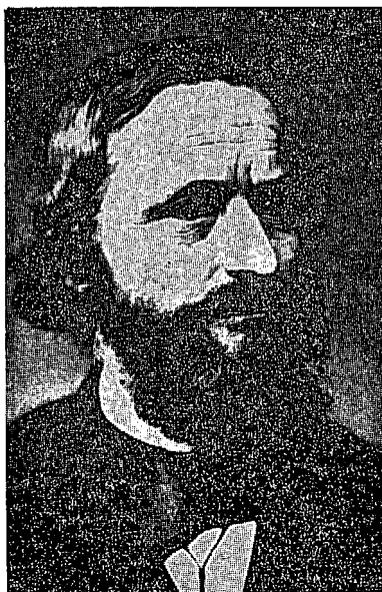


O Centenário da Análise Espectral

Os trabalhos de Bunsen e Kirchhoff e as discussões
acerca da prioridade dessa descoberta

por R. A. DAVID GOMES

(Investigador da Junta de Investigações do Ultramar)



Os criadores da Análise Espectral

GUSTAV ROBERT KIRCHHOFF
(1824-1887)

WILHELM BUNSEN
(1811-1899)

«A ciência é construída com factos da mesma maneira que uma casa o é com pedras. Mas do mesmo modo que um monte de pedras não é uma casa, uma colecção de factos não chega a ser ciência».

POINCARÉ

«All this new growth of science has its roots in the past. If we see farther

than our predecessors it is because we stand on their shoulders — and it is not surprising if they receive a few kicks as we scramble up. A new generation is climbing on to the shoulders of the generation to which I belong; and so it will go on. Each phase of the scientific advance has contributed something that is preserved in the succeeding phase. That, indeed, is our ground for hope

that the coming generation will find something worth preserving — something that is not wholly illusory — in the scientific thought of the Universe as it stands to-day».

Sir ARTHUR EDDINGTON,
New Pathways in Science

Embora de significado mais lato, as palavras de Poincaré e Eddington acima transcritas merecem bem serem postas em destaque ao recordar-se a descoberta da análise espectral e as discussões que tiveram lugar a propósito da prioridade de tal descoberta.

Não nos sentimos competentes para pesar, com justiça, toda a argumentação dos que contestaram os méritos de Bunsen e Kirchhoff mas, felizmente, uma tarefa de tal responsabilidade foi já levada a cabo e por quem estava em posição de bem apreciar as opiniões contraditórias.

Limitamo-nos, por isso, a transcrever e a agrupar alguns testemunhos que nos pareceram responsáveis e a oferecê-los nessa forma como modesta homenagem a dois grandes nomes da ciência do século XIX: o físico Gustav Robert Kirchhoff e o químico Wilhelm Bunsen.

Para uma justa apreciação dos méritos de Bunsen e Kirchhoff parece-nos indispensável ter presente a importância da descoberta da análise espectral para o subsequente desenvolvimento das ciências físicas. Vejamos pois o que, a propósito, diz Max Born na sua *Optica* (1). Ao mesmo tempo, melhor se compreenderá o interesse de tantos cientistas em figurarem na história como os verdadeiros autores daquela descoberta.

«A teoria electromagnética conseguiu explicar, na sua essência, todos os fenómenos respeitantes à propagação da luz. Em contrapartida não explicava os processos de emissão e de absorção da luz, nos quais se deve considerar a interacção entre matéria e energia.

As leis destes processos são objecto da óptica moderna, e mesmo de toda a Física actual. O seu ponto de partida foi o estudo dos espectros: o primeiro passo foi devido a Fraunhofer (1787-1826) que observou linhas «escuras» no espectro do Sol, as quais devido às observações de Bunsen (1811-1899) e Kirchhoff (1824-1887), foram interpretadas como linhas de absorção.

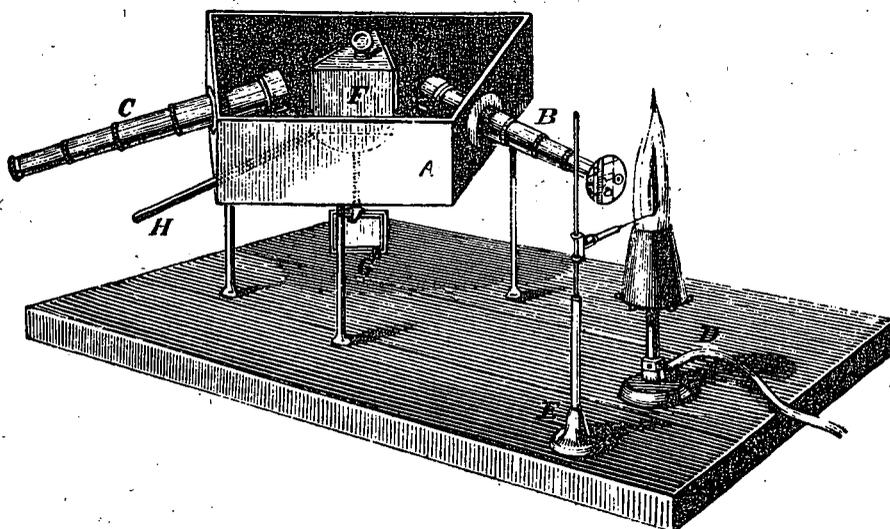
Esta descoberta foi ao mesmo tempo a origem da análise espectral, que se baseia no conhecimento de que a cada elemento químico gasoso corresponde um espectro de linhas característico. A investigação destes espectros constituiu até aos nossos dias um objecto fundamental de estudo e o facto de utilizar métodos ópticos faz com que se considere como fazendo parte da teoria da luz. No entanto, o estudo da maneira como a luz é produzida nos átomos ou de como é destruída, não pertence ao domínio da óptica pura, mas diz respeito à mecânica do átomo; as leis sobre as linhas espectrais revelam mais as particularidades das partículas emisoras do que as da própria luz.

A espectroscopia tem-se por isso desenvolvido cada vez mais num campo especial, que fornece as bases empíricas para a Física Atómica e Molecular.»

Definida a posição da análise espectral no domínio da Física, e posto em relevo o papel por ela desempenhado no desenvolvimento da Física Atómica e Molecular, não nos deverá escapar outro aspecto importante dos trabalhos de Bunsen e Kirchhoff: a síntese que representam de experiências anteriores, acumuladas durante anos e anos com aspectos por vezes contraditórios e, mesmo, desconexos. Estas experiências necessitavam ainda de serem relacionadas de maneira inteligente e funcional para que o «monte de pedras» referido por Poincaré pudesse transformar-se num sólido edifício científico. Para isto nos chama a atenção Oswald Schiek (2) nas palavras iniciais do texto que a seguir transcrevemos em parte:

«O desenvolvimento da Ciência Natural caracteriza-se essencialmente por o conhecimento obtido a partir da experiência se transformar em facto reconhecido mediante a descoberta de um princípio ou de uma lei. Torna-se então possível, não só ordenar logicamente os factores já conhecidos como, ao mesmo tempo, se cria a possibilidade de desenvolver organizadamente a investigação a partir do novo ponto de vista. Neste sentido, devem ser mencionadas as descobertas de Kepler cuja teoria permitiu «confirmar» como certas as rigorosas observações de

«Em 1704, Isaac Newton notou que a luz do sol, que penetrava num quarto obscurecido através de um pequeno orifício, se fraccionava ao incidir num prisma. Daí em diante passou a dar-se a designação de «espectro» à «banda colorida» que daquele modo se formava sobre um cartão branco. Posteriores investigações de W. Herschel, realizadas por volta do ano de 1800, mostraram que o aquecimento do suporte na região vermelha do espectro, que pode ser evidenciado com o auxílio de um termómetro, se manifesta mesmo além da zona visual-



Espectroscópio utilizado por BUNSEN.

Tycho de Brahe. Na mesma linha, devem citar-se as não menos importantes descobertas de Max Planck que ordenaram assuntos passados, explicaram a distribuição da energia da radiação do corpo negro e tiveram uma estimulante e positiva influência no futuro da moderna física atômica.»

«Semelhantermente, embora o nível histórico não seja exactamente idêntico, temos as descobertas do físico Gustav Robert Kirchhoff e do químico Wilhelm Bunsen, que permitiram remontar às suas origens um grande número de observações e determinações dos 150 anos anteriores».

mente perceptível; descobriu-se assim o «espectro do calor» (infravermelho). Pouco mais tarde, J. W. Ritter conseguiu detectar o «espectro químico» (ultravioleta) ao observar a transformação química sofrida pelo cloreto de prata quando colocado na região adjacente ao extremo violeta do espectro. O refinamento dos dispositivos de observação permitiu a Fraunhofer descobrir, em 1814, as «riscas espectrais»: observando, com um teodolito, a luz que, recebida por uma fenda estreita, passa através de um prisma de vidro, mostrou que no espectro solar, até então considerado contínuo,

existia na realidade um grande número de riscas escuras. Anos mais tarde, em 1822, Fraunhofer substituiu por uma rede de difracção o prisma utilizado na decomposição espectral; assim, ao dispositivo básico constituído pelo espectrómetro de prisma veio juntar-se o espectrómetro de rede. Nos anos seguintes muitos espectros, produzidos com as fontes de excitação nessa altura disponíveis — chama, arco e fâsca — foram observados, mas sem que se apreciasse devidamente a importância desses espectros. A virtude dos trabalhos de Kirchhoff e Bunsen foi a transformação do conhecimento da existência dos espectros, conhecimento esse adquirido apenas pela experiência, na base científica do desenvolvimento que depois teve a análise espectral.

«Nos relatórios mensais, de há cem anos, da Real Academia Prussiana de Ciências, de Berlim, lê-se: Hr. du Bois-Reymond apresentou «um relato do Prof. Kirchhoff a respeito das riscas de Fraunhofer. Heidelberg, 20 de Outubro, 1859». Diz-se nesse relatório: «No decorrer da experiência realizada por Bunsen e por mim, e ainda não publicada, a respeito dos espectros das chamas coradas, foi-nos possível reconhecer a composição qualitativa de complicadas misturas pela observação dos espectros das suas chamas; daí tirámos conclusões que deram inesperadas explicações acerca da origem das riscas de Fraunhofer e justificam a suposição referente à composição da atmosfera do sol e também, possivelmente, das estrelas fixas brilhantes.»

«Descrevendo as experiências que levou a cabo juntamente com Bunsen, Kirchhoff dá em seguida uma prova importante de que as riscas D de Fraunhofer coincidem no espectro solar com duas riscas observadas no espectro de uma chama a que se tivesse juntado cloreto de sódio. Investigações posteriores permitem-lhe, então, concluir «que as chamas coradas, cujos espectros apresentam riscas brilhantes e bem definidas, ao serem atravessadas por raios das cores dessas riscas, reduzem bastante a intensidade dessa cor; assim,

se uma fonte luminosa suficientemente intensa for colocada atrás de uma chama fraca, o espectro dessa fonte apresentará riscas escuras no lugar onde antes se observavam riscas brilhantes. Concluo ainda que as riscas escuras do espectro solar, que não sejam causadas pela atmosfera terrestre, serão devidas à existência, na atmosfera incandescente do Sol, daquelas substâncias cujos espectros de chama apresentam riscas brilhantes nessas mesmas posições. Sendo lícito supor-se que as riscas brilhantes do espectro de chama coincidentes com as Riscas D são sempre originadas pelo sódio, então, da presença de Riscas D escuras no espectro solar, poderá concluir-se, que o sódio existe na atmosfera solar.» Realizou-se assim a primeira análise espectral qualitativa: a identificação de um elemento a partir do seu espectro. Noutro relatório, do mesmo ano, Kirchhoff apresenta o fundamento teórico do aparecimento das riscas de Fraunhofer sob a forma de uma lei «sobre a correlação entre a emissão e a absorção da luz e do calor». Observações posteriores, que também proporcionaram a descoberta de novos elementos químicos, possibilitaram a Bunsen e Kirchhoff fazer a seguinte declaração num trabalho acerca da «Análise química por meio de observações espectrais» (Ann. d. Phys. u. Chem. 1860, CX, pp. 161-189): «A Química não está em condições de apresentar qualquer reacção que, mesmo remotamente, possa ser comparada à análise espectral que permite assinalar à vista até 3.10^{-7} mg Na... As posições das riscas espectrais no espectro pressupõem uma propriedade química que é tão invariável e fundamental como o peso atómico das substâncias e podem portanto ser determinadas com um rigor quase astronómico. O método espectroanalítico adquire ainda uma importância especial pelo facto de estender, quase infinitamente, os limites que até agora restringiam as características químicas da matéria.»

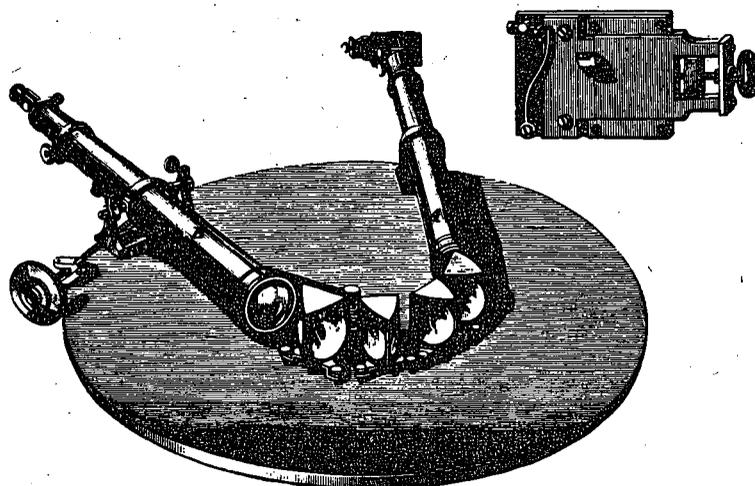
Conforme vimos, a história da análise espectral pode ser recuada até às experiên-

cias de Newton sobre a dispersão da luz. Desde então, numerosos foram os investigadores que se ocuparam do estudo dos espectros e, a pouco e pouco, acumularam as experiências e conhecimentos cuja síntese seria mais tarde feita. Assim aumentaram os nossos conhecimentos da natureza dos espectros e foram aperfeiçoados os instrumentos requeridos para o seu estudo. Cada etapa vencida correspondeu ainda à criação de novas possibilidades de progresso e vale bem a pena ter presentes os degraus da escada que conduziu à cúpula constituída pelos tra-

meiro cálculo de comprimentos de onda (Young)

1802: Primeira observação de riscas escuras no espectro solar (Wollaston)

1817: O trabalho de Fraunhofer: construção do primeiro espectroscópio e sua utilização na primeira observação das riscas de emissão dos metais (duplete amarelo do sódio); primeira medição das riscas do espectro solar e primeiras observações do espectro de uma estrela; medida dos índices de refração de



Espectroscópio utilizado por KIRCHHOFF.

balhos de Bunsen e Kirchhoff. Vejamos pois as datas e nomes considerados mais importantes por alguém, como F. Twyman (3), intimamente ligado ao desenvolvimento mais recente da análise espectral:

1672: Descoberta da dispersão da luz (Newton)

1800: Descoberta do espectro infravermelho (William Herschel)

1801: Descoberta do espectro ultravioleta (Ritter)

1802: Explicação da formação dos espectros pelas redes de difracção e pri-

vários vidros para as principais riscas do espectro solar; primeira observação do espectro de uma fiação eléctrica.

1823: Progresso na técnica de produzir a risca amarela (Herschel)

1826: Observação das riscas do sódio, potássio e estrôncio (Talbot)

1832: As riscas de Fraunhofer explicadas pela absorção (Brewster)

1834: Os espectros do lítio e do estrôncio (Talbot)

1835: A natureza do espectro contínuo (Talbot)

- 1835: Diagramas dos espectros de faísca do sódio, mercúrio, zinco, cádmio, bismuto, estanho e chumbo (Wheats-tone)
- 1836: Os espectros da prata, ouro e cobre (Talbot)
- 1840: Pesquisa de riscas espectrais no ultravioleta (J. F. W. Herschel)
- 1840: Fotografia de espectros de absorção (J. F. W. Herschel)
- 1842: Primeiras fotografias de um espectro (espectro solar) (Becquerel e Draper, independentemente)
- 1845: Fotografias de espectros obtidos com redes de difracção (Draper)
- 1852: Diagramas do espectro ultravioleta do Sol obtido com prismas de vidro e a partir de observações visuais (Stokes)
- 1852: Antecipação parcial do estabelecimento da análise espectroquímica em bases firmes por Kirchhoff (Stokes)
- 1855: Observação visual do espectro ultravioleta do Sol com um espectroscópio de quartzo (Helmholtz)
- 1856: Introdução, no espectroscópio, de uma lente colimadora para a determinação do índice de refracção e do poder dispersivo de vários meios (Meyerstein)
- 1856: Um espectrógrafo de quartzo com dois prismas (Crookes)
- 1856: Medições de comprimentos de onda no espectro ultravioleta (Esselbach)
- 1858: Espectros de faísca de sais, obtidos com eléctrodos metálicos (Willigen)
- 1860: Fotografia das riscas do espectro ultravioleta do Sol (Müller)
- 1859
e
- 1860: Explicação da inversão das riscas espectrais, e estabelecimento da análise espectroquímica em bases firmes (Kirchhoff; Kirchhoff e Bunsen)
- 1873
e
- 1874: Observação das riscas «compridas»

e «curtas», e primeira análise espectroquímica quantitativa (Lockyer; Lockyer e Robert)

1931: Ressurgimento da análise espectroquímica (Twyman e Smith)

Estas datas mostram bem em que medida os trabalhos de Bunsen e Kirchhoff beneficiaram dos esforços anteriormente feitos para a compreensão da origem e significado dos espectros e, entre os nomes citados, o de Fraunhofer merece uma referência muito especial. Contudo, o conjunto de tais esforços não chegou a dar a explicação desejada nem poderia servir de base a um verdadeiro método analítico antes das rigorosas experiências de Kirchhoff e Bunsen e das conclusões que estes souberam tirar dos resultados obtidos. Só depois da sua publicação é que alguns cientistas se deram devida conta do que poderiam ter feito ou comunicado e, se lêssemos apenas as suas reivindicações de prioridade, poderíamos até correr o risco de nos deixarmos convencer pelos seus argumentos.

Hoje, porém, estando nós mais livres de preferências, ou antipatias, em relação às pessoas em causa, podemos certamente beneficiar de uma perspectiva melhor que a dos contemporâneos de tais disputas. O actual reconhecimento dos méritos de Bunsen e Kirchhoff pode, assim, ser ilustrado com as palavras escritas por E. K. Weise (4) ao tratar da história da espectroscopia numa enciclopédia editada em 1960:

«Nos anos seguintes à primeira publicação de Kirchhoff e Bunsen iniciou-se uma violenta discussão quanto à prioridade das suas descobertas. Actualmente parece haver completo acordo entre os historiadores em que as reclamações de prioridade feitas por ou em nome de homens como Ångström, Thomson, Stokes, Stieren, Alter, Talbot, Steward e outros, não são justificáveis. Tem de admitir-se que muitos desses primeiros investigadores se aproximaram bastante dos fundamentos da espectroscopia mas não

descobriram os tijolos que ainda deviam ser postos em ordem para que fosse possível erguer o altivo edificio da análise espectral. Nem um só deles reconheceu a relação fundamental entre a emissão e a absorção que levaria ao sucesso alcançado por Kirchhoff e Bunsen.» ... «Se o leitor estiver interessado em pormenores destas discussões deverá consultar as páginas escritas por Kayser sobre este assunto no seu Manual.»

Sigamos pois o conselho dado por Weise e vejamos o que a propósito diz Kayser (5)

Kirchhoff não tinha descoberto nada de essencialmente novo, que eles próprios, ou outros, teriam sabido e dito o mesmo havia já muito tempo; os outros — o seu número é porém muito reduzido — diziam serem falsas, precipitadas, ou imperfeitas, as conclusões de Kirchhoff. Quem se propõe escrever uma história da Análise Espectral, tem o desagradavel dever de relatar também estes ataques a Kirchhoff, o que se fará, no que se segue, *sine ira et studio.*»

Mesmo no tempo de Kirchhoff, embora

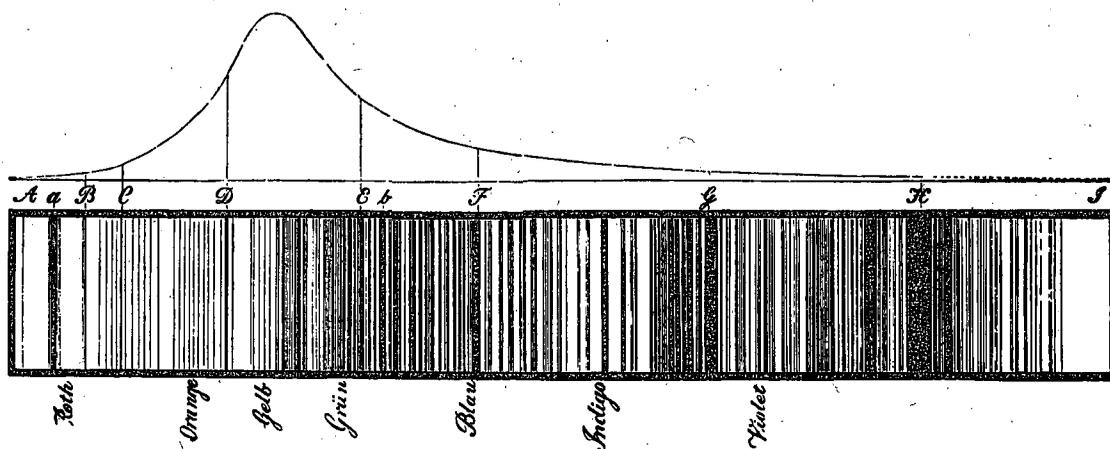


Diagrama das riscas escuras do espectro solar; FRAUNHOFER (1814-15).

na obra mais extensa e completa até hoje publicada sobre a espectroscopia.

«A imensa importância e a fertilidade do novo meio auxiliar oferecido à ciência por Kirchhoff e Bunsen com a Análise Espectral eram tão óbvias, e os seus trabalhos tinham sido executados de forma tão segura e irrepreensível, que causaram em todo o mundo a maior sensação, não só entre os sábios directamente interessados — físicos, químicos e astrónomos — como entre todas as pessoas cultas. Mas, enquanto por um lado se exprimia admiração pelos descobridores da Análise Espectral, não faltavam, também, os ataques que lhes eram dirigidos segundo duas direcções: uns afirmavam que

se atribuisse o devido peso aos estudos de outros investigadores, não se deixava de reconhecer a importância fundamental e a prioridade dos trabalhos realizados por ele e por Bunsen. Assim, Roscoe (6), em 1868, diz:

«As experiências que acabei de relatar, e os resultados delas deduzidos, foram principalmente levadas a cabo por um químico e um físico alemães cujas importantes descobertas tornaram os nomes de Bunsen e Kirchhoff celebrados no mundo científico.»

«Apesar destes filósofos serem os verdadeiros descobridores deste método, por o terem realizado com o devido rigor científico e estabelecido os fundamentos em que ele hoje se apoia, não devemos supor

que o caminho que conduziu a essa descoberta estivesse inteiramente por percorrer. Nenhuma grande descoberta é feita de uma só vez: encontram-se sempre os degraus que levaram até essa posição, e é um dever tomar conhecimento do que previamente tenha sido feito e dar o devido crédito aos observadores mais antigos.»

Veremos mais adiante que, se Kirchhoff reconhecia o interesse e importância de alguns trabalhos anteriores, não deixava de sentir igualmente as limitações que neles encontrava. Vem a propósito citar mais um extracto do Manual de Kayser que se refere, precisamente, à atitude de Kirchhoff perante os ataques que lhe eram dirigidos:

«Kirchhoff responde a uma parte dessas acusações passando porém em silêncio, e com todo o direito, os ataques feitos à justiça das suas observações e conclusões. Discute os trabalhos de Herschel, Talbot, Miller, Ångström, não lhe sendo difícil demonstrar em todos eles as contradições, ou inexatidões, que também pus em evidência ao mencionar esses trabalhos e que, precisamente, apesar das numerosas investigações, dificultaram até a Kirchhoff e Bunsen a descoberta da Análise Espectral e a sua difusão.»

Para bem compreendermos estas palavras de Kayser e ficarmos com uma ideia do rigor com que Kirchhoff expunha as suas opiniões, o que certamente traduzia uma atitude semelhante na execução do seu trabalho experimental, apresentamos em Apêndice uma tradução das «Contribuições para a História da Análise Espectral» de Kirchhoff.

Para terminar, e como homenagem a todos os que contribuíram para o estabelecimento de uma técnica experimental tão

frutuosa nas suas implicações teóricas como nas suas aplicações práticas, não encontrámos melhores palavras do que as de L. H. Ahrens (7):

«Spectrochemical analysis has sometimes been likened unto a skilled art — this indeed it becomes when we take up the merry chase of seeking the elements in their mineral hideouts. There they often defy our probing. Their unyielding tenacity to remain hidden is then matched by all the skill and ingenuity of the analyst. Very slowly, by dint of perseverance, each — even the rarest — is made to tell the fascinating story of its distribution in the crust and waters of the earth. Those elegant little lines have done their job. Here, however, the chase never ends... there is evermore to be told; and so, back to work.»

BIBLIOGRAFIA

- (1) *A Evolução da Óptica* (extracto da trad. do pref. do livro *Optik* de Max Born; tradução de L. Salgueiro) — *Gazeta de Física*, vol. II, Fasc. 3, pp. 71-75, 1950.
- (2) Schiek, Oswald — *Centenary of Spectral Analysis, in Commemoration of its Discovery by Robert Kirchhoff and Wilhelm Bunsen*. JENA REVIEW, n.º 5, pp. 143-146, 1959.
- (3) Twyman, F. — *Metal Spectroscopy*. Charles Griffin & Company Limited, London, pp. 1-41, 1951.
- (4) Weise, E. K. — *History and Origin (of Emission Spectroscopy)*. *The Encyclopedia of Spectroscopy*. Ed. George Clark, Reinhold Publishing Corporation, New York, pp. 188-199, 1960.
- (5) Kayser, H. — *Handbuch der Spectroscopie*. Verlag von S. Hirzel, Leipzig, vol. I, pp. 90-91 e 96, 1900.
- (6) Roscoe, Henry E. — *Spectrum Analysis*. Macmillan and Co., London, pp. 100-101, 1873, (3.ª ed.).
- (7) Ahrens, L. H. — *Spectrochemical Analysis*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1954 (2.ª ed.).

APÊNDICE

Contribuições para a História
da Análise Espectral (*)

Por G. KIRCHHOFF (1)

Nas minhas «Researches on the solar Spectrum and the Specter of the Chemical Elements» (2) fiz uma série de considerações acerca de anteriores pesquisas sobre esse mesmo assunto. Nessas observações mantive silêncio em relação a certas publicações — nuns casos por não estar a par delas, noutros por me parecer não apresentarem interesse especial para a história das descobertas em questão. Tendo entretanto tomado conhecimento da existência da primeira classe de publicações, e verificado que se tem dado maior peso à segunda classe de publicações do que eu tinha feito, esforçar-me-ei agora por completar aquela pesquisa histórica.

Entre os que se dedicaram à observação dos espectros das chamas coradas, devo mencionar em primeiro lugar Herschel e Talbot. Os seus nomes justificam uma notícia especial pois eles indicaram distintamente os serviços que este modo de observação pode prestar aos químicos. O conhecimento das suas investigações devo-o principalmente ao Professor W. Allen Miller, que delas apresentou um extracto numa prelecção republicada no número de 19 de Abril de 1862 do *Chemical News*. Ali se afirma que no volume de 1812 das *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, pp. 455, Herschel descreve abreviadamente os espectros do cloreto de estrôncio, cloreto de potássio, cloreto de cobre, nitrato de cobre e do ácido bórico. Diz o mesmo observador no seu

artigo sobre a Luz, na «Encyclopaedia Metropolitana», 1827, pp. 438: «Os sais de sódio dão um amarelo abundante e puramente homogéneo; os de potássio, um belo violeta pálido.» A seguir descreve as cores dadas pelos sais de cálcio, estrôncio, lítio, bário, cobre e ferro, e prossegue: «Entre todos os sais são os muriatos os que dão melhores resultados, sendo isso devido à sua volatilidade. Essas mesmas cores também aparecem quando um qualquer dos sais em questão é colocado (sob a forma de pó) na torcida de uma lamparina de álcool. As cores assim comunicadas à chama pelas diferentes bases fornecem, em muitos casos, um rápido e elegante processo de detectar quantidades extremamente diminutas dessas bases. Quando, segundo a recente prática do Tenente Drummond, pela acção do gás de oxigénio sobre as chamas de várias lamparinas de álcool, se aquecem violentamente pequenas esferas de terras puras, as suas superfícies produzem luzes de extraordinário esplendor que, ao serem examinadas pela análise prismática, mostram possuir em excesso os raios peculiares e definidos que caracterizam as tonalidades das chamas por eles coradas; desse modo não pode haver dúvidas de que tais cores resultam das moléculas da matéria corante reduzida a vapor e em estado de violenta ignição.»

Talbot diz (3): «A chama de enxofre e salitre contem um raio vermelho que me parece de natureza digna de menção. Este raio vermelho parece possuir uma refringência definida e ser característico dos sais de potássio, tal como o raio amarelo o é dos sais de sódio, embora, devido ao seu fraco poder iluminante, só possa ser detectado com um prisma. Se tal se puder admitir eu sugeriria, então, que quando um prisma revela a existência de um raio homogéneo de qualquer cor esse raio indica a formação ou a presença de um composto químico definido.» Um pouco adiante, referindo-se ao espectro

(*) Cf. «Spectrum Analysis» por Henry E. Roscoe, Macmillan and Co., Londres, pp. 132-139, 1863.

(1) Comunicação apresentada ao Phil. Mag., Fourth Series, Vol. XXV, p. 250, pelo Prof. Roscoe.

(2) «Researches on The Solar Spectrum and The Spectra of The Chemical Elements» Publicado pela Macmillan and-Cò., Cambridge e Londres, 1862.

(3) Brewster's Journal of Science, vol. V, 1826; Chemical News, April 27, 1861.

do fogo vermelho e à frequente ocorrência da risca amarela, diz: «As outras riscas podem ser atribuídas ao antimônio, estrôncio, &c. que entram nesta composição. O raio cor de laranja, por exemplo, pode ser o efeito do estrôncio pois o Sr. Herschell encontrou na chama do muriato de estrôncio um raio daquela cor. Se esta opinião estiver certa, e for aplicável aos outros raios definidos, um relance de olhos sobre o espectro prismático de uma chama pode indicar que ela contém substâncias que só poderiam ser de outro modo detectáveis mediante uma laboriosa análise química.» O mesmo físico, numa comunicação subsequente⁽⁴⁾, depois de dar uma descrição dos espectros do lítio e do estrôncio, continua: «Não hesito, portanto, em dizer que a análise óptica é capaz de distinguir uma da outra as mais ínfimas porções dessas duas substâncias e com igual segurança, senão maior, do que qualquer outro método conhecido.»

Nestas expressões, a ideia da «análise química mediante observações espectrais» é apresentada da maneira mais clara. Contudo, outras afirmações dos mesmos observadores, que aparecem nas mesmas memórias de onde foram extraídas as anteriores citações (mas não mencionadas no extracto do Professor Miller) contradizem redondamente as conclusões anteriores e colocam os fundamentos deste modo de análise em terreno altamente inseguro.

Herschell, na página 438 do seu artigo sobre a Luz, e quase imediatamente antes das palavras acima citadas, diz: «Em certos casos, quando a combustão é violenta, como no caso de uma lamparina de óleo soprada com um maçarico de boca (segundo Fraunhofer), ou na parte superior da chama de uma lamparina de álcool, ou ainda quando se deita enxôfre num cadinho ao rubro branco, produz-se uma grande quantidade de luz amarela definida e puramente homogênea que, no último caso, constitui quase toda a luz.

O Dr. Brewster também descobriu que a mesma luz amarela é produzida quando o espírito de vinho diluído com água é inflamado.»

Talbot declara: «Assim, os raios amarelos podem indicar a presença de sódio; contudo, eles aparecem frequentemente onde não se pode supor que o sódio esteja presente⁽⁵⁾. Refere a seguir que a luz amarela do enxôfre ardente, descoberta por Herschel, é idêntica à luz da chama de uma lamparina de álcool com uma torcida salgada e declara sentir-se inclinado a acreditar que a luz amarela que aparecia ao deitar sal numa folha de platina posta sobre uma chama «era mais devida à água de cristalização do que ao sódio: mas então,» continua, «Não é fácil explicar porque razão os sais de potássio, &c., quando colocados numa chama de gás dão, além da sua própria chama, mais ou menos luz amarela, a qual tenho verificado ser sempre igual nas suas características. O único princípio que estes vários corpos têm em comum com os sais de sódio é a água; apesar disso, penso que a formação ou a presença de água não pode ser a origem desta luz amarela pois o enxôfre ardente, substância com a qual se supõe não ter a água qualquer analogia, produz *exactamente a mesma luz amarela.*» «Talvez valha a pena assinalar,» acrescenta ele na mesma nota, «embora isso seja provavelmente accidental, que a densidade do enxôfre é 1,99 e quase *exactamente o duplo* da da água.» «Também é notável», continua ele no texto, «que o álcool queimado num vaso aberto, ou numa lamparina com torcida metálica, dê apenas um pouco de luz amarela enquanto que se a torcida for de algodão se obtém uma quantidade considerável dessa luz, e durante tempo ilimitado (Tenho verificado outros casos de mudança de cor das chamas, devidos à *simples presença* de uma substância *sem que em consequência esta sofra qualquer diminuição.* Assim, uma partícula de muriato de cálcio colocada na torcida de uma lamparina

(4) Phil. Mag 1834, vol. IV, p. 114; Chemical News, April 27, 1861.

(5) Brewster's Journal, vol. V, 1826.

de álcool produzirá durante uma noite inteira uma quantidade de raios vermelhos e verdes e sem que ela própria diminua sensivelmente»⁽⁶⁾.

Mais adiante, nessa memória, ele atribui a risca amarela, uma vez à presença de sais de sódio, e outra à presença do enxofre. Assim, na declaração acima mencionada, feita acerca dos espectros do fogo vermelho diz: «A risca brilhante no amarelo é sem dúvida causada pela combustão do enxofre»⁽⁷⁾.

Em vista do que atrás se disse temos de admitir que das investigações de Herschel e Talbot não é possível tirar a conclusão de que a referida risca amarela possa constituir uma demonstração positiva da presença na chama de compostos de sódio. Antes pelo contrário, as numerosas maneiras como a risca é produzida, levariam melhor à conclusão de que ela não depende de qualquer constituinte químico da chama, mas resulta de um processo de natureza desconhecida que pode manifestar-se, umas vezes mais facilmente, outras com dificuldade, com os mais diferentes elementos químicos. Se aceitarmos tal explicação, no que se refere à risca amarela, teremos de aceitar uma opinião semelhante em relação às outras riscas observadas no espectro que tinham sido examinadas muito mais imperfeitamente; nisto seríamos apoiados pela afirmação de Talbot de que um fragmento de cloreto de cálcio apenas *pela sua presença* na torcida de uma chama, e sem sofrer qualquer diminuição, faz com que apareçam no espectro uma risca vermelha e outra verde.

As experiências de Wheatstone⁽⁸⁾, Mas-

son, Ångstrom, Van der Willigen, e Plücker, a respeito dos espectros da fiação eléctrica ou da luz eléctrica (às quais já fiz referência nas minhas «Researches on the Solar Spectrum and Spectra of the Chemical Elements», Macmillan, Londres, 1862, p. 8), bem como as de Despretz⁽⁹⁾, das quais esse físico concluiu que as posições das riscas brilhantes do espectro da luz produzida por uma bateria galvânica permaneciam inalteradas ao variar a intensidade da corrente, poderiam servir de apoio à ideia de que as riscas brilhantes do espectro de um gás incandescente são unicamente dependentes dos constituintes químicos do gás; mas não poderiam ser consideradas como uma *demonstração* dessa opinião, pois as condições em que foram efectuadas tais experiências eram demasiado complicadas e os fenómenos que têm sede na fiação eléctrica eram por demais mal compreendidos. A força demonstrativa das experiências acima referidas torna-se menos persuasiva no assunto em questão devido às diferenças de cor visíveis na luz eléctrica de diferentes zonas de um tubo de Geysler, pela circunstância observada por Van der Willigen que obteve espectros diferentes ao fazer saltar uma fiação eléctrica, entre os mesmos eléctrodos, num gás de composição química constante, quando a densidade do gás variava entre limites suficientes e, finalmente, por uma observação descuidadamente feita por Ångstrom. Este físico diz⁽¹⁰⁾: «Wheatstone já notou que, quando os polos são constituídos por dois metais diferentes, o espectro contem as riscas de ambos os metais. Deste modo, torna-se interessante verificar se um composto desses metais, especialmente um composto químico, também dá as riscas de ambos os metais, ou se o composto se manifesta pela ocorrência de novas riscas. A experiência mostra que a primeira suposição está certa. A única dife-

⁽⁶⁾ Brewster's Journal, vol. V, 1826.

⁽⁷⁾ Um breve relato dos resultados de Herschel e Talbot, tal como aqui foram citados, foi feito por mim numa preleção realizada na Royal Institution em 5 de Abril, 1862, e reproduzida no Chemical News de 10 de Maio de 1862. — H. E. R.

⁽⁸⁾ Wheatstone procedeu a experiências não só com a fiação de uma máquina eléctrica mas utilizou igualmente uma fiação de indução voltaica (Report of the British Association, 1835; Chemical News, March 23 and March 30, 1861).

⁽⁹⁾ Comptes Rendus, vol. XXXI, p. 419, (1850).

⁽¹⁰⁾ Pogg. Ann, vol. XCIV, p. 150 (Translated in Phil. Mag. for May 1855).

rença observada é que certas riscas ou estão ausentes ou aparecem com menor nitidez; mas, nas ocasiões em que foram observadas, apareceram sempre nas posições em que ocorrem nos metais separados.» Porém, na frase seguinte, ele declara «Que no caso do zinco e do estanho as riscas do azul estavam um tanto deslocadas na direcção do extremo violeta mas esse deslocamento era muito insignificante.» Se esse deslocamento, por menor que fosse, *realmente* tivesse sido verificado, teríamos de concluir que as riscas brilhantes do espectro de fiação obedecem a outras leis diferentes das dos gases incandescentes, ou que estas riscas *não* dependem só dos constituintes químicos do gás considerados separadamente.

O assunto em questão, referente às riscas dos gases incandescentes, só poderia ser satisfatoriamente resolvido por meio de experiências realizadas nas condições mais simples — tais como, por exemplo, o exame dos espectros das chamas. O Professor W. Allen Miller fez observações desta natureza no ano de 1845 mas estas não trazem qualquer contribuição à solução do problema. O Dr. Miller tem o mérito de ter sido o primeiro a publicar diagramas dos espectros de chamas⁽¹¹⁾, mas estes diagramas só ao de leve atingem os seus fins, apesar de o Sr. Crookes, numa reimpressão do trabalho que acompanhava aqueles diagramas e publicada no *Chemical News*⁽¹²⁾, declarar: «Não podemos, é claro, reproduzir os diagramas coloridos com que [o trabalho de Miller] foi originalmente ilustrado; mas podemos garantir aos nossos leitores que, dando desconto à imperfeição da cromolitografia dezasseis anos atrás⁽¹³⁾, os diagramas dos espectros apresentados pelo Professor Miller são sob vários aspectos *mais rigorosos* do que os espectros coloridos apresentados em números recentes dos

periódicos científicos.» Em resposta a esta «garantia» do Sr. Crookes devo apenas fazer notar que, à laia de experiência, mostrei os diagramas do Professor Miller a várias pessoas familiarizadas com os espectros particulares, pedindo-lhes que indicassem o diagrama que pretendia representar, respectivamente, os espectros do estrôncio, do bário e do cálcio, e que de nenhuma vez foram escolhidos os que estariam certos.

Swan foi quem primeiro tentou comprovar experimentalmente se a risca amarela que aparecia quase sempre poderia ser unicamente devida à presença de compostos de sódio. No seu clássico trabalho de investigação «On the Spectra of the Flames of the Hydrocarbons»⁽¹⁴⁾ (referido tanto nas minhas «Researches» como no trabalho publicado por Bunsen e por mim) Swan mostra quão diminuta é a quantidade de sódio que produz esta risca distintamente; verifica que tal quantidade é inconcebivelmente pequena e conclui: «Quando de facto temos presente a difusão quase universal dos sais de sódio, e a notável energia com que produzem luz amarela, parece altamente provável que a risca amarela *R*, que aparece nos espectros de quase todas as chamas, seja, em todos os casos, devida à presença de diminutas quantidades de sódio».

O tema restrito da investigação de Swan era a comparação dos espectros das chamas de vários hidrocarbonetos. «Dessa comparação tem resultado que, em todos os espectros produzidos por uma substância, seja da forma C_rH_s ou da forma $C_rH_sO_t$, as riscas brilhantes têm-se mostrado idênticas. Contudo, em alguns casos, não foram observadas algumas das riscas muito fracas que aparecem no espectro da lamparina de Bunsen. O brilho das riscas varia com a proporção entre o carbono e o hidrogénio da substância que é queimada, sendo maior quando há mais carbono... A absoluta identidade que assim se mostra existir entre os espectros

⁽¹¹⁾ Phil. Mag. for August, 1845.

⁽¹²⁾ Chemical News, May 18, 1861.

⁽¹³⁾ Os diagramas do Professor Miller não foram impressos por cromolitografia, mas sim, como um exame pode mostrar, pintados à mão. — H. E. R.

⁽¹⁴⁾ Trans. Roy. Soc. of Edinburgh, vol. XXI, p. 414.

de diferentes compostos de carbono e hidrogénio não é digna de pouca nota. Ela prova: 1.º — que a posição das riscas do espectro não varia com a proporção de carbono e hidrogénio do corpo em combustão — como acontece ao comparar os espectros do hidrogénio ligeiramente combinado com carbono, CH_2 , do gás oleificante, C_2H_2 , e da essência de terebintina, $C_{20}H_8$; 2.º — que a presença do oxigénio não altera o carácter do espectro: assim, o éter, C_4H_5O , e o espírito de madeira, $C_2H_4O_2$, dão espectros idênticos aos da parafina, $C_{20}H_{20}$, e da essência de terebintina, $C_{20}H_8$.

«Em certos casos, pelo menos, a mistura mecânica de outras substâncias com o composto de carbono e hidrogénio não afecta as riscas do espectro. Assim, verifiquei que uma mistura de álcool e de clorofórmio arde com uma chama envolvida por um verde muito luminoso — aspecto característico da presença do cloro — e que não se observa qualquer risca no espectro. Contudo, quando a chama é soprada com um maçarico de boca, a luz do envólucro diminui e tor-

nam-se visíveis as riscas ordinárias do espectro dos hidrocarbonetos.»

Com esta investigação deu Swan uma valiosíssima contribuição para dar resposta à questão de saber se as riscas brilhantes de um gás incandescente são unicamente dependentes dos seus constituintes químicos; mas ele não respondeu, nem positivamente, nem na sua forma mais geral; de facto, não chegou sequer a pôr-se tal questão pois desejava limitar as suas investigações aos espectros dos hidrocarbonetos e só foi levado ao exame desta risca amarela pela frequência do seu aparecimento nesses espectros.

Ninguém, ao que parece, tinha claramente posto esta questão antes de Bunsen e de mim, sendo o esclarecimento de tal ponto o principal objectivo da nossa investigação em comum. Experiências muito variadas e na sua maior parte inteiramente inéditas levaram à conclusão em que actualmente se apoiam os fundamentos da análise química por observações espectrais.»

Tradução de R. A. DAVID GOMES

Novo sistema de unidades físicas

O Sistema Internacional (S.I.)

No dia 1 de Janeiro do corrente ano de 1962 entrou legalmente em vigor, em França, um novo sistema de unidades físicas denominado *Sistema Internacional* (S. I.). O respectivo decreto tem o n.º 61 — 501 e vem publicado no *Journal officiel de la République française*, de 20 de Maio de 1961 (*Lois et Décrets, Ministère de l'Industrie*, págs. 4584-4593), com a data de 3 de Maio.

O novo sistema de unidades passa a ser obrigatório em França (continental e ultramarina) não só nos estabelecimentos escolares de todos os graus de ensino como em quaisquer actividades comerciais e industriais. As infracções estão sujeitas a penas de multa e de prisão. O decreto permite o

uso de um número restrito de unidades à margem do sistema oficial, as quais são especificadas e definidas.

O Sistema Internacional consta de 6 unidades fundamentais (*unités de base*) e de unidades secundárias, que são 27. Determina o uso de múltiplos e submúltiplos das unidades anteriores (em número de 29) e autoriza o emprego de algumas unidades fora do sistema (em número de 20).

As unidades fundamentais são:

- o metro, unidade de comprimento
- o quilograma, unidade de massa
- o segundo, unidade de tempo