

**Buit i molècules**<sup>1</sup>

La teoria cinètica dels gasos permet de precisar les etapes en la realització, cada vegada menys imperfecta, del buit.

ELS GASOS ULTRARARIFICATS.—Una molècula-gram d'un gas qualsevol comprèn  $60,6 \cdot 10^{23}$  molècules, i ocupa un volum de 22,32 litres en les condicions normals de pressió (760 mm., de mercuri) i de temperatura, 0°C. En aquestes condicions un cmc cúbic conté, doncs,  $3 \cdot 10^{19}$  molècules. Si el contingut d'aquest volum unitat es dilata en el buit absolut, en un cub d'arestes un milió de vegades més grans, llargues de 10 quilòmetres, tindriem trenta molècules per centímetre cúbic; però, ensems, la pressió seria abaixada a una mil milionèsima part d'una mil milionèsima part d'una atmosfera. Suposant que una bomba de mercuri evacui tot altre gas diferent del vapor de mercuri en equilibri amb aquest líquid, ella reduiria la pressió a la sola tensió d'aquest vapor, o sigui, a 0°C, 5 cent-milionèsimes d'atmosfera. Si hom isola, aleshores, el vapor del contacte amb el líquid, i el condensa per immersió del recipient en aire líquid, s'abaixaria, encara, considerablement la pressió: però no, certament, fins al milionèsim del milionèsim d'atmosfera; quedarien, encara, més de 30 milions de molècules per centímetre cúbic<sup>2</sup>.

Aquest grau d'enrariment no ha estat encara realitzat al laboratori; però hi ha lloc a creure que l'estat de la matèria no es diferencia gaire del que assoleixen correntment avui dia els aparells de fer el buit.

Les propietats d'un gas, tals com la seva viscositat, és a dir, la resistència que el dit gas ofereix al moviment, depenen, en efecte, dels xocs de les molècules entre elles i contra les parets. El nombre mitjà de topades per segon d'una molècula amb altres, és el quocient de la seva velocitat mitjana pel seu camí mitjà de lliure recorregut, o sigui, per al vapor de mercuri a 0° C, sota pressió normal,  $17.000/10^{-5}$ . La velocitat no depèn, sinó, de la temperatura, i el lliure recorregut mitjà és inversament proporcional a la pressió. A una milionèsima d'atmosfera (sigui un micro de mercuri al manòmetre) aquest recorregut mesura, doncs, 10 cm, i el nombre de xocs moleculars és 1.700. Per a 0,1  $\mu$ . de pressió, el trajecte lliure és portat a 1 m, i els xocs són reduïts a 170. Aquests disminueixen, doncs, molt ràpidament. Per altra banda, el nombre mitjà per segon dels xocs d'aquesta mateixa molècula contra la paret del recipient, per exemple un litre de forma cúbica, seria el quocient de la llargària d'una aresta per la velocitat mitjana seguint aquesta direcció; aquest nombre no depèn, doncs, de la pressió. Quan aquesta és prou baixa perquè el lliure recorregut de les molècules sigui del mateix ordre que les dimensions del recipient, les propietats del gas es modifiquen, car els efectes dels xocs sobre les parets s'acosten als efectes dels xocs entre molècules. Les lleis que regeixen aquestes propietats marcaran un domeny de transició corresponent a aquestes pressions intermediàries. Per a enrariments en-

<sup>1</sup> H. DOPP, *Revue des Questions Scientifiques*, 20 setembre 1929. La millor obra francesa tractant de la "técnica del buit" és el recull de conferències-report publicat sota aquest títol per M. DUNOYER (París, Presses Univ. de France, 1924). Ha estat aquesta la principal font de documentació per a l'autor.

<sup>2</sup> És veritat que a l'escala del camp microscòpic un cmc és immens. Els microscopis a immersió permeten de distingir punts distants a dues dècimes de micró. En un espai de 10.000 microns cúbics, només hi haurien tres molècules, no cal dir que individualment imperceptibles.

cara més intensos, les propietats no canviaran gens, car l'efecte dels xocs entre molècules desapareix per a deixar lloc solament als efectes dels xocs sobre les parets.

Així, MAXWELL havia previst que, a les pressions ordinàries, el coeficient de viscositat d'un gas és independent de la pressió. La viscositat s'explica per l'intercanvi de les impulsions entre les molècules del gas. Sigui una superfície en moviment per relació a aquest gas. Una disminució de la pressió redueix, sens dubte, el nombre de molècules pròximes d'aquesta superfície; però, a l'ensem, augmenta en proporció llur lliure recorregut mitjà, car vénen de més lluny i es reparteixen a més grans distàncies; l'abast de les molècules compensa llur nombre en l'intercanvi d'impulsions productor del fregament de viscositat. No succeeix el mateix si l'enrarament és tal que el lliure recorregut assoleixi la grandària de les dimensions del recipient, per exemple, a les pressions inferiors a 1 mm de mercuri: la viscositat disminueix aleshores amb la pressió i ràpidament. Per a les pressions inferiors al micró, esdevé infinitament negligible <sup>3</sup>.

Un savi danès, M. KNUDSEN, pogué reconèixer així, en 1909, les lleis de l'escolament dels gasos en tubs estrets en equilibri de temperatura, en funció de la pressió del gas i del diàmetre del tub. Ell mesurà la velocitat amb la qual la pressió s'equilibrava, en l'hidrogen, l'oxigen, i l'àcid carbònic enrarits, entre dos recipients sota pressió molt lleugerament diferent, reunits per un tub llarg d'alguns centímetres, el diàmetre del qual és de l'ordre del mm o del quart de mm. KNUDSEN precisa la noció del cabal, com la quantitat de gas que s'escolaria per segon sota la pressió mitjana dels dos recipients per l'efecte d'una diferència de pressió d'una *barye*, o sigui d'una dina per centímetre quadrat, i trobà que per a les pressions superiors a 1 mm o 2 mm de mercuri el cabal és rigorosament proporcional a la pressió, de conformitat amb la llei de POISEUILLE per a l'escolament viscos <sup>4</sup>. Per a les pressions inferiors a alguns centèsims de mm de mercuri, el cabal és constant, independent de la pressió mitjana i de la viscositat, però en raó inversa de la rel quadrada del pes molecular del gas i en raó directa del cub del radi del tub. Per a les pressions compreses entre 1 mm i alguns centèsims de mm, el cabal disminueix d'antuvi menys de pressa que a raó de l'abaixament de la pressió mitjana; passa per un mínim per créixer després. El cabal és mínim quan el recorregut lliure de les molècules val, aproximadament, cinc vegades el radi del tub; aleshores, és inferior de 5 per 100 al cabal límit que correspon al cas de l'enrarament extrem.

M. KNUDSEN interpretà aquestes lleis i demostrà que, en els moviments de conjunt dels gasos ultraenrarits, els xocs mutus i la viscositat ja no intervenen. Les molècules d'un gas no reboten pas sobre les parets com bales elàstiques; elles són repel·lides en totes les direccions independentment de l'angle d'incidència, com si haguessin estat un moment absorbides per la paret, després expulsades per un mecanisme autònom.

Les recerques teòriques i experimentals de M. KNUDSEN foren el punt de partida de perfeccionaments considerables en la tècnica del buit i feren descobrir mitjans ràpids d'assolir els buits més elevats i, per tant, de mantenir-los. Aconduïren, també, a nous procediments per a mesurar-los.

<sup>3</sup> Sota un mil milionèsim d'atmosfera, enrarament certament assolit, el lliure recorregut de les molècules d'aire és de 80 metres.

<sup>4</sup> El coeficient de proporcionalitat conté en factor la quarta potències del raig del tub, i en denominador la constant de viscositat.

LES BOMBES MOLECULARS MECANQUES.—Dues qualitats caracteritzen, principalment, els diversos aparells per a fer el buit: l'enrarament límit que produeixen i la seva velocitat d'exhauriment de cabal. Aquest darrer pot definir-se així: el volum de gas extret per segon, mesurat sota la pressió mitjana existent en l'aparell durant aquest segon; o, encara, concretament, suposat la pressió límit negligible, el volum en el qual la bomba, en un segon, fa baixar la pressió a  $1/e$ , o sigui 36.8 per 100 de la seva valor inicial.

Certes bombes Geisler, basades en la repetició de l'experiència baromètrica, de TORRICELLI, podien assolir fàcilment una pressió de  $1 \mu$  de mercuri i empènyer fins a  $0.05 \mu$ , fins i tot a  $0.01 \mu$ : però eren necessàries hores, essent el cabal mitjà de 4 cmc, aproximadament.

Les trompes de mercuri, que arrosseguen els gasos en bombolles entre les gotes que cauen en un llarg tub capil·lar, poden abaixar la pressió, per ex., en un baló de  $1/2$  litre de capacitat, de  $500 \mu$  a  $0.16 \mu$  en 12 minuts amb un dèbit mitjà de 5.5 cmc i a  $0.07 \mu$  en 27 minuts, amb un cabal mitjà de 0.47 cmc solament.

La bomba rotativa de mercuri de GAEDE (1905), que suposa l'empleu d'una màquina ensebadora que produeix un primer enrarament, arriba a un buit-límit més elevat:  $0.01 \mu$  fins i tot  $0.005 \mu$  amb un cabal de moltes centenes de cmc.

M. GAEDE establí en 1912 un nou aparell molt potent: la "bomba molecular"<sup>5</sup>.

Sigui un recipient una part de la paret del qual és mòbil, per exemple l'espai comprès entre un cilindre fix i un cilindre coàxial que giravolta a l'interior del primer. Aquest espai és limitat lateralment per parets; un embà fixat al cilindre exterior, paral·lelament a les generatrius, toca gairebé el tambor mòbil, i pràcticament, priva al gas d'acabar la volta completa d'aquest darrer. Designem per  $A$  i per  $B$  els dos costats d'aquest embà que acaben, paral·lelament a les generatrius, l'espai en manxó. El tambor gira d' $A$  vers  $B$ .  $A$  comunica per tub amb el recipient a buidar;  $B$  desemboca sobre un tub d'evacuació. Quan el tambor arrossega les molècules, la pressió disminueix en  $A$  i augmenta en  $B$ . Mentre la distància de les dues parets cilíndriques, mòbil i fixa, és gran respecte del lliure recorregut mitjà, l'arrossegament de les molècules és regit per la viscositat i la teoria fa preveure que s'estableix entre  $B$  i  $A$  una diferència de pressió directament proporcional a la distància  $AB$ , a la velocitat lineal del tambor i al coeficient de viscositat del gas, inversament proporcional al quadrat de la distància de les parets. Però quan el camí mitjà de les molècules és gran respecte d'aquesta distància, és la relació de les pressions en  $A$  i en  $B$ , el que esdevé independent de la pressió mitjana; aquesta relació és tant més petita com més de pressa gira el tambor. Hom concep que si la velocitat lineal sobrepassés, per poc que fos, la velocitat mitjana de les molècules, serien en molt poc nombre les que, després del xoc, tindrien una composant adreçada endarrera, de  $B$  vers  $A$ . Però hom està dispensat de realitzar rotacions tan considerables, si s'efectua l'enrarament en cicles consecutius.

En la bomba de GAEDE, el cilindre fix és de bronze: dues parets el tanquen lateralment i serveixen de suports al cilindre giratori; un aparell ensebador acoblat hi produeix un buit inicial. El cilindre mòbil, igualment de bronze, té 100 mm de diàmetre aproximadament; la seva distància a la superfície interior del primer és, aproximada-

<sup>5</sup> Ella és recolzada sobre el fet, demostrat pels treballs de M. KUDSEN, que les molècules gasoses que xoquen contra una paret són repel·lides indiferentment en totes les direccions, com si elles haguessin estat momentàniament absorbides.

ment, de 0.01 mm. Porta ranures circulars (8 per exemple) que es parteixen en dos grups simètrics: les més fondes són de 23 mm envers el mig i la profunditat de les ranures externes és de 13 mm. Una mena de pinta, fixada al cilindre embolcall, porta dents desigualment llargues i desigualment amples, que penetren en les ranures fins a 0.1 mm del fons amb 0.1 mm de joc sobre el costat. Aquestes actuen l'embà entre els espais annulars que formen les ranures; de totes maneres, es fa comunicar una ranura amb la següent per mitjà de canals practicats en la pinta, per ordre de profunditat decreixent. Molt poques molècules s'escapen pels intervals capilars que han de fer possible la rotació del tambor, ja que els gasos molt enrarits es difonen molt lentament. El recipient que cal buidar està relligat en avall de la ranura del mig que és la més profunda: els gasos arrossegats d'allí vers l'altre costat de la pinta, travessen aquesta darrera pel canal que desemboca en la ranura següent, i així seguidament fins a la seva total evacuació per la bomba acoblada.

La màquina preparatòria ha d'establir un buit inicial suficient, determinat per la profunditat de les ranures i les dimensions de les dents. El buit-límit depèn, aleshores, de la velocitat de rotació. Vet ací un quadro indicant algunes pressions assolides (en microns de mercuri):

Pressió inicial	Nombre de voltes per minut			
	4000	6000	8200	12000
20 m m	3000	800	5	0.3
10 m m	80	2	0.05	0.03
1 m m	0.3	0.05	0.02	0.005
0.1 m m	0.03	0.01	No mesurat	No mesurat

El cabal màxim és de 1.400 cmc per segon, sota la pressió de 10  $\mu$ .

M. HOLWECK, en 1922, perfeccionà considerablement la bomba molecular; ell tancà en el buit preparatori tota la part giratòria, accionada sobre coixinets de boles, per un motor elèctric de camp giratori i simplificà força les disposicions mecàniques. El cilindre girador és llis. Les molècules arrossegades pel seu moviment segueixen aquí canals practicats en el cilindre fix, en doble filet helicoidal de pas oposat i de profunditat creixent a partir de les extremitats fins al mig. L'interval entre els dos cilindres pot ésser reduït així a 0.03 mm tot el més; i hom pot augmentar el diàmetre del tambor, així com la secció dels canals helicoidals. Una bomba d'aquest tipus, amb un cilindre giratori de 150 mm de diàmetre sobre 200 mm de llargària i set espires en cada una de les hèlixs, quan aquestes giren a 4000 voltes per minut amb un buit inicial d'1 mm, abaixa la pressió en un recipient de 5 litres de 0,1 mm a 0,0001 mm en 10 segons, o sigui amb un cabal mitjà de 2.300 centímetres cúbics per segon.

Aprofundint els canals helicoidals, i portant llur profunditat al centre de 7 a 12 mil·límetres, M. HOLWECK disminuï, encara, la resistència a l'escolament dels gasos i doblà gairebé el cabal. Des d'aleshores, el buit preparatori no ha d'ésser ja intens; car la pressió límit resta inferior a 0.001  $\mu$ , fins i tot quan hom parteix de 20 i més mil·límetres. Una trompa d'aigua és suficient per a escórrer l'aparell.

LES BOMBES MOLECULARS A DIFUSIÓ.— M. GAEDE, en 1915, concebé un aparell el principi del qual és notablement senzill. Els gasos tendeixen a barrejar-se i a difondre's els uns en els altres: com més considerable és el lliure recorregut mitjà de les seves molècules més ràpidament difusen aquests gasos. Si el recipient a evacuar co-

munica lateralment amb un corrent de vapor, després en un tub en el fons del qual hom escalfa mercuri, els gasos que conté es difondran indefinidament i seran arressegats en aquest corrent. El vapor de mercuri es difon bé, així mateix, en sentit invers en el recipient a buidar i tendeix a compensar l'enrariment; però és fàcil, abans que hi penetri, de condensar-lo sobre les parets, voltant determinades parts d'aquestes d'un refrigerant i de fer-lo fluir vers la massa líquida per alimentar el cicle d'evaporació. Aquesta es fa sota pressió reduïda mantinguda per una bomba primària.

El primer aparell a difusió de GAEDE assolia pressions de  $0.06 \mu$ , però amb un cabal bastant feble (de 70 a 40 cmc. sec). LANGMUIR, en 1916, trobà el mitjà de millorar aquest cabal; per a això, augmenta la secció del corrent de vapor de mercuri i la seva superfície de comunicació amb el recipient a evacuar; a més, disposà el refrigerant condensador de tal manera que els vapors de mercuri no puguin determinar un corrent en sentit contrari als gasos que es difonen.

Nombrosos models, en vidre o en metall, han estat després construïts segons els mateixos principis. L'lur cabal varia amb la secció de corrent del vapor en el qual poden difondre els gasos. És de l'ordre de 400 a 1500 cmc/sec. El buit primari a emprar és d'alguns centèsims de mil·límetre de mercuri, i àdhuc d'alguns dècims de mil·límetre amb la condició d'escalfar més el mercuri, per activar la seva evaporació.

Des del doble punt de vista del buit-límit i de la velocitat d'exhauriment, les bombes a difusió cedeixen el pas a la bomba molecular d'HOLWECK; però aquelles presenten un tal avantatge de simplicitat que és suficient de posseir un xic la pràctica del vidre per a construir-ne un mateix.

Existeixen tipus acoblats en sèrie, en els quals la rarefacció ja elevada que procura la difusió en un primer corrent de vapor de mercuri, és emprada com a buit inicial per al corrent en el qual difonen els gasos del recipient a buidar.

MANÒMETRES MOLECULARS.—Els manòmetres a membrana que es deforma sota una diferència de pressió aplicada sobre les seves dues cares, no poden assenyalar pressions inferiors a  $1 \mu$  de mercuri.

L'aparell més sensible que assenyala les pressions reduïdes per la desnivellació d'un líquid en dos vasos comunicants és el calibre de MAC LEOD ha aconseguit de fabricar-ne d'utilitzables per a les pressions compreses entre  $0.01 \mu$  i 4 mm de mercuri. Llurs indicacions s'acorden amb les dels manòmetres ordinaris. Per conèixer quina pressió regna en un recipient donat, hom determina l'ascensió d'una columna de mercuri que isola una part del gas en una bombona de capacitat  $V$  i que la comprimeix després en un volum  $v$ . Sigui  $h$  la diferència de nivell del mercuri en el tub comunicant amb el buit a mesurar i en la bombona; la llei de BOYLE i MARIOTTE dona la pressió inconneguda  $x$ , per l'equació:  $x = h v/V$ . Hom no pot donar a la relació  $v/V$  una valor inferior a  $1/100.000$ ; car, independentment de les condicions delicades de construcció i de manipulació, les causes d'error no permetrien pas de determinar una pressió inferior al centèsim de micró. Els errors resulten, principalment, de l'aplicació de la llei dels gasos perfectes en els casos de molt baixes pressions. Per a atenuar-les cal purificar curosament el mercuri i netejar la bombona el més perfectament possible dels gasos i vapors oclosos en les seves parets. El calibre pot, solament, servir per mesurar la pressió dels gasos permanents. Aquest té a més, l'inconvenient de no prestar-se a l'observació contínua; cada lectura suposa una manipulació de durada més o menys considerable.

Les propietats moleculars dels gasos ultra-enraris han suggerit procediments de mesura més delicats i més avantatjosos.

M. KNUDSEN ha pogut precisar que una diferència de temperatura entre dues parets immerses en un gas modifica la pressió en l'espai intermediari quan la distància és petita en comparació del lliure recorregut mitjà de les molècules. Siguen dues parets rectangulars paral·leles suspeses lliurement l'una davant de l'altra en un gas ultra-enrari. Si l'una està en equilibri de temperatura amb el recipient, i l'altra a una temperatura més elevada, la força viva mitjana de les molècules, i per tant la pressió, pujarà entre les dues plaques sobre la pressió del recipient. M. KNUDSEN establí una fórmula teòrica per a la dependència entre aquest excés de pressió, la diferència de temperatura aplicada a la pressió en el recipient i se'n serví per a mesurar d'una manera "absoluta" aquesta darrera pressió. El procediment és de delicada aplicació; però procura, realment, mesures "absolutes" per a les pressions inferiors al micró de mercuri, fins a les més baixes actualment realitzades, prop de 0.0001  $\mu$ . Però per a les pressions superiors al micró, la fórmula teòrica no és pas aplicable, i els fenòmens varien sensiblement d'un gas a l'altre. Amb tot, és sempre possible de comprovar el manòmetre, sigui per comparació amb el jauge de Mac LEOD, sigui per la introducció de gas que hagi sofert una expansió determinada a partir d'una pressió feble coneguda.

Aquests fenòmens de repulsió mútua de superfícies mòbils per efectes "radiomètrics" anàlegs al moviment de les aletes en el radiòmetre de CROCKES, són el principi comú de nombrosos tipus d'aparells pràctics de mesura dels buits elevats, que es diferencien per l'escolliment de les parets mòbils i la manera d'establir entre elles una diferència de temperatura.

Altres aparells estan basats sobre l'observació de la conductibilitat de la calor. Sigui un filament que travessa un recipient i portat a una temperatura més elevada que l'esmentat recipient. Aquest està submergit, per exemple, en un termostat, que li assegura una temperatura constant i uniforme: el filament, metàl·lic, de resistència òhmica determinada, és travessat per un corrent elèctric d'intensitat coneguda. Hom pot, doncs, observar l'excés de la temperatura del filament sobre la de les parets, i mantenir aquest excés malgrat el transport de calor que operen les molècules del gas del recipient. Aquestes molècules tenen una força viva mitjana determinada per la temperatura de les parets; les molècules que topen amb el filament, l'abandonen absorbint una força viva més considerable, que transmeten de l'una a l'altra en els seus mutus xocs fins a les parets. Si, per abaixament de pressió, el nombre de molècules que troben el filament baixa, la seva potència lliure augmenta en proporció, i la conductibilitat tèrmica del gas resta invariable, mentre el lliure recorregut mitjà de les molècules no assoleixi la distància del filament a les parets. Però si el buit és apurat més enllà encara, el nombre de partícules transportadores d'energia cinètica disminueix més, i a partir d'aquest moment, la conducció de calor disminueix també en funció de l'enrarament. Hom no pot establir la fórmula que relliga la conductibilitat a la pressió, puix que el canvi d'energia entre el filament i les molècules gaseoses depèn de les seves propietats específiques. Però ací encara és possible de contrastar els aparells per gastos ben definits, introduint en el recipient quantitats exactament determinades.

La viscositat dels gasos, així com llur conductibilitat tèrmica, és independent de la pressió mentre el camí mitjà de les molècules no sobrepassi la distància de les pa-

rets en moviment relatiu. Per a les pressions inferiors, la viscositat disminueix, i ràpidament, amb la pressió. Certs aparells han estat concebuts segons aquest principi. Hom hi observa, per exemple, el decreixement de les oscil·lacions d'un disc sospès a un fil de torsió, a molt petita distància d'un disc fix; o bé, hom fa girar ràpidament un disc sota d'un altre, sospès, i hom nota la posició d'equilibri d'aquest darrer. En certs models, contrastats empíricament, l'observació s'efectua sobre el decreixement de les vibracions d'una fibra de quars; aquests aparells són, de totes maneres, d'un ús molt delicat.

Assenyalem, per acabar, que una propietat molecular més complexa ha estat també objecte d'estudis manomètrics. La ionització dels gasos per un corrent d'electrons sota una caiguda de potencial accelerador està en relació, evidentment, amb la densitat d'aquests gasos, i per tant, també amb llur pressió. Alguns autors han establert sobre aquest principi els calibres de ionització. Aquestes són utilitzables entre 0.0001  $\mu$  i 50  $\mu$  de pressió i presenten l'avantatge de les mesures contínues, però suposen un estudi detallat dels factors de la ionització: densitat de corrent electrònic, potencial accelerador dels electrons, i densitat del gas ionitzat. El contrast, que necessàriament ha de fer-se, difereix per als gasos de diversa naturalesa.

### **El micro-anàlisi orgànic quantitatiu <sup>1</sup>**

Per aquell qui estudia la història de la Química, li sembla evident que els progressos d'aquesta ciència van íntimament relligats a l'establiment i al perfeccionament dels mètodes analítics. Aquest fet no pot sorprendre'ns, però potser hom l'oblida massa fàcilment i si la reconeixença dels homes va per instint vers aquells qui han ajuntat llur nom als grans descobriments, cal guardar-se de no deixar passar en silenci els obrers, sovint obscurs, que han fet possibles, preparant per pacients i sovint ingrates recerques, els mètodes d'anàlisi que en són la base sòlida i necessària.

El món modern ha comprès tan bé la necessitat de l'anàlisi, que avui ja no hi ha empresa industrial que no posseeixi un laboratori en el qual treballi tot un exèrcit de químics. És, gràcies a ells, que l'acer que surt d'un Bessemer o d'un Martin té la composició volguda, que el suc de sucre té les propietats requerides per a una bona cristallització, que les condicions de conreu de la remolatxa s'orienten vers un millor rendiment, que la indústria de les matèries colorants pot avui presentar-nos la gamma tan estesa dels seus productes.

A la base mateixa de la química orgànica hi ha, evidentment, l'anàlisi orgànic elemental quantitatiu: la primera cosa que cal saber d'un cos, és saber el que és, ja perquè hom vulgui assignar el seu lloc a un cos desconegut, ja perquè hom vulgui reproduir per síntesi una substància natural. Les tècniques han estat, en conseqüència, llargament i minuciosament estudiades: el químic posseeix a l'hora actual un mètode segur i que ha donat les seves proves. Fins sembla i tot que en aquesta via res nou veritablement hagi estat emprès.

D'una manera general, hom sap en què consisteixen aquests mètodes: la substància és cremada en un tub en presència d'un oxidant, el Carboni passa a l'estat de gas carbònic, l'Hidrogen a l'estat de vapor d'aigua. El corrent gasós arrossega

<sup>1</sup> Pierre RICARD, *Revue des Questions Scientifiques*, 20 de novembre de 1929.

aquests vapors dins d'aparells que absorbeixen separadament l'un i l'altre. Pesant-lo hom en coneix la quantitat, i per una senzilla regla de tres, del pes del gas carbònic i de l'aigua, hom coneix el pes de Carboni i d'Hidrogen. Si es tracta del Nitrogen, hom es limita a recollir-lo en sortir del tub de combustió i a mesurar el seu volum. La dosi de sofre, dels halògens (Clor, Bromi, Iode), del Fòsfor, etc., es fa, igualment, per combustió de la substància i fixació dels productes de la combustió sobre un reactiu apropiat. Per al Nitrogen, un altre mètode consisteix a transformar-lo en amoníac i a dosificar aquest pels procediments clàssics.

Tal com hem dit, aquests mètodes han donat llurs proves; hom coneix el grau de precisió que hom en pot esperar, i són d'un ús corrent i suficients en la gran majoria dels casos. L'ur simplicitat relativa farà que continuïn essent utilitzats, qualsevols que siguin els avantatges certs del micro-anàlisi.

Hi ha casos, tanmateix, en què són inaplicables. Aquell, per exemple, en el qual el cos a estudiar es troba en tan petita quantitat que és impossible de sacrificar-ne els pocs decigramms necessaris per a l'anàlisi. Ací no hi ha pas hipòtesi quimèrica. Les delicades operacions de preparació, d'isolament, de purificació, no donen, de vegades, més que una quantitat ínfima del cos del qual hom segueix l'estudi, o bé, encara, és necessari seguir la marxa d'una manipulació per anàlisis repetits freqüentment; si cal consentir de perdre cada vegada una part notable del producte, què en restarà al final? Un altre aspecte del problema: en el domeny de la química biològica, les quantitats de matèries primeres—sang, teixits, humors—no són pas il·limitades i si hom ha de repetir les extraccions, cal partir cada vegada de molt petites quantitats. Hom veu, doncs, que en un gran nombre de casos l'anàlisi ordinari no és ja suficient i que ha d'ésser substituït per una tècnica que permeti de partir de mil·ligrams de substància, en lloc de partir de decigramms.

Els primers assaigs de micro-anàlisi daten des del 1910 i són deguts al Prof. PREGEL da Graz (Àustria) qui acabà de posar-los a punt vers 1917, època en la qual publicà el conjunt de les seves recerques en el volum intitulat "Die quantitative organische Mikroanalyse". Aquests mètodes, però, no es generalitzaren fàcilment, sinó que, durant forces anys restaren gairebé inconneguts per una gran part del públic científic europeu. El micro-anàlisi entrà, per exemple, a França, gràcies a la incautació de l'Institut de Química biològica d'Estrasburg, on els alemanys deixaren llurs instal·lacions científiques intactes.

PREGEL explica així la iniciació del micro-anàlisi en la introducció de la seva obra: "Durant l'estiu de l'any 1910, jo havia arribat, en el transcurs d'una recerca particularment llarga, a isolar un producte de degradació que hom no podia obtenir més que en una quantitat extremadament petita; jo em trobava, doncs, en la següent alternativa: o continuar aquesta recerca partint aquesta vegada d'una quantitat extraordinàriament gran de matèria prima, o perfeccionar l'anàlisi quantitativ orgànic de tal manera que els anàlisis, fins i tot fets sobre quantitats de matèria molt petites, fossin suficientment exactes per permetre d'establir una fórmula amb tota certitud i s'em plantejà de bell antuvi, la necessitat de trobar un mètode de dosatge del Carboni i de l'Hidrogen i un mètode volumètric de dosatge del Nitrogen. Cap intent havia estat fet en aquella via, pel qual motiu em sembla, encara, més atractiu de furgar aquest domeny encara inexplorat i cultivar-lo.

Fou en aquest moment que EMICH, en presentar tota una sèrie de dosatges de cossos inorgànics, demostrava la possibilitat de treballar sobre petites quantitats de



matèria i els avantatges que en resultarien; era un motiu de més, sobretot, per raó de la diversitat de l'objecte, per marxar amb tota confiança vers la solució del problema posat."

Aquest exposat senzill amaga les enormes dificultats d'un tal projecte. L'anàlisi ordinari pesa decígrams de substància amb una balança sensible al dècim de mil·ligram, després aprecia amb el mateix instrument el canvi de pes d'aparells que pesen moltes desenes de grams. Per operar sobre mil·ligrams, calia, doncs, un instrument capaç de donar el mil·lèsim de mil·ligram. Tals instruments eren coneguts: la balança de SALVIANI (1903) pesava 100 mgs. al mil·lèsim, la de NERNST-BRILL, modificada per REISENFELD i WOLLER, 5 mgr. al centmil·lèsim; STEELE i GRANT assolien el milionèsim de mgr. en 1909, però totes aquestes balances són inaplicables al cas que ens ocupa. Construïdes per a finalitats particulars, d'una lleugeresa de construcció que les fa impròpies a tot ús corrent, tenen, sobretot, el defecte capital de no poder pesar més que quantitats molt petites, alguns mgs. tot el més. En principi, no és pas més difícil, en efecte, de realitzar una balança pesant al milionèsim alguns mgs. que una balança pesant 200 grams al dècim de mgr. En efecte, si no es tractés d'altra cosa que de pesar la substància a la partida, hom hauria pogut, sense massa dificultat, de procurar-se un instrument que registrés d'un centígram a un mil·lèsim de mil·ligram. Però no seria pas suficient, ja que contenint els aparells d'absorció clorur de calci i calç sòdica, són, necessàriament, bastant pesats i cal, també, pesar-los amb la mateixa precisió. Calia obtenir, doncs, una balança que pogués registrar des de 20 gr a un mil·lèsim de mil·ligram. L'empresa podia semblar folla i cal convenir que PREGL que concebé la cosa i KUHLMANN que la realitzà, tingueren una singular audàcia. Una tal pesada representa, en efecte, una precisió de l'ordre del deu-milionèsim i això per a un instrument que cal que sigui robust i d'un fàcil maneig. Aquesta micro-balança ha estat posada al punt primer a Alemanya per KUHLMANN, seguit després per altres constructors alemanys. La primera micro-balança francesa fou construïda per LONGUE sobre un principi diferent, del qual parlarem més endavant.

Una altra dificultat es presentava que podia semblar, també, infranquejable. Per pesar un mil·lèsim de mil·ligram no és suficient de posseir una balança que pugui donar una precisió d'aquest ordre, sinó, també, aparells que es prestin a mesures tan delicades. Hom concep, fàcilment, que el menor defecte de netedat sobre els aparells a pesar (navetes, tubs d'absorció, etc.), falsegi d'una manera notable els resultats de l'anàlisi; no calen molts grams de pols per fer un mil·lèsim de mil·ligram, i els tubs usats en el macro-anàlisi no podrien servir sense modificació. Cal evitar, també, la menor entrada d'aire durant l'operació, car essent l'atmosfera del laboratori carregada de gas carbònic i de vapor d'aigua, els resultats serien notablement alterats. En fi, darrera dificultat: realitzar un aparellatge tan perfecte, tan ajustat, que tota fugida sigui impossible, que tota causa d'error vinguda dels nombrosos enllaços sigui eliminada en tot el possible, que tota font eventual de Carboni, d'Hidrogen, etc., sigui allunyada, en fi, que tota una sèrie de detalls, els quals pràcticament no cal tenir en compte en el macro-anàlisi, siguin estudiats de molt aprop.

Per un mètode de treball rigorós, eliminant les unes després de les altres totes aquestes causes d'error, PREGL ha superat aquestes dificultats.

1. LA BALANÇA.—La balança de KUHLMANN no ofereix cap dificultat especial; és solament construïda amb més de compte que una balança ordinària de precisió. Un cavaller es desplaça sobre el regle; cada divisió del regle correspon a un dècim de

milligram i pel mètode de les oscil·lacions, hom determina el centèsim, després el mil·lèsim de mil·ligram: per a això, una gran agulla mitgera solidària del regle es desplaça davant d'una regla graduada, la imatge de la qual és engrossida per un mirall. Comptant les oscil·lacions d'una part i de l'altra de la posició d'equilibri i fent la mitjana de les dues oscil·lacions hom té directament el mil·lèsim. Aquesta balança és d'un maneig fàcil, la seva sensibilitat és constant qualsevol que sigui la càrrega; és robusta i fidel; el seu únic inconvenient és no ésser molt ràpida.

La balança francesa de LONGUE és aperiòdica, és a dir, que gràcies a un amortitzador d'aire, consistent en una campana sospesa sota el plateret de la balança i corrent amplament sobre un cilindre ple fix, el sistema oscil·lant pren ràpidament la seva posició d'equilibri i és la lectura directa d'aquesta posició, per mitjà d'un dispositiu clàssic de micròmetre i de retícula observat al microscopi, que dona el pes. El micròmetre, graduat en centèsims, permet apreciar el mil·lèsim de mil·ligram. L'avantatge de la balança de LONGUE sobre la balança de KUHLMANN és la rapidesa de la pesada; el sistema oscil·lant assoleix el seu equilibri en dos minuts, la lectura és feta immediatament.

Una pesada no requereix, doncs, més de tres minuts; aquesta rapidesa la fa preferible a la balança de KUHLMANN, a condició, de totes maneres, que la precisió i la sensibilitat siguin del mateix ordre de grandària.

A més de les dificultats de construcció, cal tenir en compte les d'instal·lació i de manipulació; cal, per emprar correctament aquests instruments, un luxe de precaucions que, de primer antuvi, poden semblar excessives. Cal, primer, sostreure la balança a totes les trepidacions; això s'obté amb una cadireta fixada en una paret espessa i coixinets de plom que reposen sobre els esmortidors de cautxú. Cal, després, evitar curiosament la influència de les variacions de temperatura, sobretot les procedents d'alguna font de calor col·locada lateralment, és a dir, que escalfi massa un costat de la caixa. Cal també, protegir-se contra els raigs solars; és preferible d'operar en una cambra negra i il·luminada per mitjà d'una làmpada elèctrica situada al sostre de la sala. A més, la balança s'ha de mantenir, com habitualment, tancada en el moment de la pesada i l'operador ha de situar-se el més lluny possible de l'instrument per tal d'evitar un escalfament intempestiu.

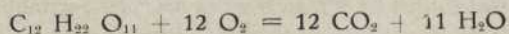
Malgrat totes les precaucions, hom no pot evitar que la temperatura de la sala varii una mica. Cal, doncs, tots els dies i, si cal, diverses vegades per dia, determinar, de nou, per una pesada en blanc, l'equilibri en buit, que és el que s'anomena el desplaçament del zero i corregir les lectures en conseqüència.

II. ELS APARELLS I ELS MÈTODES.—Donarà una idea general del mètode el següent estudi de dues tècniques tipus: el dosatge de Carboni i de l'Hidrogen per combustió, anomenat mètode de LIEBIG i el dosatge del Nitrogen pel procediment clàssic de KJELDAHL. Per a tots els altres mètodes: dosatge del Nitrogen pel procediment DUMAS, dosatge dels halògens i del Sofre, del Fòsfor i de l'Arsènic, dels metalls en llurs sals, micro-electròlisi, dosatge de la funció àcida, dels grups metoxil i etoxil, del grup metilè fixat al Nitrogen, determinació dels pesos moleculars per ebulloscòpia, pot consultar-se l'obra fonamental de PREGLE o els excel·lents articles de M. CORNUBERT en la *Revue Générale des Sciences* <sup>2</sup>.

<sup>2</sup> Cf. CORNUBERT, *Revue Générale des Sciences*, 1920, t. 31.

## 1. Dosatge de Carboni i de l'Hidrogen "Micro-Liebig"

Recordem breument el principi: un pes conegut de la substància estudiada és cremat en un tub de vidre poc fusible en presència d'un oxidant. El Carboni passa a l'estat de gas carbònic, l'Hidrogen a l'estat de vapor d'aigua: és la combustió pura i senzilla. En el cas de la sacarosa, per exemple, es tradueix per l'equació



Els gasos de combustió passen per un tub que conté calç sòdica que fixa el gas carbònic amb formació de carbonat i per un tub contenint un cos molt àvid d'aigua, el clorur de calci sec, que retindrà el vapor d'aigua. L'augment de pes d'aquests dos tubs donarà, d'una part, el pes de gas carbònic format i, d'ací, el del Carboni inicial; d'altra part, el pes de l'aigua, i, d'ací, el de l'Hidrogen. La cosa és senzilla en el cas d'un compost ternari com la sacarosa que, per combustió, només dona gas carbònic i aigua; però si es tracta de substàncies nitrogenades es formen compostos oxigenats del Nitrogen, que són retinguts a llur torn per la calç sòdica i vénen a augmentar indegudament el pes del gas carbònic i falsejar el resultat de l'anàlisi. El mateix succeiria per a una substància que contingués Sofre, Clorur, etc. Cal, doncs, desfer-se d'aquests productes pertorbadors: per a això hom introdueix en el tub de combustió cossos capaços, ja de retenir els productes en qüestió, ja de transformar-los de tal manera que no constitueixin un destorb. En micro-anàlisi, el carregament del tub és fet de manera que es pugui utilitzar en tots els casos: hom no s'ha de preocupar, doncs, del Nitrogen, del Sofre ni del Fòsfor, puix aquests seran automàticament retinguts i els resultats seran correctes sense precaució prèvia; primer avantatge ben precís.

Entrem ara en alguns detalls (fig. 1).

La combustió es fa en una corrent d'oxigen, lent i regular, substituït al fi de l'operació per un corrent d'aire destinat a escombrar el tub i a tornar als tubs absorbidors la mateixa atmosfera que al principi, de manera que les pesades siguin fetes en condicions idèntiques (si hom pesa al principi el tub omplert d'aire i al final el mateix tub omplert d'oxigen, la diferència de les densitats d'aquests dos gasos aportaria una lleugera inexactitud en la pesada). Hom concep, fàcilment, que les condicions òptimes són realitzades si, d'una part, en el tub de combustió el gas circula sota una certa pressió favorable al contacte i a l'oxidació, i si, per altra banda, en els tubs d'absorció circula sota una pressió veïna de la pressió atmosfèrica, de manera a evitar les escapades o les entrades d'aire que, en una operació tan delicada, són extraordinàriament de tèmper. Aquesta doble condició és realitzada de la manera molt enginyosa següent: abans d'ésser enviat al tub de combustió, el gas passa a un gasogen *A*, regulable molt fàcilment enfonzant més o menys la campana *a* en la proveta *b*, la pressió essent sempre igual a la diferència de nivell *h*. A més, un tap d'amiant una mica ferm (nomenat per PREGL amb el nom expressiu de tap-frè) col·locat a l'extremitat del tub de combustió, entorpeix el pas del gas i realitza, així, la pressió requerida. A continuació dels tubs absorbents, es troba, al contrari, un flascó de MARIOTTE *H* que permet, mitjançant el reglatge de la posició del tub d'escolament de l'aigua *t*, de tenir equilibri amb la pressió atmosfèrica. Darrera precaució: un compta-bombolles ben calibrat *B* (és a dir, tal que el nombre de les bombolles permeti de conèixer el volum del gas) és intercalat sobre el trajecte. Sabent, d'una banda, el volum de

gas a l'entrada per mitjà d'aquest compta-bombolles i, d'altra banda, el volum a la sortida pel volum de l'aigua recollida en *t*, hom té el mitjà de regular fàcilment el cabal de l'aparell, que ha d'ésser, per terme mig, de 3 a 4 cc per minut, durant tota la durada de l'operació.

El tub *D*, tal com ja hem dit, és carregat una vegada per totes. Pot servir per a 200 a 300 anàlisis, és a dir, durant un temps considerable, sense que hom hagi de preocupar-se de la naturalesa de les substàncies que s'hi cremen. Aquesta càrrega comprèn, en el sentit de la circulació dels gasos, llana d'argent *d*, destinada a aturar els halògens (per formació d'un halogenur d'argent) una barreja de cromat de plom i d'òxid de coure *e*, novament llana d'argent *f*, biòxid de plom dipositat sobre amiant

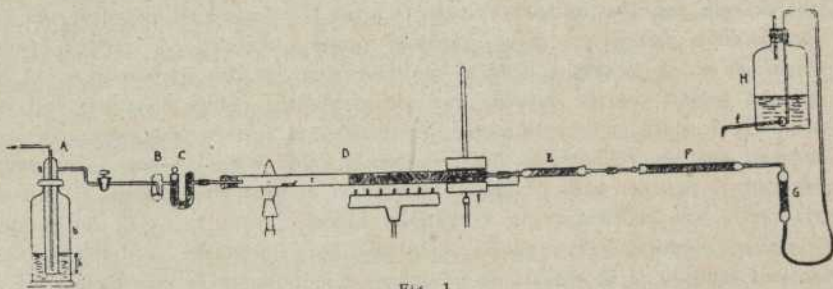


Fig. 1

Esquema de l'aparell de dosatge del Carboni i Hidrogen. A, gasogen; B, compta-bombolles; C, tub amb clorur de calci i calç sodada; D, tub de combustió en vidre de lena; E, tub absorbidor de clorur de calci; F, tub de calç sodada; G, tub de seguretat amb clorur de calci; H, flascó de Mariotte

*g* per a retenir els compostos oxigenats del Nitrogen; en fi, el tap-frè *h* del qual ja hem parlat. L'ús del biòxid de plom té, cal confessar-ho, un gros inconvenient, car aquest cos té la propietat de retenir aigua en una quantitat notable i variable amb la temperatura; hom deu, doncs, mantenir-lo a una temperatura elevada i constant envoltant la part del tub que el conté d'un manegui buit anomenat granada *l*, omplert d'un líquid de punt d'ebullició elevat (cimèn i petroli). Aquest manegui, escalfat per mitjà d'un cremador especial, permet d'eliminar aquesta causa d'error.

La substància continguda en una petita naveta de plati, si la substància és sòlida, en una ampolleta de vidre si és líquida, s'introdueix en la part anterior *c* del tub de combustió; s'escalfa suaument aquesta part, el reste essent escalfat al roig ombra per una petita làmpara de gas. Acabada la combustió, hom deixa refredar el tub en un corrent d'aire, amb la qual cosa tot està preparat per a la combustió següent.

Vegem, ara, als aparells d'absorció. Aquests són, senzillament, petits tubs *E*, *F*, de forma particularment estudiada per a permetre una neteja fàcil i meticulosa. L'ur obertura és capillar, i són precedits d'una avant-cambra, dispositiu destinat a reduir al mínim els canvis amb el medi exterior. Abans de cada pesada, aquests tubs són curosament eixugats, sempre de la mateixa manera, successivament amb una franela i una pell de camussa (mantinguda lleugerament humida per evitar els errors deguts al desenvolupament de càrregues electrostàtiques), després deixats un cert temps, sempre el mateix, perquè els esmentats tubs reprenguin l'equilibri de tem-

<sup>3</sup> M. NICLEUX ha preferit substituir aquest manegui per una resistència elèctrica proveïda d'un regulador de mercuri més còmode i més net.

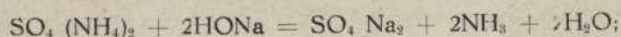
peratura i pes constant. Són pesats en la micro-balança, i ajustats al bec del tub de combustió per mitjà d'enllaços de catxú que hagin sofert un tractament especial destinat a fer-los impermeables i no higroscòpics. Acabada la combustió, seran separats, cixugats i pesats. Aquesta operació tan senzilla en aparença, no és la que ofereix menys dificultats: cal, en efecte, que els tubs siguin perfectament nets si hom vol vanar-se d'assolir la precisió del mil·lèsim de mil·ligram; però tot escalfament intempestiu del tub durant aquesta manipulació provocarà, en el moment del refredament, una entrada d'aire, i per tant, un error per excés, ja que l'aire d'un laboratori és, sempre, bastant ric en vapor d'aigua i gas carbònic.

Tota la sèrie d'aquestes operacions només haurà exigut un quart d'hora. Si hom fa molts anàlisis seguits, la pesada dels tubs, després del primer anàlisi, serveix de pesada inicial per a l'anàlisi següent; la pesada de substància pot fer-se durant la pesada de refredament dels tubs, amb la qual cosa *hom arriba fàcilment a fer quatre anàlisis en una tarda*. Tota vegada que l'anàlisi ordinari demana moltes hores, es realitza un guany de temps considerable. I això sense el més petit perjudici de l'exactitud.

## 2. El micro-dosatge del Nitrogen pel procediment Kjeldahl.

La combustió d'una substància en atmosfera oxidant dóna naixença, com hem vist, a compostos oxigenats del Nitrogen que hom fixa sobre l'òxid de coure. Si la combustió té lloc en un corrent de gas carbònic en presència d'un cos oxidant, el Nitrogen és deslliurat, mentre que el Carboni i l'Hidrogen donen, com precedentment, gas carbònic i aigua. És suficient d'absorbir el gas carbònic per una solució i de recollir el Nitrogen que es desprèn: del seu volum hom dedueix el pes. Tal és el mètode de DUMAS, estès, també, al micro-anàlisi.

El principi del mètode de KJELDAHL és tot un altre. La mostra és atacada en calent per l'àcid sulfúric: el Nitrogen passa a l'estat de sulfat d'amoníac. Després, en una segona operació, l'amoníac és substituït per una base forta:



L'amoníac que es desprèn és, després, recollit i dosificat pels procediments alcalimètrics ordinaris.

Aquest mètode ha estat objecte d'un molt gran nombre de treballs, la finalitat dels quals era de fer possible l'atac sulfúric: cal, en efecte, afegir en realitzar-lo, substàncies el rol de les quals no és sempre ben conegut, per bé que llur presència és necessària. En tots els casos, aquesta primera part de l'operació és llarga i penosa quan hom se les heu amb cossos que resisteixen a l'acció de l'àcid sulfúric. Si l'atac es porta sobre de mil·ligrams i no ja sobre de decigrams, aquests inconvenients desapareixen.

La transformació del Nitrogen en sulfat d'amoníac es fa en un molt petit matraç (el volum de l'ampolla és de 15 cc) en el qual hom introdueix de 2 a 5 mgr de substància, 1 cc d'àcid sulfúric, un petit cristall de sulfat de potassi destinat a elevar el punt d'ebullició de l'àcid, i una mica de sulfat de coure, que juga el rol de catalitzador. Després, hom escalfa a l'ebullició sobre una petita flama fins que el líquid es descolori. Si la substància costa d'atacar, hom afegeix vers la fi, una gota d'alcohol com a font accessòria de Carboni. L'operació ha demanat un quart d'hora o una mitja hora, segons la naturalesa del producte examinat. L'avantatge del proce-

diment és evident: Aquest atac, en macro-anàlisi, demana, de vegades, moltes hores i després abundants fumarelles d'àcid sulfúric; en canvi, en micro-anàlisi, una dotzena de matraços poden bullir junts sota una petita campana sense que l'aire del laboratori en resulti viciat de cap manera; són tan dèbils les quantitats d'àcid posades en joc!

Es tracta, després, de separar i de dosificar l'amoniac. L'aparell imaginat per PARNAS i WAGNER (fig. 2) és extremament còmode. El líquid del matraç és decantat quantitativament en una esfera de vidre de coll llarg *A*, en el qual ve a bombollar vapor d'aigua produït en una esfera *B* escalfada a l'ebullició. Un tub de desprendi-

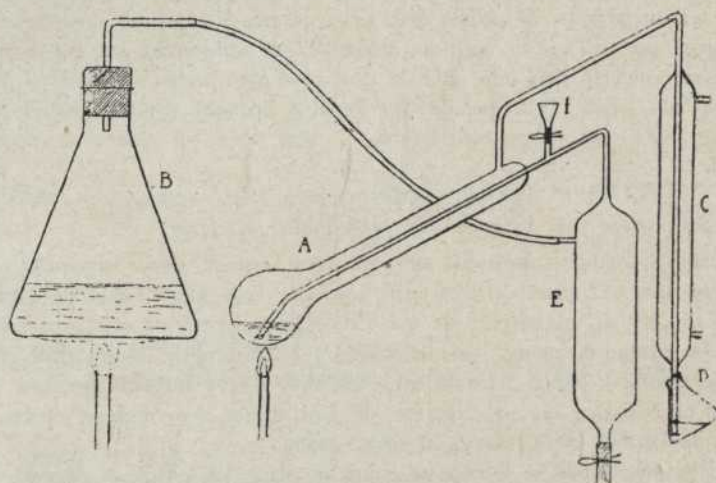


Fig. 2.

Esquema de l'aparell per al dosatge del Nitrogen (Micro-Kjeldahl). *A*, baló de destil·lació; *B*, generador de vapor; *C*, refrigerant; *D*, recipient amb ClH titolat, per retenir l'amoniac; *E*, recipient de purga; *F*, embut per a la introducció del líquid

ment condueix els vapors a un refrigerant descendent que els condensa. Hom afegeix, doncs, al líquid certa quantitat de lleixiu de sosa per separar l'amoniac i hom destilla en un corrent de vapor d'aigua. L'amoniac és recollit en *D*, en un volum conegut d'una solució d'àcid clorhídric. La destil·lació és acabada en un temps molt curt. Hom titola, aleshores, l'àcid per retorn mitjançant un licor contenint sosa i hom dedueix fàcilment la quantitat d'amoniac o la de Nitrogen inicial.

L'enginyositat d'aquest aparell resideix en el dispositiu següent: entre el globus producteur de vapor *B* i el globus de destil·lació *A* hi ha intercalat un gros tub vertical amb aixeta inferior de purga *E*. A més, sobre el tub de desprendiment de vapors amoniacals, un embut *f* permet d'introduir directament el líquid en el globus de destil·lació. Així comprès, l'aparell no té mai necessitat d'ésser desmuntat i es buida i es renta automàticament. Refredant el tub *E*, hom hi crea una depressió que aspira el líquid del globus de destil·lació. Es buida, substitueix per aigua i es repeteix l'operació. Amb dos lavatges, tot està a punt per a l'operació següent; destil·lació, titolació i lavatges no han demanat més de sis minuts. Hom comprèn, així, que disposant en sèrie els matraços d'atac per l'àcid sulfúric hom pugui fàcilment fer tres torns de dotze dosatges en un matí.

Com a indicador s'empra el roig de metil, que es colora rosa amb l'àcid i groc amb la sosa. Les buretes tenen de particular que la superfície del líquid apareix colorida sobre fons blanc mat sota la forma de dos meniscos simètrics que s'ajunten al mig en una punta; és sobre aquesta punta que es fa la lectura, sobre una graduació en centèsims de centímetre cúbic. L'escolament es fa per un tub de vidre adargassat (amb una mica d'habilitat se'l prepara un mateix) que dóna gotes d'un centèsim de centímetre cúbic. Emprant solucions a 1/70 normals, un càlcul senzill permet de convèncer-se que 0 cc. 01 correspon a dos mil·lèsims de mgr. de Nitrogen; la precisió és ben bé de l'ordre de la grandària buscada.

En fi; si el dosatge del Nitrogen s'ha de fer sobre una solució, hom extreu aquesta per mitjà d'una micro-pipeta d'escolament total, el principi de la qual és euginyós. Que hom imagini una pipeta ordinària en la qual és intercalat entre el tub d'aspiració i la part bufada, un curt capillar: el líquid, aspirat fins als nivells inferior del capillar, pujarà de seguida en aquest darrer i s'aturarà a la part superior, i, per tant, sempre al mateix nivell (la viscositat de la solució influeix, evidentment; però el diàmetre interior molt feble del capillar fa que la diferència sigui absolutament negligible). És suficient de buidar la pipeta de seguida, rentar-la i recollir l'aigua de rentatge. Aquesta és pesada una vegada per totes a la micro-balança. Hom pot, així, partir d'un volum conegut al centèsim de centímetre cúbic gairebé.

Aquest mètode és, doncs, senzill i molt ràpid; l'aparellatge és poc complicat, el nombre de manipulacions reduït al mínim. La tècnica és tan perfecta que els resultats són, sempre, correctes i no és pas aquesta una de les menors sorpreses del micro-analista novici que compara les seves xifres amb la teoria i constata que des del primer dosatge, la desviació no és pas superior a la que es tolera pel Kjeldahl.

### **Propagació de les ondes hertzianes <sup>1</sup>**

Després de la descoberta de les ondes electro-magnètiques, l'estudi de llur propagació ha estat objecte de nombroses recerques teòriques i experimentals. El comandant Merz n'ha traçat la història, la qual divideix en tres períodes, després dels principis de la radiotelegrafia <sup>2</sup>.

D'antuvi, hom s'ocupà de l'emissió de les ondes llargues a curta distància. Hom suposà l'aire perfectament isolant, el sòl pla i conductor; després, hom considera el sòl com a mal conductor.

Més tard, per explicar els efectes a gran distància, hom tingué en compte la corbatura de la terra, després l'estat elèctric de l'atmosfera.

PROPAGACIÓ A CURTA DISTÀNCIA.—El Sr. A. BLONDEL, en 1903, calculà la forma de radiació d'una antena vertical a sobre d'un terreny conductor perfecte; l'antena equival, amb la seva imatge en relació al sòl, a un doblet d'HERTZ. A algunes llargàries d'onda, la superfície d'onda es desenrotlla en hemisferi centrat sobre l'emissor. El camp magnètic periòdic és a tot arreu tangent al cercle paral·lel horitzontal; el camp

<sup>1</sup> H. DOPP, *Revue des Questions Scientifiques*, 20 novembre 1929.

<sup>2</sup> "La propagation des ondes electromagnetiques", *Revue Generale des Sciences Pures et appliquées*, vol. 38, 1927, pàg. 5-14.

elèctric, tangent al cercle meridià. Llur intensitat mitjana, màxima prop del sol, decreix sobre un mateix meridià i s'anulla a sobre de l'antena. L'energia rebuda a distància és directament proporcional al quadrat de la intensitat del corrent d'emissió mesurat sota de l'antena i inversament proporcional al quadrat de la llargària d'onda i de la distància. DUDELL, en el termo-galvanòmetre, i TISSOR en el balòmetre, han confirmat aquests resultats del càlcul per a distàncies que arriben a 100 quilòmetres.

Si el sol és mal conductor, les condicions canvien; aquest absorbeix una part de l'energia. El camp magnètic resta horitzontal. Però el camp elèctric prop del sol no és ja vertical, sinó que s'inclina lleugerament endavant vers l'exterior. La seva component horitzontal causa un corrent penetrant tant més intens com la llargària d'onda és més considerable.

SOMMERFELD calculà que hom pot, en aquest cas, distingir tres parts en la radiació. Hi ha dues ondes, que ell anomena *ondes d'espai*. L'una s'escampa en l'atmosfera, amb una energia que varia en raó inversa del quadrat de la distància. L'altra penetra en el sol i s'hi esmortueix. La tercera, que ell anomena *onda de superfície*, relisca sobre el sol amb una energia inversament proporcional al recorregut i a més, esmortuïda. Aquesta pot ésser relativament considerable a una certa distància de l'antena, i desapareixer, després, bastant ràpidament. Ella absorbeix tanta més energia com més curta és la llargària d'onda i menys bon conductor és el sol. El seu abast, no essent, generalment, gran, cal evitar aquest consum inútil, augmentant la longitud de les ondes emeses.

PROPAGACIÓ A LLARGA DISTÀNCIA.—De 1903 a 1918, matemàtics tals com MACDONALD, POINCARÉ, NICHOLSON, WATSON i VAN DER POL, es dedicaren a calcular la propagació a gran distància, per difracció al voltant de la superfície corba de la terra, sempre suposant l'atmosfera un isolador perfecte. Les seves fórmules expressen totes la força electromotiu en el lloc receptor com producte de tres funcions: una, de la llargària d'onda; la segona, de l'angle dels raigs que uneixen el centre de la terra a l'emissor i al receptor; la tercera, una exponencial que depèn, a la vegada, de les dues variables precedents.

El problema fou estudiat, per altra banda, seguint l'observació. AUSTIN, de 1909 a 1913, notà la intensitat relativa d'ondes compreses entre 1500 i 3000 metres que emetien vaixells tot allunyant-se d'Amèrica fins a 4.200 quilòmetres. Continua els seus assaigs en 1916 i durant la guerra, especialment a Darien, prop de Panamà, on ell escoltava llocs que emetien, sobre 3.800 a 10.000 metres, a distàncies compreses entre 3.300 i 9.000 quilòmetres. El seu mètode, era el del telèfon shuntat; una resistència variable és col·locada en derivació sobre el telèfon receptor dels senyals; hom la regula per disminuir el so percebut fins al dintell de l'audibilitat; la seva valor informa, aleshores, sobre la intensitat del corrent detectat.

Les observacions del camp radiat es feren, després, molt més exactament. M. MESNY, per exemple, a Meudon, substitueix el telèfon per un galvanòmetre, les desviacions del qual observa. Per mesurar la radiació rebuda, orienta el quadre de recepció de manera a suprimir l'acció de l'emissor, i provoca una emissió local sobre la mateixa llargària d'onda, regulant la intensitat per tal d'assolir la mateixa desviació del galvanòmetre. Coneixent les característiques de l'emissor local, deduí, per comparació, la intensitat de la radiació percebuda.



D'aquest conjunt de mesures, en resulta la fórmula empírica dita d'AUSTIN<sup>a</sup> valedora fins a 6.000 quilòmetres de distància, però solament per aproximació, car durant el dia, el camp té, generalment, una intensitat doble de la valor que indica la fórmula; i durant la nit el camp pot variar molt ràpidament en la relació de 10 a 1. El mateix AUSTIN, ha notat, per l'evaluació molt freqüent de l'estació de Nauen, de 1915 a 1921, que la intensitat canvia molt del dia a la nit, i d'una època de l'any a l'altra. Per exemple: camps mitjans de 7,5 i 8 microvolt en gener i febrer s'elevaven fins a 88 en novembre del mateix any.

Independentment de les variacions del camp, la intensitat mitjana observada difereix molt de la calculada segons la difracció, en la fórmula definitiva de VAN DER POL. Més de 1.000 vegades superior a 1.000 quilòmetres, ella assoleix sobre ondes llargues 6.000 quilòmetres i, més enllà, valors molt milers de vegades, àdhuc un o dos milions de vegades, més grans.

La hipòtesi de la difracció en una atmosfera que fos un dielèctric pur no és, doncs, suficient. La intensitat del camp radiat a molt gran distància i les seves grans variacions traeixen la intervenció de factors, els quals cal tenir en compte.

Hom ja havia remarcat ben aviat que la transmissió dels senyals de T. S. F. s'operava millor a la nit que de dia, i hom ho atribuï, d'antuvi, a l'acció del Sol. MARCONI cregué que la ionització provocada durant el dia al voltant de l'antena emissora absorbia en gran part l'energia. Però, si fos així, la recepció hauria d'etenuar-se àdhuc a poca distància; ço que no és pas la realitat.

Que el Sol influeix en la propagació, és, de totes maneres, cert. Car la facilitat de les comunicacions varia notablement amb la posició de la zona d'atmosfera que separa la llum de la foscor. La transmissió és reforçada en aquests dos darrers casos, quan la nit o el dia, s'acosta al lloc més oriental.

KIEBITZ, en 1913, proposà una teoria que té en compte la constitució de l'atmosfera, sense considerar encara el seu estat elèctric. Per sobre de la troposfera, on els corrents de convecció brassen la barreja dels gasos, en l'estratosfera, els gasos es superposen en capes de densitat decreixent; a algunes desenes de quilòmetres d'altitud, gairebé no hi resta més que l'heli i l'hidrogen. L'índex de refracció d'aquestes capes va disminuint; d'ací resulta que els raigs electromagnètics s'encorben i són orientats vers la terra en lloc de perdre's en l'espai. La composició de l'estratosfera afavoreix, doncs, la propagació de les ondes a gran distància.

Hi ha, doncs, motiu per a considerar l'estat d'electrització de l'atmosfera. En 1902 KENNELLY i HEAVISIDE, gairebé ensem, formulaven la hipòtesi que a una centena de quilòmetres d'altitud es troba una capa ionitzada, per tant, conductriu, neta-ment distinta de l'atmosfera inferior, que reflecteix les ondes hertzianes de la faisó d'un mirall. La ionització seria causada per polsagueres electritzades projectades del

<sup>a</sup> Heus ací la fórmula arreglada pel mateix AUSTIN

$$e = 120 \pi \frac{h I}{\lambda d} \sqrt{\frac{\theta}{\sin \theta}} \exp \left( - 0.0014 \frac{d}{\lambda^{0,6}} \right)$$

en la qual  $e$  representa la força electromotriu en el receptor, en microvolt per metre;  $h$ , l'alçada dita efectiva de l'antena emissora (sigui en general 50 ó 60 % de l'altura dels seus suports);  $I$ , la intensitat de corrent mesurada a la seva base, en amper;  $\lambda$  la llargada d'onda;  $d$ , la distància, en quilòmetres;  $\theta$  l'angle dels raigs que assoleixen el centre de la Terra a l'emissor i al receptor.

Sol per la pressió de radiació, que s'aturen a una altura determinada, en raó de la viscositat creixent de l'atmosfera on elles penetren. Altres autors atribueixen aquesta ionització als raigs  $\alpha$  o  $\beta$  o, simplement, als raigs ultravioleta.

VEGARD, basant-se en l'espectre de les aurores boreals localitzades en aquestes regions elevades, pensà que partícules electritzades de nitrogen sòlid tracen una franca demarcació a sota de la capa de KENNELLY-HEAVISIDE.

WATSON refeu els càlculs basats sobre la sola difracció de l'aire suposat dielèctric, afegint la hipòtesi de la reflexió sobre la capa superior conductriu. Els resultats concordaven molt suficientment amb la fórmula d'AUSTIN.

Per a millor explicar les variacions i les irregularitats constatades en les ràdio-comunicacions, molts autors admeten que la capa conductriu no s'atura pas a un límit inferior net, sinó que és limitada d'una manera irregular i variable.

De totes maneres, la hipòtesi de KENNELLY-HEAVISIDE no és pas suficient. Aquesta no explica la diferència observada del dia a la nit en les transmissions; aquesta diferència hauria de resultar d'una variació massa brusca en l'estat elèctric de la capa quan desapareix la llum solar.

ECCLES, en 1912, s'aproximà, sembla, molt als fets d'observació, afegint a la hipòtesi d'una capa exterior electritzada per agents còsmics, la consideració de ionització provocada pel Sol en les capes menys elevades. Hom sap, en efecte, que el grau de ionització creix amb l'altitud. ECCLES demostrà que les ondes es propaguen tant més ràpidament en una regió com més intensa hi és la ionització, i això en funció de la llargària d'onda. El front d'una onda emesa en l'atmosfera corre, doncs, més de pressa a dalt que a baix. Així, els raigs es desvien per una mena de refracció contínua, que els dirigeix vers el sòl. La ionització de la baixa atmosfera essent menor durant la nit, la intensitat més gran de transmissió que hom constata s'explicaria aleshores per dues raons: els sons, menys nombrosos en les capes baixes, absorbeixen menys energia i els raigs devinguts més intensos fins a la capa superior conductriu hi experimenten una reflexió regular.

L'ús de les ondes curtes conduí a la descoberta de nous fenòmens; féu acomodar i precisar una mica els punts de vista teòrics precedents; àdhuc permeté de començar a verificar-ne certs aspectes per diferents experiments.

PROPAGACIÓ DE LES ONDES CURTES <sup>4</sup>.—Després dels primers assaigs de T. S. F. fins a 1921, hom s'aplicava a augmentar la intensitat de les ràdio-comunicacions desenrotllant la potència dels llocs d'emissió. En aquesta via, hom augmentava la capacitat de les antenes i, per consegüent, la llargària de les ondes. Els acords internacionals que reglamentaren l'ús de les gammes de longituds no estipularen res relatiu a les ondes inferiors a 200 metres. Els amateurs se n'aprofitaren per a comunicar en ondes més curtes, gràcies a les làmpares de tres elèctrodes, i descobriren, així, notables propietats de les radiacions hertzianes d'alta freqüència.

De bell antuvi, un abast fora de proporció amb el de les ondes llargues, vistes les dèbils potències posades en joc. Des del 1921, hom realitzà, a Amèrica, sense ni tan sols un kilovat de despesa, comunicacions a molts milers de quilòmetres, per-

<sup>4</sup> A més de l'article esmentat ací, convé fer remarcar l'article del mateix autor, Com METZ, "Les ondes curtes", *Revue scientifique illustrée* 1926. M. R. MESNY ha publicat sota el títol "Les ondes elèctriques curtes", una sèrie de conferències-reports fetes a la Societat Francesa de Física. París, Blanchard, 1927.

cebudes fins a Escòcia, i a l'any següent fins a França. A la fi del 1923, amateurs francesos i americans corresponien bilateralment sobre ondes de 100 metres amb menys de 110 wats. L'any següent, senyals emesos a França foren sentits a Austràlia i a Nova-Zelanda, i hom assajà amb el mateix èxit ondes encara més curtes i de potències encara més limitades. En 1925, hom es relacionava entre els Estats Units i França, sobre 20 metres amb algunes desenes de wats. Un centenar de wats eren suficients per a fer-se sentir fins als antípodes.

La intensitat del camp a la recepció valia, així, fins a  $10^{20}$  i  $10^{30}$  vegades aquella que indicaren les fórmules teòriques relatives a les ondes llargues. La propagació de les ondes curtes té, doncs, un aspecte radicalment diferent.

Les variacions de la intensitat, entre el dia i la nit, i segons les estacions, són igualment més notables en ondes curtes que per a les freqüències hertzianes menys grans; aquestes variacions depenen estretament de la llargària de les ondes.

Així, entre 70 i 100 metres, un lloc d'emissió, que radiï fins a 3.000 quilòmetres durant la nit no sobrepassarà pas algunes centenes de quilòmetres durant el dia. D'assaigs fets a França, n'ha resultat, sobre distàncies d'aproximadament 1.000 quilòmetres, que, en general, radacions superiors a 70 metres passen bé de nit i malament de dia: les de l'ordre de 50 metres, tan aviat millor de nit com de dia, segons les estacions; les de l'ordre de 25 metres força bé de dia i gens de nit.

Hom observa per a les ondes curtes, al voltant de l'emissor, a partir d'algunes desenes de quilòmetres, una zona de silenci, en la qual la recepció és impossible, mentre que, més enllà, aquesta té lloc fàcilment fins a 2.000, 5.000 i 10.000 quilòmetres. Aquesta zona anullar és tant més ampla com més considerable és la freqüència de les ondes.

Les ondes curtes, sobretot les compreses entre 250 i 200 metres, experimenten freqüents desmaís (*fading*); la intensitat baixa, bruscament, per una durada d'una fracció de segon a alguns minuts. Aquest efecte és, encara, funció de la llargària d'onda. PICKART, a Amèrica, creu que com més distant és l'emissor, més llargs són els desmaís i menys intensos. Són, per altra banda, de caràcter local, allunyats entre ells per alguns centenars de metres; alguns observadors n'han constatat de diferents per a la mateixa emissió, i un mateix observador en troba, al mateix moment, de diferents, per a diverses emissions de la mateixa llargària d'onda. M. LANDRY, a França, els ha estudiat en relació amb les variacions que hem esmentat més amunt per a ondes compreses entre 400 i 500 metres. Distingeix, netament, els canvis bruscos i passatgers d'intensitat de la recepció, de les variacions lentes estacionàries més o menys periòdiques.

A més de les influències de l'estació, les ondes curtes experimenten, més netament que les altres influències locals i geogràfiques. És així, que els *Jacques Cartier*, vaixell-escola francès de capitans, ha fet observacions metòdiques, sobre 75 i 31 metres, per al Servei nacional meteorològic. Aquest vaixell féu molts viatges de l'Havre al Golf de Mèxic, a Panamà, i fins a la costa del Pacífic. Mentre es trobava al Sud del gran cercle que va de l'Havre a la punta de la Florida, les seves senyals es percebien clarament a París. Quan navegava al nord d'aquesta línia, la recepció era dolenta a França, però esdevenia bona al Marroc. Sembla que les seves emissions es propagaven, també, millor, d'oest a est, que en el sentit oposat; i seguint el meridià, que seguint els paral·lels.

Certes variacions remarcades en les ondes curtes presenten un caràcter meteorològic. Una recepció bona d'antuvi, esdevé dolenta durant algun temps per tornar a esde-

venir bona després. Per la forma de produir-se el fet en una sèrie de receptors, hom en dedueix una velocitat de propagació de l'ordre de 60 quilòmetres per hora, és a dir, la velocitat mitjana de desplaçament dels fenòmens meteorològics.

En fi, en l'ús de les ondes curtes en radiotelegrafia, hom constata freqüentment una particularitat significativa; la distorsió. Fins quan la recepció és intensa, succeeix que els sons s'entrelliguen i la paraula esdevé incompreensible. Sens dubte, les ondes modulades de freqüències veïnes es propaguen en condicions diferents. Aquestes es decalen de fase en el camí i no assoleixen ja el receptor en concordància.

Aquests caràcters més aviat capriciosos de les ondes curtes resulten segurament de les propietats més o menys canviatrius del medi de propagació. Així és, doncs, com hom cerca d'explicar-los per a aquestes darreres.

La tendència actual bastant general de les interpretacions és marcada en una teoria proposada per TAYLOR en 1925 per a la propagació de les ondes d'alta freqüència. Hom hi reprèn la hipòtesi d'ECCLES. Les radiacions electromagnètiques caminarien a la manera dels raigs lluminosos en dos medis transparents d'índex diferent, com l'aigua i l'aire. La capa ionitzada superior limitaria per dalt l'atmosfera més refringent. TAYLOR distingeix les radiacions en sortir de l'emissor en dues classes: les que van arran de terra i les que s'enlairen. Les primeres, que el sòl absorbeix tant més com més gran és llur freqüència, només tindrien importància per a les ondes llargues i a petita distància solament per a les ondes curtes. Les segones jugarien el rol principal en la transmissió a grans distàncies a causa de la reflexió total de què són susceptibles quan arriben a la capa conductriu de KENNELLY-HEAVISIDE. En efecte, les radiacions que pugen de l'antena seguint la vertical o al voltant d'ella en un con de certa obertura, troben la superfície de separació dels dos medis atmosfèrics sota un angle inferior a l'angle de reflexió total: la major part d'aquestes radiacions passen al medi exterior i només són reflectides en feble proporció. Molt poca energia torna a la terra en un cercle més o menys estès. Els raigs que surten de l'antena bastant inclinats sobre la vertical, arriben a la superfície de separació sota un angle més gran i experimenten la reflexió total: aquests retornen a la terra amb una intensitat que està en relació amb llur angle d'incidència. Per tant, l'angle de reflexió total sobre la capa conductriu, és tant més gran com més curta és la llargària d'onda. El mateix es pot dir de la distància mínima del lloc d'emissió a la qual arriben els raigs reflectits totalment. Hom explica, així, la gran intensitat de les ondes curtes fins i tot de feble potència. Per a les ondes inferiors a 10 m. (de les quals hom no ha notat efectes a molt grans distàncies) els raigs susceptibles de reflexió total són massa pròxims del sòl i serien absorbits per aquest. Hom comprèn, així, les zones de silenci al voltant de l'estació, tan netes d'ondes curtes: els raigs que rasen a terra són absorbits a partir d'algunes desenes o centenes de quilòmetres; més enllà, els raigs reflectits són massa febles: més lluny, encara, actuen a ple, els raigs reflectits totalment.

Les variacions de les llargues intensitats s'explicarien per les condicions canviatrius de la ionització en l'atmosfera i els desplaçaments de la capa superior conductriu.

El fading fóra el resultat d'interferències entre els raigs que passen arran del sòl i els raigs reflectits, i serà més considerable als indrets en què els dos raigs tenen la mateixa intensitat. La distorsió en la paraula de radiotelegrafia i les variacions d'intensitat de caràcter meteorològic provindrien de l'heterogeneïtat de la troposfera.

NICHOLS i SCHELLING han tractat de precisar la influència del camp magnètic terrestre sobre la propagació. Ells demostren que en aquest camp,  $1/2$  gauss aproxí-

madament, els electrons prenen un moviment circular la freqüència del qual és la de les ondes de 240 m. Les ondes de llargària veïnes serien absorbides a llur pas, per efecte de ressonància. D'ací en resultarien fadings particularment freqüents per a les emissions entre 200 i 250 m.

Els mateixos autors han demostrat, encara, que quan la radiació es propaga en la direcció del camp magnètic, es reparteix en dues ondes polaritzades en angle recte. En els dos casos, les velocitats de propagació dels components difereixen. Hom comprèn, des d'aleshores, que la falta d'homogeneïtat del medi atmosfèric provoca irregularitats en les transmissions.

La teoria de la propagació, precisada, encara que sigui poc, per l'observació de les ondes curtes es beneficia d'algunes verificacions experimentals, basades en l'acostament de les propietats d'aquestes ondes amb les de la llum.

APPLETON i BARNETT, a Anglaterra, han reeixit a establir interferències entre les ondes directes d'un lloc poc allunyat i les seves ondes reflectides en l'alta atmosfera. La llargària d'onda emesa entre 350 i 400 metres era modificada gradualment (de 5 a 10 m en alguns segons). Hom registrà fotogràficament la intensitat de recepció. Les corbes acusen aleteigs molt nets i procuren, així, els elements de càlcul per a la diferència de camí recorregut per les dues radiacions, i per tant per a l'altura de la superfície reflectora. Les experiències han pogut ésser realitzades durant la nit, el dia i a la sortida del Sol. Els autors en dedüren que l'altitud de la capa de KENNELLY-HEAVISIDE decreix regularment durant la nit i s'abaixa bastant bruscament, de 115 a 95 quilòmetres, una mitja hora abans que surti el Sol. A mesura que el matí avança, les interferències s'afebleixen, i finalment, desapareixen, puix que el radi d'espai és absorbit dintre l'atmosfera. Hom no ha pogut observar els efectes de la posta del Sol, a causa de les nombroses emissions radiotelefòniques practicades a la tarda <sup>6</sup>.

APPLETON, encara, mesurant l'angle d'incidència del sol dels raigs reflectits, calculava segons aquesta dada, altituds de 80 a 90 quilòmetres <sup>6</sup>.

Per a una nit normal, hom calcula que l'altitud de la capa pot variar entre 90 i 130 quilòmetres. De totes maneres, per a certes nits d'hivern, hom obté altures que varien entre 250 i 350 quilòmetres durant tres hores abans de l'aurora. Les nits en què es troben altituds així elevades, hom constata que l'altura de la capa conductora s'abaixa bruscament als valors normals 30 ó 40 minuts abans de la sortida del Sol. APPLETON <sup>7</sup> pensa que la interpretació gairebé certa d'aquests fets és que durant les

<sup>6</sup> En ço que pertoca al fenomen del fading, APPLETON i RATCLIFFE, basant-se en recepcions fetes sobre ondes d'aproximadament 400 metres a 128 quilòmetres de l'emissor, en una estació emissora feta insensible a les ondes que voregen el sol i sensible solament a les radiacions que descendeixen per reflexió de l'atmosfera, creuen que el fenomen prové, sobretot, de l'afebliment pasatger d'aquestes radiacions descendents, i segonament de la interferència entre elles i les radacions en el Sol (*Nature*, Londres, t. CXX, 1927, p. 30).

<sup>6</sup> El mateix autor deduí d'observacions fetes durant l'eclipsi solar de juny de 1927, que el Sol té una gran influència sobre la capa ionitzada. Durant l'eclipsi, la intensitat del raig reflectit era prèviament reforçada, segons sembla, perquè en el con d'ombra la capa conductora s'elevava en altitud; després, perquè essent la ionització de les capes inferiors reduïda, aquestes absorbien menys d'energia (*Nature*, Londres, t. CXXI, 1928, p. 652).

<sup>7</sup> E. V. APPLETON, "The existence of more than one ionised layer in the upper atmosphere" (*Nature*, Londres, t. CXX, 1927, p. 330).

darreres hores de la nit, la recombinació dels ions en la capa de KENNELLY-HEAVISIDE fa aquesta menys conductriu: ella esdevé, aleshores, permeable, almenys per a les ondes bastant curtes (400 m). Més enllà, aquestes últimes trobarien una altra capa més fortament ionitzada, que les retornaria envers el sol. Abans de l'aurora, quan la radiació solar assoleix en l'atmosfera el nivell de 100 quilòmetres, la capa de HEAVISIDE és ionitzada i fa desviar novament les ondes. A mesura que el dia avança, el Sol ionitza les capes inferiors; però, ací, el resultat consisteix gairebé únicament en una absorció creixent de les radiacions.

El mateix autor <sup>8</sup> ha pogut confirmar aquesta explicació emprant per a les seves observacions, no ondes intermitges de 400 metres, sinó ondes curtes de 100 metres, per a les quals la capa de HEAVISIDE és permeable durant un temps més llarg. Hom troba, en efecte, que la capa es deixa travessar per aquestes ondes, de vegades fins i tot al voltant de migdia. Altres vegades, a causa d'inhomogeneïtats en les capes baixes, les ondes d'aquesta llargada són "reflectides" durant algun temps, i poc després travessen i van reflectir-se sobre una capa més elevada. Així, el 13 de gener de 1929, ondes de 99,8 m. registrades a intervals de 10 minuts, entre les 10 i 14 hores, indicaren, com a altura de la capa reflectora successivament: 229, 229, 236, 244, 217, 229, 229, 230, 204 196, 229, 100, 99, 93, 98, 99, 96, 98, 232, 99 (i 220), 99, 229, 229, 99, o sigui, per un terme mig, dos valors netament diferents de 226 i 98 quilòmetres.

Assaigs semblants, fets a Washington, per BREIT, TUVE i DAHL, sobre ondes de 75 metres, havien indicat altures de 105, 225 i 450 quilòmetres. Aquests autors remarcant que aquestes xifres corresponen, aproximadament, a la progressió 1, 2, 4, els interpretaven més aviat com resultats d'una reflexió múltiple entre una sola capa conductriu i la terra. APPLETON estima que cal explicar els seus resultats per la presència d'una primera capa a 105 quilòmetres, corresponent als 98 quilòmetres trobats a Londres, i d'una segona capa a 225 quilòmetres; la qual pot donar lloc a raigs doblement reflectits.

PICKARD ha verificat la inclinació del camp elèctric a la recepció. Per això s'instal·là sobre una torre de fusta de 7 metres, a fi d'evitar un efecte de reflexió a terra, que destrueix la component horitzontal i es serví, com a collector d'ondes, d'un fil de 8 metres que podia inclinar en tots sentits, i al mig del qual hi havia el receptor. En aquestes condicions, la recepció és el màxim d'intensa, quan el fil coincideix amb la direcció del camp. Ell trobà, per a ondes superiors a 300 metres, que durant el dia el camp és vertical i durant la nit és dèbilment inclinat. Per a ondes més curtes, la direcció era encara vertical durant el dia, però netament inclinada durant la nit, a partir d'una hora abans de la posta del Sol. La component horitzontal val d'una a cinc vegades la component vertical: i aquesta relació és la més gran per a estacions situades de 2 a 300 quilòmetres de l'emissor; ell admet, encara, un màxim, poc net, per a aquelles situades de 500 a 1.000 quilòmetres. A igualtat de distància, la inclinació era més forta a proporció de la freqüència de les ondes. De totes maneres, la component horitzontal no es troba pas en el pla vertical de la propagació; ella li és perpendicular. El pla de polarització gira, doncs, segons sembla, en relació del camp magnètic terrestre.

<sup>8</sup> E. V. APPLETON, "The equivalent heights of the atmosphere ionised regions in England and America" (*Nature*, Londres, t. CXXIII, 1929, p. 445).

APPLETON i RATCLIFFE<sup>9</sup> han reconegut que les ondes de 400 metres emeses a Anglaterra són polaritzades circularment dextrorsum a la recepció. Aquesta experiència confirma la hipòtesi de la doble refracció per al camp magnètic de la terra.

ECOS DE LES ONDES CURTES<sup>10</sup>.—El 29 de febrer de 1928, M. G. HALS, enginyer, comunicava de Bygdø, prop d'Oslo, a M. C. STORMER, que ell havia escoltat diverses vegades, durant l'acabament de l'estiu de 1927, senyals emesos sobre 31.4 metres per l'estació P C J J d'Eindhoven a Holanda i que ell n'havia percebut netament els ecos: d'antuvi, l'eco ja ben conegut que es produeix després de 1/7 de segon quan el senyal ha donat la volta a la terra seguint un gran cercle: tot seguit, un eco més dèbil, a uns tres segons d'interval. Ell estimava la intensitat d'aquest darrer a un dècim o a un vintèsim d'aquella del senyal principal.

M. STORMER entreveié en aquest fet una verificació experimental de la teoria de les aurores boreals proposada per ell en 1904. Ell pensà que els ecos nous podien resultar de la reflexió de les ondes sobre els corrents o mantells d'electrons a molt gran distància de la terra. Molt aviat preparà una sèrie d'experiències.

El Dr. VAN DER POL, de l'estació Philips ràdio d'Eindhoven, emetia senyals especials i hom s'esforçava de registrar-los, ja sigui en el lloc d'emissió, molt sensible, de Mr. HALS, ja sigui en el del *Bureau* d'electricitat de l'Administració del Telègraf a Oslo. A Eindhoven mateix hom els seguia, també, en dos grans llocs d'emissió diferents.

Els assaigs començaren en març del 1928 i es prosseguiren fins a tres i quatre vegades per setmana. D'antuvi, sense resultat, car el fenomen és rar. En fi, l'onze d'octubre del 1928, M. STORMER i HALS perceberen una bella sèrie d'ecos. L'estació emetia a la tarda, després del migdia, durant una mitja hora i a intervals de 20 segons, una sèrie de senyals d'ondes molt forts i no amortitzades de 31.4 metres. Els ecos es produïren a intervals compresos entre tres i quinze segons, la major part d'aproximadament 8 segons. Fins i tot, alguns eren dobles, que es repetiren després de 4 segons poc més o menys. Després, per telegrama, M. STORMER demanà a M. VAN DER POL de comprovar el fenomen. L'endemà ell sabé, per telegrama també, que la confirmació havia estat feta la mateixa nit. Hom havia emès senyals entre les 20 i 21 hores, cada un de tres breus, cada 10 minuts. Sobre un total de 120, tretze ecos havien estat remarcats en els dos llocs receptors d'Endhoven a intervals compresos entre 3 i 15 segons, i la meitat dels quals era de 8 segons. Era fàcil de palesar que els ecos tenien la mateix llargada d'onda que els senyals. De totes maneres, eren dèbils i poc distingibles: una vegada solament les tres senyals foren tan netes en l'eco com el senyal principal.

M. VAN DER POL proposà, aleshores d'identificar els ecos percebuts a OSLO i a EINDHOVEN. Les experiències foren, doncs, fetes. Hom no sentí, d'antuvi, ecos. Però el 24 d'octubre, entre les 16 i 17 hores T. M. G. hom en percebé de nou, a Oslo 48, a Eindhoven 4 en un lloc d'emissió i 5 en l'altre, a 3 quilòmetres de distància. El cro-

<sup>9</sup> *Nature*, Londres, t. CXXI, 1928, p. 123.

<sup>10</sup> C. STORMER, "Sobre un eco d'ondes electromagnètiques curtes arribant molts segons després d'emesa la senyal i la seva explicació segons la teoria de les aurores boreals", (*C. R. Paris*, t. 187, 1928, p. 811). - Idem, "Short wave echoes and the aurora borealis" (*Nature*, Londres, t. CXXII, 1928, p. 681). - B. VAN DER POL, mateix títol; *Ibid.*, p. 878. - E. V. APPLETON, mateix títol; *Ibid.*, p. 879.

nometratge permeté d'identificar molts d'aquets ecos i de reconèixer que ells havien estat percebuts al mateix temps als tres indrets. És, doncs, ben cert, que el nou fenomen és ben real, encara que rar.

Falta explicar-ho. Ací l'acord no és pas establert. M. STORMER pensa que les ondes d'eco han franquejat la capa de KENNELLY-HEAVISIDE, i prosseguint llur camí, han retrobat a distàncies superiors a la de la Lluna corrents o superfícies de corpuscles electritzats i després han retornat per reflexió, prou potents, encara, per a retravessar l'atmosfera. Ell calculà, en efecte, en 1904, que corpuscles elèctrics procedents de molt lluny, per exemple del Sol, han d'ésser desviats pel magnetisme terrestre i delimitar al voltant de la terra un espai en forma de toro a l'interior del qual ells no poden penetrar. Aquest toro seria engendrat per la revolució al voltant de l'eix magnètic terrestre d'un oval tangent a aquest eix al centre mateix de la Terra.

Recolzant-se en aquesta interpretació, el Sr. DESLANDRES ha examinat l'estat del Sol l'onze d'octubre i abans d'aquesta data, segons les proves de l'Observatori de Meudon, que anota diàriament la superfície de l'astre i les tres capes superposades de la seva atmosfera. Ell trobà que en aquesta data apareixien notablement formosos grups de taques, origen de variacions considerables, a sobre de les quals els vapors d'hidrogen i de calci tenien un molt gran esclat; i que les corbes de la declinació magnètica havien demostrat una certa agitació aquell dia. Ell conclogué que l'estat del Sol el dia 11 d'octubre era favorable a l'emissió forta de partícules electritzades els feixos de les quals emanats de punts diferents i projectats amb velocitats diferents han pogut passar junts la mateixa regió dels electrons de la terra.

Per altra banda, M. VAN DER POL observa que les ondes, fins les curtes, no poden ordinàriament franquejar la capa de HEAVISIDE, puix que llur propagació a les grans distàncies s'explica per la reflexió sobre aquesta capa. Ell cerca, doncs, a interpretar els grans retards dels ecos admetent que, en certes condicions, les ondes poden ésser com retingudes en la capa conductriu i reflectides solament després. M. APPLETON proposa la mateixa explicació.

La idea havia estat emesa des del mes de setembre, a la sessió de la Unió Ràdio Científica Internacional (U R I S) de Brusselles. Es tractava d'explicar-se determinats retards anormals descoberts per TAYLOR i YOUNG per a senyals emesos entre Rocky Point i Washington, a 420 quilòmetres de distància, seguint el gran cercle: aquests retards corresponien a trajectes de 2.900 quilòmetres a 10.000 quilòmetres netament distints de la "volta al món" ben coneguda en matèria d'ecos. Hom reconegué que les ondes electromagnètiques poden endinçar-se en la capa ionitzada de KENNELLY-HEAVISIDE, quan l'augment del grau de ionització de la capa només varia insensiblement per a cada distància igual a la llargada d'onda. La velocitat del grup de les ondes és, aleshores disminuïda: l'onda progressa més lentament fins que ella assoleix una regió suficientment ionitzada, que la reenvia per reflexió.

Després d'aquesta explicació, ja que el grup d'ondes es relenteix, sens dubte, més o menys temps, cal observar els ecos a intervals diversos. De fet, M. BORROW n'ha registrat fotogràficament, precisament del lloc d'emissió d'Eidhoven (P C J J), alguns que corresponien a un retard d'un segon, intermitg entre els que registraren TAYLOR i YOUNG d'una banda i STORM i VAN DER POL d'una altra.

M. APPLETON proposà, encara, un altre assaig d'interpretació dels ecos. Hom sap que per "reflexió" entre la capa conductriu i la terra, les ondes emeses van a convergir, en el veïnatge dels antípodes del lloc d'emissió, en un punt que esdevé com una font



secundària, la radiació de la qual pot convergir de nou als voltants del lloc emissor i així seguidament. La raresa dels ecos i els capricis de llurs intervals, resultarien dels canvis ràpids que experimenta la capa conductriu.

M. STORMER ha arreplegat, des del 24 d'octubre del 1928, un més gran nombre de dades <sup>11</sup>, per tal de poder establir llur interpretació. L'estació d'Eindhoven emetia senyals tan sovint com era possible. Hom no observà ecos durant molts mesos. M. STORMER, en una lletra a la revista anglesa *Nature*, publicada en gener, atribuïa aquesta absència d'ecos al fet que la direcció Terra-Sol no està pas orientada de forma capaç d'originar-los. Segons la seva teoria, cal que la dreta Terra-Sol no formi un angle ( $A$ ) massa gran amb el pla magnètic equatorial terrestre, definit com el pla que passa pel centre de la Terra perpendicularment a l'eix magnètic; la situació més favorable seria quan la direcció Terra-Sol és normal a aquest eix. Com que els casos favorables havien de retornar a mig febrer, M. STORMER predigué per a aquesta època el retorn dels ecos. I en efecte, M. HALS en percebé novament, a Noruega els 14 i 15 de febrer; M. KLEVE, prop del cercle polar, el 18; M. HALS i APPLETON i BORROW a Londres, el 19; M. HALS i observadors a Eindhoven, el 20, i M. HALS, encara, el 28 de febrer, després els 4, 9, 11, i 23 d'abril. En aquestes mateixes èpoques, l'angle  $A$  era petit, generalment inferior a  $4^\circ$ , exceptuant que el 23 d'abril ell valia  $24^\circ$ . Durant les 64 altres emissions, que no donaren ecos,  $A$  varià entre  $31^\circ$  vers el sud i  $33^\circ$  vers el nord.

Amb ocasió de l'eclipsi solar del 9 de maig del 1929, la missió francesa a Indo-Xina observà nombrosos ecos, abans, durant i després de l'eclipsi. Aquests ecos que assolien 15 i 30 segons eren, sovint, molt intensos i de vegades dobles. L'angle  $A$  valia  $5^\circ 7'$  al començament de la totalitat i  $9^\circ 6'$  a la fi.

M. STORMER assenyalà que no és, solament, la superfície interior de l'espai toroïde, del qual hem parlat més amunt, la que pot reflectir les ondes. Hi hauria, també, en certs casos, la superfície d'un anell corpuscular situat a fora de l'òrbita de la Lluna, l'existència del qual ell admetia en 1910 per explicar la zona de les aurores boreals. Ell creu que l'observació dels ecos pot servir per a estudiar els corrents corpusculars en l'espai còsmic.

M. FEDERSEN, en una Memòria presentada a l'Acadèmia de Ciències de Dinamarca, examinava en detall les explicacions diverses dels ecos. Ell acabà apartant aquelles que els atribueixen un origen terrestre i es col·locà en la hipòtesi de STORMER. Ell preveïa la possibilitat d'ecos provinents de corrents corpusculars molt llunyans i esmentà observacions de M. HALS, que semblen palesar les seves prediccions. Certs ecos han arribat després de tres o quatre minuts del senyal principal.

<sup>11</sup> C. STORMER, "Sobre els ecos retrassats" (*C. R. Paris*, t. 189, p. 365).