exemplo: Seja dada a equação

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = a - \frac{by}{(2cx - x^2)^2}. \quad (1)$$

Reduzindo esta equação à forma do n.º 173, vem:

$$(2c - x)^2 x^2 \cdot \frac{d^2 y}{dx^2} + by = a(2cx - x^2)^2 \quad (2)$$

equação esta que não gera uma equação simbólica binómia, porque em $(2c - x)^2$ há três potências de x distintas. Vamos procurar reduzi-la a outra que gere uma equação simbólica binómia: Façamos, para tanto,

$$y = (2c - x)^m u$$

⁽¹⁾ Para maior desenvolvimento do assunto ver *Boole, Differential Equations*, 1859, cap. xvii, e *Supplementary volume*, cap. xxx, art. 4.º.

sendo u a nova variável dependente e m uma constante arbitrária. Virá:

$$\frac{dy}{dx} = -m(2c-x)^{m-1}u + (2c-x)^m u'$$

e

$$\begin{aligned} \frac{d^2y}{dx^2} = & m(m-1)(2c-x)^{m-2}u - m(2c-x)^{m-1}u' \\ & - m(2c-x)^{m-1}u' + (2c-x)^m u'' \end{aligned}$$

Substituindo em (2), vem:

$$\begin{aligned} & (2c-x)^m x^2 u'' - 2m(2c-x)^{m-1} x^2 u' + \\ & + (2c-x)^{m-2} [m(m-1)x^2 + b] u = ax^2, \end{aligned}$$

e ainda:

$$(2c-x)x^2 \frac{d^2u}{dx^2} - 2mx^2 \frac{du}{dx} + \frac{m(m-1)x^2 + b}{2c-x} u = \frac{ax^2}{(2c-x)^{m-1}}$$

Determinando m pela condição de tornar inteiro o coeficiente de u , esta equação reduz-se a

$$\begin{aligned} (2c-x)x^2 \frac{d^2u}{dx^2} - 2mx^2 \frac{du}{dx} - m(m-1)(2c+x)u = \\ = \frac{ax^2}{(2c-x)^{m-1}}, \end{aligned}$$

sendo m qualquer das raízes da equação de condição

$$4c^2m(m-1) + b = 0.$$

Esta equação em u gera uma equação simbólica binómia, como é manifesto (n.º 173).

Substituindo $x^2 \frac{d^2}{dx^2}$ e $x \frac{d}{dx}$ pelas suas expressões em D e x por e^θ , vem (n.º 170)

$$\begin{aligned} (2c - e^\theta) D(D-1)u - 2me^\theta Du - m(m-1)(2c + e^\theta)u = \\ = \frac{ae^{2\theta}}{(2c - e^\theta)^{m-1}}; \end{aligned}$$

ou ainda :

$$(D - m)(D + m - 1)u - \frac{1}{2c}(D + m - 1)(D + m - 2)e^{\theta}u = \\ = \frac{a}{2c} \frac{e^{2\theta}}{(2c - e^{\theta})^{m-1}}$$

que é a equação binómia correspondente.

213. O factor $(D + m - 1)$, comum aos termos do 1.º membro desta equação, permite simplificá-la, dividindo por êle ambos os membros, o que dá

$$(D - m)u - \frac{1}{2c}(D + m - 2)e^{\theta}u = \frac{a}{2c}e^{(1-m)\theta}D^{-1} \frac{e^{(m+1)\theta}}{(2c - e^{\theta})^{m-1}},$$

atendendo a que (n.º 127)

$$(D + m - 1)^{-1} \frac{e^{2\theta}}{(2c - e^{\theta})^{m-1}} = e^{(1-m)\theta}D^{-1} \frac{e^{(m+1)\theta}}{(2c - e^{\theta})^{m-1}}$$

214. Esta equação, ainda binómia, corresponde a uma equação diferencial de 1.ª ordem que se integra directamente. Aplicando a doutrina do n.º 179 obtem-se essa equação que é

$$\frac{du}{dx} - \left(\frac{m}{x} + \frac{2m-1}{X} \right) u = ax^{-m}X^{-1} \int x^m X^{1-m} dx,$$

onde se fez $X = 2c - x$. Conseqüentemente :

$$u = ax^m X^{1-2m} \int [x^{-2m} X^{2m-2} \int x^m X^{1-m} dx] dx.$$

Notando que

$$\int [x^{-2m} X^{2m-2} \int x^m X^{1-m} dx] dx = \\ = \frac{\int X^m x^{1-2m} dx - x^{1-2m} X^{2m-1} \int x^m X^{1-m} dx}{2c(2m-1)}$$

como facilmente se verifica, podemos simplificar a expressão de u , escrevendo :

$$u = \frac{a(x^m X^{1-2m} \int X^m x^{1-2m} dx - x^{1-2m} \int x^m X^{1-m} dx)}{2c(2m-1)}.$$

215. Conseqüentemente :

$$y = \frac{a}{2c(2m-1)} \{ x^m X^{1-m} f X^m x^{1-m} dx - x^{1-m} X^m f x^m X^{1-m} dx \}.$$

216. A doutrina dos n.ºs 183 e 190, relativa a transformações das equações binómias, bem como a doutrina do n.º 210, relativa ao desdobramento de certas equações polinómicas, baseia-se apenas na propriedade de que gosam os operadores D e e^θ , demonstrada em o n.º 121, e que é expressa pela relação

$$f(D) e^{m\theta} u = e^{m\theta} f(D+m) u.$$

Se os operadores π e ρ gosarem desta mesma propriedade (e forem bem definidos, aditivos e permutáveis com os números), isto é, se

$$f(\pi) \rho^m u = \rho^m f(\pi+m) u$$

as relações dos n.ºs 183, 190 e 210, supracitadas, mantem-se verdadeiras quando se substituem respectivamente D e e^θ por π e ρ , como é evidente. Esta mudança de operadores permite por vezes reduzir à forma binómia em π e ρ , equações simbólicas que não são binómicas.

217. Exemplo: Transformar numa equação binómia, a equação trinómia

$$(D^2 + aD + b)y + (cD + e)e^\theta y + fe^{2\theta} y = 0$$

Para tanto, consideremos os dois novos operadores π e ρ , definidos pelas relações

$$\pi = D - me^\theta \quad \text{e} \quad \rho = e^\theta,$$

sendo m uma constante arbitrária que depois determinaremos. Destas definições resulta que

$$D = \pi + m\rho$$

e

$$\pi\rho = \rho(\pi + 1)$$

e, conseqüentemente,

$$f(\pi)\rho^m u = \rho^m f(\pi + m) u.$$

A uma equação em π e ρ podemos, pois, aplicar a doutrina dos n.ºs 183, 190 e 210.

Mas,

$$\begin{aligned} D^2 &= (\pi + m\rho)(\pi + m\rho) \\ &= \pi^2 + (2\pi - 1)m\rho + m^2\rho^2 \end{aligned}$$

e, conseqüentemente, substituindo D e D^2 pelas suas expressões em π e ρ , na equação proposta, vem:

$$\begin{aligned} \{\pi^2 + a\pi + b + (2\pi - 1 + a)m\rho + m^2\rho^2\} u + \\ + (c\pi + e + cm\rho) u + f\rho^2 u = 0. \end{aligned}$$

Ordenando segundo as potencias de ρ e dividindo por u , vem:

$$\begin{aligned} \pi^2 + a\pi + b + \{2m + c\}\pi + m(a - 1) + e\}\rho + \\ + (m^2 + cm + f)\rho^2 = 0. \end{aligned}$$

Determinando m pela condição de ser

$$m^2 + cm + f = 0,$$

esta equação torna-se binómia.

218. No caso das equações em m ,

$$2m + c = 0 \quad \text{e} \quad m(a - 1) + e = 0,$$

serem compatíveis, ainda se pode tornar binómia esta última equação, determinando m por qualquer delas.

219. Escólio. — Se nos coeficientes da equação proposta, entrassem potências de D superiores à segunda, conviria usar da fórmula 5 do n.º 140, para obter a equação transformada.

Solução das equações simbólicas por séries

220. Forma binómia. — A equação binómia

$$P_o(D)y - P_r(D)e^{r\theta}y = X$$

dá-nos

$$y - R(D)e^{r\theta}y = P_o^{-1}(D)X = U.$$

Resolvendo em ordem a y , vem:

$$\begin{aligned} y &= \frac{1}{1 - R(D)e^{r\theta}} \cdot U \\ &= \frac{1}{1 - \rho} U \end{aligned}$$

fazendo

$$\rho = R(D)e^{r\theta}.$$

Conseqüentemente:

$$y = (1 + \rho + \rho^2 + \dots + \rho^n + \dots) U.$$

Ora, sendo U o integral geral da equação linear de coeficientes constantes

$$P_o(D)U = X,$$

será de forma

$$U = A_1 U_1 + A_2 U_2 + \dots + A_n U_n$$

sendo os AA constantes arbitrárias e os UU função de θ . Logo:

$$y = \sum_{i=1}^n A_i (1 + \rho + \rho^2 + \dots) U_i$$

sendo n o grau de $P_o(D)$. Mas,

$$\begin{aligned} \rho^n &= [R(D)e^{r\theta}] \cdot [R(D)e^{r\theta}] \dots [R(D)e^{r\theta}] \\ &= e^{nr\theta} R(D+nr) \cdot R[D+(n-1)r] \dots R(D+r). \end{aligned}$$

Logo:

$$y = \sum_{i=1}^n A_i [1 + e^{r\theta} R(D+r) + e^{2r\theta} R(D+2r) R(D+r) + \dots] U_i$$

que é a forma simbólica do integral geral da proposta desenvolvido em série.

221. No caso da proposta ser sem 2.º membro e de $P_0(D)$ não ter raízes iguais, será

$$U = A_1 e^{a_1 \theta} + A_2 e^{a_2 \theta} + \dots + A_n e^{a_n \theta},$$

sendo $a_1, a_2 \dots a_n$ as raízes do $P_0(D)$. E, conseqüentemente,

$$\begin{aligned} y &= \sum_{i=1}^n A_i (1 + \rho + \rho^2 + \dots) e^{a_i \theta} \\ &= \sum_{i=1}^n A_i [1 + e^{r\theta} R(D+r) + e^{2r\theta} R(D+2r) R(D+r) + \dots] e^{a_i \theta} \\ &= \sum_{i=1}^n A_i e^{a_i \theta} [1 + e^{r\theta} R(r+a_i) + e^{2r\theta} R(2r+a_i) R(r+a_i) + \dots]. \end{aligned}$$

Ou ainda, substituindo e^θ por x :

$$y = \sum_{i=1}^n A_i x^{a_i} [1 + x^r R(r+a_i) + x^{2r} R(2r+a_i) R(r+a_i) + \dots]$$

que é o integral geral desenvolvido em serie de potencias de x .

222. No caso de $P_0(D)$ ter raízes multiplas, os integrais particulares correspondentes a essas raízes serão da forma

$$e^{a\theta} \pi(\theta)$$

em que $\pi(\theta)$ é um polinómio inteiro. As séries, em y , correspondentes a estas raízes, terão por coeficientes polinómios em θ , que se transformarão em polinómios de $\log x$. É o que mais miudamente vamos ver em o número que segue.

223. Desenvolvendo $\frac{1}{1 - R(D) e^{r\theta}}$, segundo as potências ascendentes de $e^{r\theta}$, virá:

$$\frac{1}{1 - R(D) e^{r\theta}} = 1 + R_1(D) e^{r\theta} + R_2(D) e^{2r\theta} + \dots$$

sendo $R_1(D), R_2(D), \dots$, funções racionais de D ; e

$$\begin{aligned} & \frac{1}{1 - R(D) e^{r\theta}} e^{a\theta} \pi(\theta) = \\ & = [1 + e^{r\theta} R_1(D+r) + e^{2r\theta} R_2(D+2r) + \dots] \cdot e^{a\theta} \pi(\theta) \\ & = e^{a\theta} [1 + e^{r\theta} R_1(D+r+a) + e^{2r\theta} R_2(D+2r+a) + \dots] \cdot \pi(\theta). \end{aligned}$$

Desenvolvendo simbolicamente $R_n(D+nr+a)$ segundo as potências crescentes de D , virá:

$$\begin{aligned} R_n(D+nr+a) = & R_n(nr+a) + R'_n(nr+a) D + \\ & + R''_n(nr+a) \frac{D^2}{2} + \dots \end{aligned}$$

e substituindo na igualdade anterior, vem:

$$\frac{1}{1 - R(D) e^{r\theta}} e^{a\theta} \pi(\theta) = e^{a\theta} [\pi(\theta) + e^{r\theta} \pi_1(\theta) + e^{2r\theta} \pi_2(\theta) + \dots],$$

sendo $\pi(\theta), \pi_1(\theta), \pi_2(\theta) \dots$ polinômios de grau $\alpha - 1$, quando muito, sendo α o grau de multiplicidade de a . Ordenando este desenvolvimento segundo as potências de θ , virá para integral correspondente à raiz a de grau de multiplicidade α , a expressão

$$A_0 + A_1 \theta + \dots + A_{\alpha-1} \theta^{\alpha-1}$$

sendo os AA séries de potências de e^θ da forma $\sum_{m=0}^{\infty} u_m e^{(a+mr)\theta}$.

O integral correspondente à raiz de multiplicidade α terá, pois, a forma

$$A_0 + A_1 \log x + A_2 (\log x)^2 + \dots + A_{\alpha-1} (\log x)^{\alpha-1}$$

sendo os AA da forma

$$A = \sum_{m=0}^{\infty} u_m x^{a+mr} = x^a \sum_{m=0}^{\infty} u_m x^{mr}$$

224. Forma polinômia. — Para determinar o integral geral das equações simbólicas polinômias, pode seguir-se o processo

do número anterior, mas o desenvolvimento em série de potências de e^θ é de coeficientes mais complicados, embora continuem sendo funções racionais em D .

Assim, resolvendo a equação (7) do n.º 177 em ordem a y , virá:

$$\begin{aligned} y &= \frac{1}{1 + R_1(D) e^\theta + R_2(D) e^{2\theta} + \dots} U \\ &= [1 + r_1(D) e^\theta + r_2(D) e^{2\theta} + \dots] U \\ &= [1 + e^\theta r_1(D+1) + e^{2\theta} r_2(D+2) + \dots] U \end{aligned}$$

225. No caso particular da equação simbólica ser homogénea, será

$$U = \sum e^{a\theta} \pi(\theta)$$

e

$$\begin{aligned} y &= \sum [1 + e^\theta r_1(D+1) + e^{2\theta} r_2(D+2) + \dots] e^{a\theta} \pi(\theta) \\ &= \sum e^{a\theta} [1 + e^\theta r_1(D+1+a) + e^{2\theta} r_2(D+2+a) + \dots] \pi(\theta). \end{aligned}$$

Desenvolvendo as funções $r_1(D+1+a)$, $r_2(D+2+a)$, ... segundo as potências de D e aplicando os operadores resultantes ao polinómio $\pi(\theta)$, obtemos um desenvolvimento da forma

$$y = \sum e^{ax} [\pi(\theta) + e^\theta \pi_1(\theta) + e^{2\theta} \pi_2(\theta) + \dots]$$

sendo $\pi_1(\theta)$, $\pi_2(\theta)$, ... polinómios de grau igual ou inferior ao de $\pi(\theta)$. Ordenando segundo as potências de θ , vem:

$$y = A_0 + A_1 \cdot \theta + A_2 \cdot \theta^2 + \dots + A_{\alpha-1} \cdot \theta^{\alpha-1}$$

sendo α o grau de multiplicidade da raíz a de $P_0(D)$ e A_0, A_1, \dots séries de potências de e^θ . Regressando à variável independente x , virá:

$$y = A_0 + A_1 \log x + A_2 \log^2 x + \dots + A_{\alpha-1} \log^{\alpha-1} x$$

sendo, dum modo geral,

$$A = x^a \sum_{m=0}^{\infty} u_m x^m,$$

integral da mesma forma do das equações binómicas (n.º 223).

Os termos em $\log x$ desaparecem quando $P_0(D)$ só tiver raízes simples, como é evidente.

226. Equação sem 2.º membro. — O cálculo dos integrais particulares da equação

$$P_0(D)y + P_1(D)e^{\theta}y + \dots + P_n(D)e^{n\theta}y = 0, \quad (1)$$

correspondentes às raízes simples de $P_0(D)$, é fácil de fazer. Como já sabemos que êsses integrais têm a forma geral (n.ºs 221 e 225),

$$y = \sum u_m x^m = \sum u_m e^{m\theta}, \quad (2)$$

calcularemos as constantes u_m pelo método dos coeficientes indeterminados, substituindo y pelo seu valor em (1) e igualando a zero os coeficientes das diversas potências de e^{θ} :

$$P_0(D) \sum u_m e^{m\theta} + P_1(D) \sum u_m e^{(m+1)\theta} + \dots \\ + P_n(D) \sum u_m e^{(m+n)\theta} = 0;$$

ou ainda

$$\sum u_m \cdot P_0(m) e^{m\theta} + \sum u_m P_1(m+1) e^{(m+1)\theta} + \dots \\ + \sum u_m P_n(m+n) e^{(m+n)\theta} = 0.$$

Ordenando segundo as potências de e^{θ} , vem:

$$e^{\theta} [u_m P_0(m) + u_{m-1} P_1(m) + \dots + u_{m-n} P(m)] + \\ + e^{\theta+1} [u_{m+1} P_0(m+1) + u_m P_1(m+1) + \dots + u_{m-n+1} P(m+1)] + \\ + \dots \\ + e^{\theta+i} [u_{m+i} P_0(m+i) + u_{m+i-1} P(m+i) + \dots + u_{m-n+i} P(m+i)] + \\ + \dots = 0.$$

Para que este desenvolvimento seja idênticamente nulo, é suficiente:

a

227. Que o índice m_0 do 1.º termo do integral (2) seja raiz da equação (chamada equação determinante)

$$P_0(m) = 0;$$

b

228. Que os diversos coeficientes dos termos da mesma série, sejam calculados pela equação recorrente

$$P_0(m) \cdot u_m + P_1(m) u_{m-1} + \dots + P_n(m) u_{m-n} = 0. \quad (3)$$

229. Com efeito, se o 1.º termo do integral é $u_{m_0} e^{m_0 x}$, será $u_{m_0-1} = \dots = u_{m_0-n} = 0$ e, conseqüentemente, a equação anterior será satisfeita, qualquer que seja o valor da forma $m_0 + i$, para i inteiro e positivo ou nulo.

230. O coeficiente u_{m_0} é uma constante arbitrária, pois pode ter qualquer valor.

231. No caso de $P_0(m)$ ter tôdas as raízes distintas, dará tantos integrais particulares quantas as unidades do seu grau e o método dá o integral geral da proposta.

232. **Exemplo.** — Integrar por êste processo a equação

$$\frac{d^2 y}{dx^2} - \frac{a-1}{x} \cdot \frac{dy}{dx} - q^2 y = 0. \quad (1)$$

Multiplicando por x^2 , vem:

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} - (a-1)x \frac{dy}{dx} - q^2 \cdot x^2 y = 0. \quad (2)$$

Substituindo x , $x \frac{d}{dx}$ e $x^2 \frac{d^2}{dx^2}$ pelos seus valores, vem:

$$D(D-1)y - (a-1)Dy - q^2 \cdot e^{2\theta} y = 0;$$

donde se tira

$$(D^2 - aD)y - q^2 \cdot e^{2\theta} y = 0. \quad (3)$$

Nesta equação, temos:

$$P_0(D) = D^2 - aD = D(D-a); P_1(D) = 0; P_2(D) = -q^2$$

Logo,

$$m(m-a)a_m - q^2 a_{m-2} = 0. \quad (4)$$

233. $P_0(m)$ tem duas raízes e o método dá-nos, conseqüentemente, dois integrais particulares, a saber:

1.º Um correspondente à raiz $m=0$:

$$y_1 = a_0 + a_2 x^2 + a_4 x^4 + \dots = \\ = a_0 \left[1 + \frac{q^2}{2 \cdot (2-a)} x^2 + \frac{q^4}{2 \cdot 4 \cdot (2-a)(4-a)} x^4 + \dots \right] \quad (5)$$

234. 2.º Outro correspondente à raiz $m=a$:

$$y_2 = b_0 x^a + b_2 x^{a+2} + b_4 x^{a+4} + \dots$$

ou seja

$$y_2 = b_0 x^a \left[1 + \frac{q^2}{2 \cdot (a+2)} \cdot x^2 + \frac{q^4}{2 \cdot 4 \cdot (a+2)(a+4)} x^4 + \dots \right]$$

235. Como se trata duma equação linear de 2.ª ordem, a soma dêstes dois integrais dará o integral geral.

236. No caso de $P_0(D)$ ter raízes múltiplas, êste processo não dá integrais em número suficiente para formar o integral geral. Para obter os restantes, usamos ainda do método dos coeficientes indeterminados. Como a raiz a de multiplicidade α dá origem a um integral da forma (n.º 225)

$$y = A_0 + A_1 \theta + \dots + A_{\alpha-1} \theta^{\alpha-1},$$

com os AA da forma

$$e^{a\theta} \sum u_m e^{m\theta},$$

pondo

$$y = e^{a\theta} \sum_{i=0}^{\alpha-1} \theta^i \sum u_m^i e^{m\theta},$$

y será solução da proposta quando fôr

$$P_0(D) \sum_{i=0}^{\alpha-1} \theta^i \sum u_m^i e^{m\theta} + P_1(D) e^{\theta} \sum_{i=0}^{\alpha-1} \theta^i \sum u_m^i e^{m\theta} + \dots = 0;$$

ou ainda :

$$\sum_{i=0}^{\alpha-1} \sum u_m^i P_0(D) e^{m\theta} \theta^i + \sum_{i=0}^{\alpha-1} \sum u_m^i P_1(D) e^{(m+1)\theta} \theta^i + \dots = 0;$$

ou

$$\begin{aligned} & \sum_{i=0}^{h-1} \sum e^{m\theta} u_m^i P_0(D+m) \theta^i + \\ & + \sum_{i=0}^{\alpha-1} \sum e^{(m+1)\theta} u_m^i P_1(D+m+1) \theta^i + \dots = 0. \end{aligned}$$

As expressões $P_0(D+m) \theta^i$, $P_1(D+m+1) \theta^i, \dots$ geram polinómios conhecidos, de grau i quando muito. Substituindo estas expressões pelos seus valores e ordenando o 1.º membro da igualdade segundo as potências de θ , obtemos uma expressão da forma

$$B_0 + B_1 \theta + \dots + B_{\alpha-1} \theta^{\alpha-1} = 0,$$

sendo os B séries de potências de e^θ , cujos coeficientes são expressões lineares em u_m^i . Claro que a equação proposta será satisfeita se os u_m^i forem calculados pelas equações simultâneas

$$B_0 = 0, B_1 = 0 \dots B_{\alpha-1} = 0$$

que são α equações recorrentes que determinam os coeficientes das α séries $A_0, A_1, \dots, A_{\alpha-1}$.

237. **Exemplo.** — Resolver a equação

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dy}{dx} + q^2 y = 0.$$

Multiplicando por x^2 e usando da fórmula do n.º 170, vem a equação simbólica

$$D^2 y + q^2 e^{2\theta} y = 0.$$

Como a equação $P_0(D) = D^2 = 0$ tem uma raiz dupla, teremos de seguir o caminho indicado no número anterior, pondo

$$y = A_0 + \theta A_1$$

sendo

$$A_0 = \sum u_m e^{m\theta} \quad \text{e} \quad A_1 = \sum v_m e^{m\theta}.$$

Substituindo na equação simbólica, vem :

$$(D^2 + q^2 e^{2\theta}) A_0 + (D^2 + q^2 e^{2\theta}) \theta A_1 = 0;$$

ou seja

$$\sum u_m (D^2 + q^2 e^{2\theta}) e^{m\theta} + \sum v_m (D^2 + q^2 e^{2\theta}) \theta e^{m\theta} = 0;$$

ou

$$\sum u_m [m^2 + q^2 e^{2\theta}] e^{m\theta} + \sum v_m e^{m\theta} [(D + m)^2 + q^2 e^{2\theta}] \theta = 0,$$

ou

$$\sum u_m (m^2 + q^2 e^{2\theta}) e^{m\theta} + \sum v_m e^{m\theta} (2m + m^2 \theta + q^2 \theta e^{2\theta}) = 0;$$

e, por fim,

$$\sum e^{m\theta} [u_m (m^2 + q^2 e^{2\theta}) + 2m v_m] + \theta \sum v_m e^{m\theta} (m^2 + q^2 e^{2\theta}) = 0.$$

A equação simbólica será satisfeita, se forem simultaneamente satisfeitas as equações

$$\sum e^{m\theta} [u_m (m^2 + q^2 e^{2\theta}) + 2m v_m] = 0$$

e

$$\sum v_m e^{m\theta} (m^2 + q^2 e^{2\theta}) = 0.$$

Estas, por sua vez, serão satisfeitas, se u_m e v_m forem determinados pelo sistema recorrente

$$m^2 u_m + q^2 u_{m-2} + 2m v_m = 0$$

e

$$m^2 v_m + q^2 v_{m-2} = 0.$$

Ao tratar dos operadores definidos por séries, veremos como se resolvem estes sistemas recorrentes.

NOTA: Laplace chamou *função geratriz* do termo geral, u_m , duma sucessão, à função y dada pelo desenvolvimento

$$y = \sum u_m x^m.$$

O estudo que acabamos de expor, mostra como estas funções podem ser aproveitadas para o cálculo dos integrais dos sistemas recorrentes.

238. Aplicação à soma das séries de potências. — A teoria que acabamos de expor e que exprime em séries de potências, os integrais de certas equações diferenciais lineares, é reversível e reduz o cálculo da soma de certas séries de potências, à integração duma equação diferencial linear.

Com efeito, se for

$$y = \sum u_m x^m$$

a série proposta, e se os coeficientes dela satisfizerem a uma equação de recorrência da forma

$$P_0(m)u_m + P_1(m)u_{m-1} + \dots + P_n(m)u_{m-n} = 0,$$

nós podemos formar a equação simbólica (n.º 226 e 228)

$$P_0(D)y + P_1(D)e^0 y + \dots + P_n(D)e^{0n} y = 0,$$

de que a série proposta é solução, caso seja completa; isto é, contenha todos os termos dados pela lei de formação dos coeficientes u_m .

Se soubermos resolver esta equação simbólica, ou a equação diferencial que dela resulte, teremos calculada a soma da série.

239. Exemplo. — *Calcular a soma da série*

$$S = \frac{1^a x}{1} + \frac{2^a x^2}{|2} + \dots + \frac{m^a x^m}{|m} + \dots \quad (1)$$

O coeficiente de x^m é $u_m = \frac{m^a}{|m}$.

Logo: u_m satisfaz à equação recorrente

$$(m-1)^a u_m - m^{a-1} u_{m-1} = 0. \quad (2)$$

Conseqüentemente a equação simbólica correspondente é

$$(D-1)^a u - D^{a-1} e^0 u = 0. \quad (3)$$

Como a série (1) começa no termo correspondente a $m=1$ e 1 é solução do polinómio $P_0(D) = 0$, a equação (3) é idênticamente satisfeita pela série proposta, como aliás facilmente se verifica. De (3) deduz-se:

$$u - \frac{D^a}{(D-1)^a} \cdot \frac{1}{D} e^0 u = 0 \quad (4)$$

cujo integral é (n.º 201, exemplo)

$$u = \left(x \frac{d}{dx}\right)^a e^x \left[\int e^{-x} \pi'_{a-1}(\log x) x^{-1} dx + A \right].$$

Mas, para $x=0$, é $S=0$. Logo: $\pi'_{a-1}(\log x) \equiv 0$, caso contrário no desenvolvimento da expressão de u apareceriam sempre termos que seriam infinitos para $x=0$. Logo:

$$u = A \left(x \frac{d}{dx}\right)^a e^x.$$

Por outro lado,

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{S}{x} = 1.$$

Logo: $A=1$. Conseqüentemente

$$S = \left(x \frac{d}{dx}\right)^a e^x$$

240. No caso da série ser incompleta, substituindo y por ela na equação simbólica, o primeiro membro não se anula idênticamente, por causa dos termos que faltam na série. Tomará um valor conhecido. Igualando o 1.º membro da equação

simbólica a esse valor, obtém-se uma nova equação a que a série dada satisfaz.

Resolvendo esta equação, obtém-se a soma da série dada.

241. Exemplo. — Seja calcular a soma

$$y = 1 + ax + \frac{a(a+1)}{2} x^2 + \dots + \frac{a(a+1)(a+2)\dots(n+n-1)}{n} x^n.$$

y pode considerar-se como uma série incompleta por lhe faltarem os últimos termos.

A lei de formação dos coeficientes é

$$\frac{a_m}{a_{m-1}} = \frac{a + m - 1}{m}$$

ou ainda

$$m a_m - (a + m - 1) a_{m-1} = 0. \quad (1)$$

Segundo os n.ºs 226 e 228, de (1) deduz-se

$$Dy - (a + D - 1) e^{\theta} y = 0. \quad (2)$$

Esta equação, porém, não é satisfeita pelo valor de y , por a série não ser completa. Com efeito,

$$\begin{aligned} Dy - (a + D - 1) e^{\theta} y &= \\ &= D \sum_{i=0}^n a_i x^i - (a + D - 1) e^{\theta} \sum_{i=0}^n a_i x^i \\ &= \sum_{i=0}^n a_i D e^{\theta} - \sum_{i=0}^n a_i (a + D - 1) e^{(i+1)\theta} a_i \\ &= \sum_{i=0}^n i a_i e^{i\theta} - \sum_{i=0}^n (a + i) e^{(i+1)\theta} a_i \\ &= \sum_{i=0}^n [i a_i - (a + i - 1) a_{i-1}] e^{i\theta} - (a + n) e^{(n+1)\theta} a_n \\ &= -(a + n) a_n e^{(n+1)\theta} \\ &= -\frac{a(a+1)\dots(a+n)}{n} x^{n+1}. \end{aligned}$$

Mas a equação completa

$$Dy - (a + D - 1) e^{\theta} y = - \frac{a(a+1) \dots (a+n)}{|n} x^{n+1}, \quad (2)$$

é satisfeita por y , por construção.

Passando da forma simbólica (2) para a forma ordinária, vem:

$$\begin{aligned} Dy - (a + D - 1) e^{\theta} y &= xy' - x(ay + Dy) \\ &= xy' - x(ay + xy') \\ &= xy'(1-x) - axy \end{aligned}$$

e

$$xy'(1-x) - axy = - \frac{a(a+1) \dots (a+n)}{|n} x^{n+1}$$

Logo:

$$y' - \frac{a}{1-x} y = - \frac{a(a+1) \dots (a+n)}{|n} \cdot \frac{x^n}{1-x}$$

Integrando esta equação pelo método da variação das constantes, vem

$$y = (1-x)^{-a} \left\{ C - \frac{a(a+1) \dots (a+n)}{|n} \int_0^x x^n (1-x)^{a-1} dx \right\}$$

Para determinar C bastará fazer $x=0$, o que dá $y_0 = C = 1$.

Logo:

$$y = (1-x)^{-a} \left\{ 1 - \frac{a(a+1) \dots (a+n)}{|n} \int_0^x x^n (1-x)^{a-1} dx \right\}$$

Escólio. — No caso de u_m ser uma função racional de m , a soma da série $\sum u_m x^m$ calcula se melhor do seguinte modo. Seja $u_m = R(m)$ e teremos:

$$u = \sum u_m x^m = \sum R(m) x^m.$$

Fazendo $x = e^{\theta}$, virá:

$$\begin{aligned} u &= \sum R(m) e^{m\theta} = \sum R(D) e^{m\theta} \\ &= R(D) \sum e^{m\theta} \end{aligned}$$

Supondo que os limites do somatório são a e b , teremos:

$$u = R(D) \sum_{m=a}^b e^{m\theta} = R(D) \frac{e^{a\theta} - e^{(b+1)\theta}}{1 - e^\theta}.$$

Exemplo. — Calcular a soma

$$u = \sum_{m=1}^p m(m+1) \dots (m+k-1) x^m$$

Teremos:

$$\begin{aligned} u &= \sum_{m=1}^p D(D+1) \dots (D+k-1) e^{m\theta} \\ &= D(D+1) \dots (D+k-1) \sum_{m=1}^p e^{m\theta} \\ &= D(D+1) \dots (D+k-1) \frac{e^\theta - e^{(p+1)\theta}}{1 - e^\theta} \\ &= e^{(-k+1)\theta} D(D-1) \dots (D-k+1) \frac{e^{k\theta} - e^{(p+k)\theta}}{1 - e^\theta} \\ &= x \left(\frac{d}{dx} \right)^k \frac{x^k - x^{k+p}}{1 - x}. \end{aligned}$$

242. Desenvolvimentos decrescentes. — A equação (1) do n.º 226 pode ainda ser satisfeita por soluções da forma (2), mas desenvolvidas segundo potências decrescentes de x .

Para tanto bastará determinar m_0 pela condição de ser

$$P_n(m_0) = 0,$$

o tomar para 1.º termo da série de potências decrescentes, o termo de índice $m_0 - n$. Os termos restantes determinam-se pela equação da recorrência (3), do n.º 228.

243. É claro que virá

$$u_{m_0} = u_{m_0-1} = \dots = u_{m_0-n+1} = 0.$$

O 1.º coeficiente diferente de zero será como dissemos, u_{m_0-n} que é arbitrário. O 2.º coeficiente será dado pela

equação que se obtem de (3), substituindo m por $m_0 - 1$, o que dá:

$$P_{n-1}(m_0 - 1) u_{m_0 - n} + P_n(m_0 - 1) u_{m_0 - n - 1} = 0,$$

donde se tira $u_{m_0 - n - 1}$, etc.

244. Por exemplo, a equação

$$xy'' + (\gamma - x)y' - \alpha y = 0 \quad (1)$$

que tem por equação característica

$$D(D - 1 + \gamma)y - (D - 1 + \alpha)e^b y = 0. \quad (2)$$

como facilmente se calcula (n.º 171), dá para y dois desenvolvimentos em série de potências crescentes de x , e um, em série de potências decrescentes. Com efeito, a equação recorrente que determina os coeficientes destes desenvolvimentos, é (n.º 228):

$$m(m - 1 + \gamma)y_m - (m - 1 + \alpha)y_{m-1} = 0. \quad (3)$$

Esta equação dá dois desenvolvimentos de y segundo as potências crescentes de x ; e um, segundo as potências decrescentes.

Os dois primeiros tem por equação determinante

$$m(m - 1 + \gamma) = 0,$$

que tem duas raízes:

$$m_0 = 0 \quad \text{e} \quad m_0 = 1 - \gamma.$$

Ora, (3) dá

$$y_{m+1} = \frac{(m + \alpha)}{(m + 1)(m + \gamma)} y_m \quad (4)$$

e, consequentemente

$$y_{m_0+n} = \frac{m_0 + \alpha}{(m_0 + 1)(m_0 + \gamma)} \frac{m_0 + \alpha + 1}{(m_0 + 2)(m_0 + \gamma + 1)} \dots$$

$$\dots \frac{m_0 + n - 1 + \alpha}{(m_0 + n)(m_0 + n - 1 + \gamma)} y_{m_0}.$$

Ora, sendo

$$y = \sum_{n=0}^{\infty} y_{m_0+n} \cdot x^{m_0+n},$$

segue-se que a 1.^a raiz da equação determinante dá

$$y = A \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha}{1 \cdot \gamma} \cdot \frac{\alpha+1}{2 \cdot (\gamma+1)} \cdots \frac{\alpha+n-1}{n \cdot (\gamma+n-1)} \cdot x^n \quad (5)$$

sendo A uma constante arbitrária e o 1.^o termo do somatório igual a 1.

A 2.^a raiz da equação determinante dá

$$y = B x^{1-\gamma} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha-\gamma+1}{1 \cdot (2-\gamma)} \cdot \frac{\alpha-\gamma+2}{2 \cdot (3-\gamma)} \cdots \frac{\alpha-\gamma+n}{n \cdot (n+1-\gamma)} \cdot x^n \quad (6)$$

sendo ainda B uma constante arbitrária, e igual a 1 o 1.^o termo do somatório.

245. Representando o somatório de (5) por $G(\alpha, \gamma, x)$, o somatório de (6) é da forma $G(\alpha - \gamma + 1, 2 - \gamma, x)$ e o integral geral da proposta pode escrever-se:

$$y = A \cdot G(\alpha, \gamma, x) + B \cdot G(\alpha - \gamma + 1, 2 - \gamma, x)$$

246. O terceiro desenvolvimento é determinado pela raiz m_0 da equação (n.^o 242)

$$m - 1 + \alpha = 0$$

que dá $m_0 = 1 - \alpha$. Segundo o exposto em o n.^o 243, teremos:

$$y_{m_0} = 0 \quad , \quad y_{m_0-1} = C,$$

sendo C uma constante arbitrária. Por outro lado,

$$y_m = \frac{(m+1)(m+\gamma)}{m+\alpha} y_{m+1}$$

o que dá

$$\begin{aligned}
 y_{m_0-n} &= C \frac{(m_0-1)(m_0+\gamma-2)}{m_0+\alpha-2} \cdot \frac{(m_0-2)(m_0+\gamma-3)}{m_0+\alpha-3} \cdot \dots \\
 &\quad \dots \frac{(m_0-n+1)(m_0+\gamma-n)}{m_0+\alpha-n} \\
 &= C \frac{x \cdot (\gamma-\alpha-1)}{1} \cdot \frac{(\alpha+1)(\gamma-\alpha-2)}{2} \cdot \dots \\
 &\quad \dots \frac{(\alpha+n-2) \cdot (\gamma-\alpha-n+1)}{n-1}
 \end{aligned}$$

Conseqüentemente,

$$\begin{aligned}
 y &= C x^{-\alpha} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x \cdot (\gamma-\alpha-1)}{1} \cdot \frac{(\alpha+1)(\gamma-\alpha-2)}{2} \cdot \dots \\
 &\quad \dots \frac{(\alpha+n-2) \cdot (\gamma-\alpha-n+1)}{n-1} x^{-n+1}. \quad (7)
 \end{aligned}$$

247. É evidente que êste desenvolvimento é sempre divergente, excepto quando α é um número inteiro negativo ou nulo, ou $\gamma - \alpha$ é inteiro e positivo. Nestes dois casos o desenvolvimento é finito.

248. No caso de γ ser inteiro ou nulo, mas diferente de 1, um dos desenvolvimentos (5) ou (6), deixa de ter sentido e, em geral o desenvolvimento (7) também o não tem. O significado dêste facto é que a equação proposta admite um integral particular de forma diferente dos considerados, isto é, com um termo logarítmico (n.º 225). Para calcular o integral da proposta neste caso especial, procedemos como em o n.º 236.

Suponhamos que se tem

$$y = A_0 + A_1 \theta$$

sendo

$$A_0 = \sum u_m e^{m\theta} \quad \text{e} \quad A_1 = \sum v_m e^{m\theta}$$

Substituindo êste valor de y na equação simbólica da proposta, vem:

$$E \equiv (D^2 - D + D\gamma)(A_0 + \theta A_1) - e^\theta (D + \alpha)(A_0 + \theta A_1) = 0.$$

Mas,

$$\begin{aligned}(D^2 - D + D\gamma) A_0 &= \sum e^{m\theta} (m^2 - m + m\gamma) u_m; \\(D^2 - D + D\gamma) A_1 \theta &= \sum e^{m\theta} v_m [2m - 1 + \gamma + \theta (m^2 - m + \gamma)] \\e^{\theta} (D + \alpha) A_0 &= \sum e^{(m+1)\theta} u_m (m + \alpha) \\e^{\theta} (D + \alpha) A_1 \theta &= \sum e^{(m+1)\theta} v_m [(m + \alpha)\theta + 1].\end{aligned}$$

Substituindo estes valores em E e pondo em evidência o factor $e^{m\theta}$, vem:

$$\begin{aligned}E = \sum e^{m\theta} &\left[m(m-1+\gamma) u_m + (2m-1+\gamma) v_m - \right. \\&\left. - (m-1+\alpha) u_{m-1} - v_{m-1} + \theta \left((m(m-1+\gamma) v_m - \right. \right. \\&\left. \left. - (m-1+\alpha) v_{m-1}) \right) \right] = 0.\end{aligned}$$

Esta equação será satisfeita se determinarmos u_m e v_m pelo sistema recorrente seguinte:

$$\begin{aligned}m(m-1+\gamma) v_m - (m-1+\alpha) v_{m-1} &= 0 \\m(m-1+\gamma) u_m + (2m-1+\gamma) v_m - (m-1+\alpha) u_{m-1} - v_{m-1} &= 0.\end{aligned}$$

A 1.^a destas equações é idêntica a (3), o que nos mostra que A_1 será idêntica à série (5) ou à série (6), conforme γ for negativo ou positivo.

No caso de $\gamma = 1$, os dois desenvolvimentos (5) e (6) tornam-se iguais e iguais ficam as raízes das equações determinantes (n.º 244). O outro integral particular calcula-se pelo processo do n.º 236.

249. Apliquemos esta doutrina também à equação

$$x y'' + \gamma y' - y = 0 \quad (1)$$

que tem por equação simbólica

$$D(D-1+\gamma)y - e^{\theta}y = 0. \quad (2)$$

A equação recorrente que determina a lei de formação dos coeficientes do desenvolvimento de y segundo as potências de x , é

$$m(m-1+\gamma)y_m - y_{m-1} = 0. \quad (3)$$

A equação determinante dos desenvolvimentos segundo as potências crescentes de x , é

$$m(m-1+\gamma) = 0. \quad (4)$$

Ora, a equação recorrente (3) dá

$$y_{m_0+n} = \frac{1}{(m_0+1)(m_0+\gamma)} \cdot \frac{1}{(m_0+2)(m_0+\gamma+1)} \cdots \\ \cdots \frac{1}{(m_0+n)(m_0+n+\gamma-1)} y_{m_0};$$

e a equação determinante dá duas raízes:

$$m_0 = 0 \quad \text{e} \quad m_0 = 1 - \gamma.$$

Teremos, portanto, dois desenvolvimentos

$$y = A \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{1 \cdot \gamma} \cdot \frac{1}{2 \cdot (\gamma+1)} \cdots \frac{1}{n \cdot (n-1+\gamma)} x^n \quad (5)$$

e

$$y = B x^{1-\gamma} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{1 \cdot (2-\gamma)} \cdot \frac{1}{2 \cdot (3-\gamma)} \cdots \frac{1}{n \cdot (n+1-\gamma)} x^n. \quad (6)$$

250. Representando o primeiro desenvolvimento obtido por $I(\gamma, x)$, podemos escrever o integral da proposta debaixo da forma

$$y = A I(\gamma, x) + B x^{1-\gamma} I(2-\gamma, x) \quad (7)$$

251. Estes dois desenvolvimentos tem ambos sentido para γ não inteiro e são convergentes em todo o plano, como é fácil de ver. Porém, para γ inteiro, um dos desenvolvimentos deixa de ter sentido, se $\gamma \neq 1$; e tornam-se idênticos para $\gamma = 1$. Conseqüentemente, para γ inteiro é necessário determinar um novo desenvolvimento para obter o integral geral.

252. Para tanto, não se pode recorrer aos desenvolvimentos segundo as potências negativas, porque o método do n.º 242 não é aplicável por ser independente de m o coeficiente de y_{m-1} na equação (3). Neste caso o integral geral admitirá um termo logarítmico e será da forma (n.º 248)

$$y = A_0 + \theta A_1.$$

Substituído na (2) y por êste valor, vem:

$$E = D(D-1+\gamma)(A_0 + \theta A_1) - e^\theta (A_0 + \theta A_1).$$

Mas,

$$\begin{aligned} D(D-1+\gamma)A_0 &= \sum m(m-1+\gamma)e^{m\theta}u_m \\ D(D-1+\gamma)\theta A_1 &= \sum e^{m\theta}v_m[2m+\gamma-1+\theta.m(m+\gamma-1)] \\ e^\theta(A_0 + \theta A_1) &= \sum e^{(m+1)\theta}(u_m + \theta v_m). \end{aligned}$$

Logo:

$$\begin{aligned} E &= \sum e^{m\theta} \left\{ m(m+\gamma-1)u_m + \right. \\ &\left. + (2m+\gamma-1)v_m - u_{m-1} + \theta[m(m+\gamma-1)v_m - v_{m-1}] \right\}. \end{aligned}$$

Esta equação será identicamente satisfeita se u_m e v_m forem determinados pelo sistema recorrente seguinte:

$$\begin{aligned} m(m+\gamma-1)v_m - v_{m-1} &= 0 \\ m(m+\gamma-1)u_m - u_{m-1} + (2m+\gamma-1)v_m &= 0. \end{aligned}$$

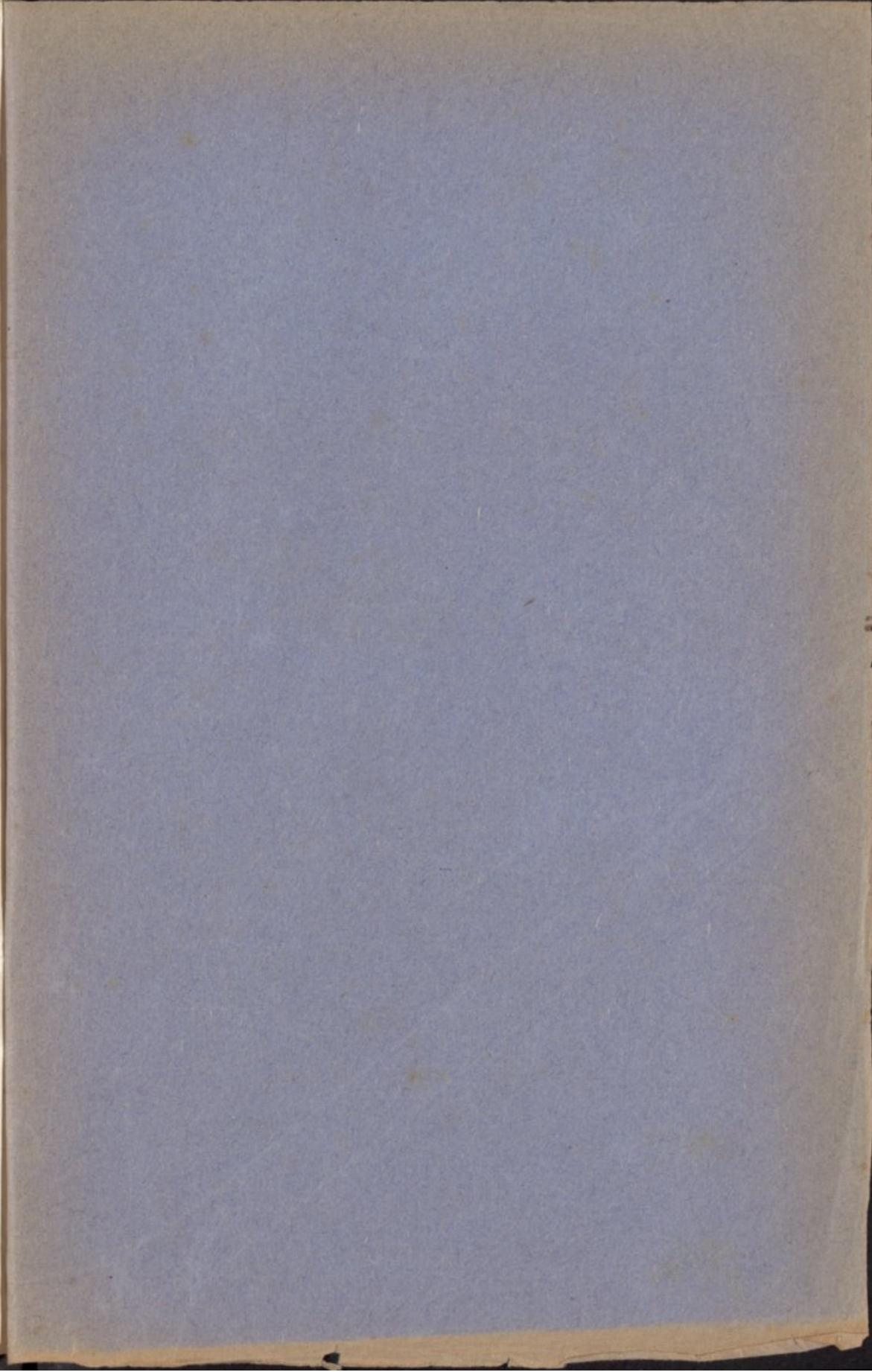
A 1.ª destas equações mostra que a série A_1 coincide com uma das séries (5) ou (6), quer dizer, ou é $I(\gamma, x)$ ou $I(2-\gamma, x)$ conforme γ , suposto inteiro, fôr negativo ou positivo.

253. Se na equação (1) do n.º 249, fizermos $x = -\frac{t^2}{4}$, e $\gamma = n + 1$, obtemos a equação,

$$ty'' + (2n+1)y' + ty = 0 \quad (1)$$

Continua.

DOUTOR PACHECO DE AMORIM.



AVISO

Tóda a correspondência relativa à redacção deve ser dirigida à Direcção da Faculdade de Ciências, com a indicação de que se refere à REVISTA.