



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



IX Anno - n.º 5

1913

Boletim da Sociedade Chimica Portugueza

REVISTA DE CHIMICA

PURA E APPLICADA

(Fundada pelos professores
A. J. Ferreira da Silva, Alberto d'Aguiar
e José Pereira Salgado)

N.º 101

9.º ANNO — N.º 5

EDITOR

A. Cardoso Pereira

ADMINISTRADOR

Dr. Hugo Mastbaum



1913

IMPRESA LIBANIO DA SILVA
Travessa do Fala-Só, 24

LISBOA

SUMMARIO DO N.º 5 — 9.º ANNO

Sociedade Chimica Portugueza :

Sessão scientifica de 30 de maio de 1913 165

Communicações :

A pesquisa dos nitratos no leite dichromatado, observações feitas no Laboratorio Chimico-Agricola do Porto, por João Braga	166
O papel do hélio na natureza, discurso pronunciado na Sociedade Chimica Italiana em 2 de julho de 1913 por sir William Ramsay	168
Secção de minas	178
Secção de patentes	180
VIII Congrès International de Chimie Appliquée (conclusion)	192

Bibliographia :

Relatorio dos Serviços de Minas relativos ao anno de 1910 — Boletim de Minas	185
Bertrand Fils — Bulletin scientifique et industriel de la Maison Roure . .	186

Variedades :

A respeito da acção do feto macho	187
A respeito do vinho do Porto	188
Sobre a pesquisa dos nitratos por M. L. Geschwind	189
Documentos sobre o serviço de saúde e hygiene da cidade do Porto . . .	190
A pesquisa dos nitratos no leite	192

ADVERTENCIA

Desde o 1.º numero do passado anno a *Revista de Chimica Pura e Applicada* passou a ser orgão e propriedade da *Sociedade Chimica Portugueza* com séde em Lisboa.

Aos assignantes faculta-se o pedirem a sua admissão na Sociedade como socios *effectivos* ou *aggregados* nos termos dos estatutos. Para este fim queiram dirigir-se ao 1.º secretario, *Dr. Hugo Mastbaum*, Lisboa, Rua dos Lusiadas, 141.

REVISTA DE CHIMICA

PURA E APPLICADA

Editor
A. Cardoso Pereira

Administrador
Dr. HUGO MASTBAUM

Composto e impresso
na Imprensa Libanio da Silva

Sociedade Chimica Portugueza

Sessão scientifica de 30 de maio de 1913

Na ausencia do senhor Presidente, Sr. Prof. Dr. Ferreira da Silva, assumiu a presidencia o senhor conselheiro Prof. Achilles Machado, tomando os logares de secretarios os srs. Prof. Charles Lepierre, na ausencia do sr. 1.º Secretario, Dr. Mastbaum, e Cardoso Pereira.

Achavam-se presentes os seguintes socios: Srs. Castanheira das Neves, Brito e Cunha, Ney Pompilio da Veiga Matta, Charles Sadorge, Carlos Coutinho, alem dos membros da meza.

Lida e approvada a acta da sessão anterior.

Não havendo orador algum inscripto, o sr. Brito e Cunha pediu licença para se referir aos recentes trabalhos do Prof. J. J. Thompson, da Royal Institution, de Londres, sobre o hydrogenio e que o orador classificou de admiraveis, declarando de resto não poder bem comprehender como Thompson tivesse chegado aos resultados que indica, com uma tão diminuta quantidade de materia (1 c. c.).

O Presidente, senhor conselheiro Machado, e o sr. Prof. Lepierre adduzem varios exemplos para demonstrar que os resultados experimentaes parecem algumas vezes maravilhosos, não se comprehendendo como se tenham obtido, se se não conhecem bem os detalhes da technica. Conhecidos estes, na maioria dos casos podem os mesmos factos ser contraprovados por qualquer experimentador, mesmo algumas vezes sem grande preparação experimental.

E não havendo mais nada a tratar, foi levantada a sessão, ás 22 horas e meia.

COMMUNICAÇÕES

A pesquisa dos nitratos no leite dichromatado

**Observações feitas
no Laboratorio Chimico-Agricola do Porto**

POR

JOÃO BRAGA

Chimico-analista do Laboratorio

Em sessão scientifica de 24 de maio de 1912 da Sociedade Chimica Portugueza foi lida uma comunicação do Ex.^{mo} Sr. J. A. SANTOS do Laboratorio de Hygiene do Porto sobre a pesquisa de nitratos em leites adicionados de dichromato de potasio. Aconselha S. Ex.^a, como processo seguro para a redução do conservador, o emprego do chloreto de baryo em substituição do de calcio, officialmente indicado para a coagulação do leite, quando se trata d'aquella investigação.

Não tive o prazer de assistir á referida sessão, mas a leitura do seu *compte-rendu* no Boletim da Sociedade logo me despertou desejos de experimentar o novo processo confrontando-o com o da redução do dichromato pelo alcool em meio sulfurico, que eu já ha muito adopto no Laboratorio Chimico-Agricola e cujos resultados são averiguadamente positivos.

Devo desde já declarar que soffri grande desilusão, pois estava confiado em que as conclusões a que ia chegar não fariam senão confirmar as do auctor do processo e, afinal bem a meu pesar, encontrei-me em frente da mais formal negativa.

Servi-me para as experiencias de amostras de leite enviadas ao Laboratorio pela Fiscalisação dos Productos Agricolas que contêm por decilitro de leite 1 cc. de solução de dichromato a 10%, e tambem de leite que comprei e ao qual não juntei conservador. Em qualquer d'elles averigui antecipadamente a existencia ou não de nitratos e n'aquelles que os não revelaram fiz novas experiencias depois de lhes incorporar agua que dava reacção de nitratos.

Os resultados obtidos podem, em resumo, agrupar-se da seguinte forma :

Leites adicionados de conservador. — Redução pelo álcool, de resultados averiguadamente seguros (para comparação): Reacção com a diphenilamina positiva ou negativa, conforme o leite tinha nitratos, lh'os juntei no Laboratorio, ou não os tinha.

Tratamento pelo chloreto de baryo (1 cc. para 50 cc. de leite): Reacção com a diphenilamina sempre intensissima em qualquer dos trez casos.

Leite sem conservador (testemunha). — Com e sem nitratos: Resultados concordantes nos dois processos.

Faço aqui notar que empreguei 1 cc. de chloreto de baryo para 50 cc. de leite conforme as Instruções officiaes, pag. 16, e não 1 cc. para 100 cc. de leite como o Sr. SANTOS diz primeiro (*Rev. de Quim.* n.º 6, 1912, pag. 181, Linha 13 e seguintes) porque o mesmo senhor mais adiante (Linha 21 e seguintes) diz tambem: «*Segui... o processo de pag. 16... substituindo apenas o chloreto de calcio pelo de baryo.*»

É, portanto, a que empreguei, uma proporção dupla da outra, o que a meu ver tem importancia dado o resultado a que cheguei no seguimento das experiencias que entendi conveniente levar um pouco mais por diante até ao ponto de saber em que quantidade o chloreto de baryo conseguiria destruir a reacção azul do dichromato para só ficar em campo a verdadeira dos nitratos.

Estabeleci então series de amostras de leite com e sem nitratos a que adicionei chloreto de baryo em proporções diversas, e cujos resultados foram os seguintes :

Reacção com a diphenilamina

Leites A, B, C, D, etc., sem nitratos (50 cc.):

$BaCl_2$	}	1 cc.	Azul nitido, intensissima.
		5 cc.	» » menos intensa.
		10 cc.	» ainda menos, quasi duvidosa.
		15 cc.	Negativa.

Leites A, B, C, D, etc., com nitratos, (50 cc.):

<i>BaCl₂</i>	{	1 cc.....	Azul nitido, intensissimo.
		5 cc.....	» » menos intensa.
		10 cc.....	» » ainda menos intensa, duvidosa.
		15 cc.....	» » (caracteristica de nitratos).
		20 cc.....	» » como a anterior.
		25 cc.....	» » » » » »

A coloração que appareceu foi sempre azul nitida, e não aquella coloração azul-violeta mais ou menos desmaiada que ás vezes se encontra mas que logo se desfaz, se com a ponta duma vareta se agitar o liquido.

Concluo, portanto, que o chloreto de baryo em solução a 20% só é de confiança quando empregado, na proporção de 15 cc. para 50 cc. de leite adicionado do conservador, o dichromato de potassio a 10% na razão de 1 cc. por decilitro de leite ¹.

Agora só me resta desejar que os nossos illustres consocios, autoridades no assumpto, venham decidir a questão communicando-nos os resultados das suas experiencias, conforme ao ventilar-se o assumpto muito expontaneamente o prometeram.



O papel do hélio na natureza

**Discurso pronunciado na Sociedade Chimica Italiana
em 2 de Julho de 1913**

POR

Sir WILLIAM RAMSAY

Os alchimicos da Edade-Media pretenderam ter descoberto o segredo do Universo. Apresentou-se sob duas fórmas: primeiro, o pó magistral, que gozava, dizia-se, da propriedade de mudar os metaes imperfeitos em ouro, a arte da transmutação da materia; e em segundo logar, o elixir da vida, um liquido claro, mobil, dotado do poder de renovar a juventude, e conferir,

¹ Poderia ter investigado depois, a partir de 10, como o chloreto de baryo se comportaria nas quantidades de 11, 12, 13, 14 centímetros cubicos, mas não só isso se tornava menos comodo para as medições como não era de verdadeira importancia para o fim que eu tinha em vista.

áquelle que tivesse a fortuna de o saborear, a vida eterna. Quanto á restituição da juventude, gostaríamos todos, sem duvida, de possuir algumas gottas do *elixir vitæ*; não creio, contudo, que os meus desejos visassem a uma vida terrestre eterna. Quanto á transformação, as provas accumulam-se, e, segundo a minha opinião, estamos actualmemente no começo d'um novo periodo da chimica, d'um periodo que será caracterizado pela *decomposição* e pela *synthese dos elementos*.

Se se podesse attribuir uma especie de personalidade a um elemento, que lhe concedesse o livre arbitrio, certamente a possui o *hélio*; tem-me preocupado o espirito desde 1895. Seja-me permittido lembrar-vos a historia d'este elemento; é muito interessante.

Visto pela primeira vez em 1868 por M. JANSSEN na India, por occasião d'um eclipse do sol, apresentou-se sob a forma d'uma risca amarella, revelada pelo spectroscopio na chromosphera. Esta risca foi em seguida estudada pelos srs. FRANKLAND e LOCKYER, que julgaram ao principio dever attribui-la ao hydrogenio; mas, não tendo conseguido reproduzir esse espectro, de qualquer modo que o hydrogenio fosse tratado, concluíram d'ahi que era devida a um novo elemento, até esse tempo desconhecido sobre a terra; e por consequencia chamaram-n'o «hélio», palavra derivada do grego *ἥλιος*, o sol.

Procurando alguma indicação que nos pozesse na pista para fazer combinar o argo, descoberto no verão de 1894 por lord RAYLEIGH e por mim, examinei os gazes que se desprendem, segundo o sr. HILLEBRAND, chimico no *Bureau* geologico do Governo dos Estados-Unidos, dos mineraes uraniferos. O sr. HILLEBRAND emittiu a sua opinião de que este gaz não era senão o azoto; contou-me, não obstante, que o seu espectro tinha mostrado riscas desconhecidas, e que teria emittido a opinião que se tratava d'um novo elemento, se os seus collegas o não tivessem desaconselhado.

Isto nos ensina, meus senhores, como é perigoso prestar atenção ás opiniões da multidão; o publico, de ordinario, não julga bem.

Repetindo as experiencias do sr. HILLEBRAND, deixamos actuar, o meu discipulo MATTHEUS e eu, sobre a cleveíte, mineral uranifero, o acido sulfurico fervente; desprendeu-se um gaz que, depois de ter sido desembaraçado dos gazes ordinarios segundo o methodo de CAVENDISH, possuia um novo espectro e a densidade de cerca de 2. Notou-se immediatamente uma risca amarello-brilhante, identica á já observada pelo sr. JANSSEN. Durante o verão de 1895, examinámos este novo gaz, e determinámos os seus caracteres. Como o argo, é inactivo; é tambem monoatomico, e por consequencia o seu peso atomico coincide com o seu peso molecular; dobrando a sua densidade 2, chega-se, pois, ao seu peso atomico 4; ou, para ser mais exacto, segundo as determinações do sr. WATSON, meu antigo discipulo, 3,995.

O hélio é caracterizado por um espectro visivel, ao mesmo tempo soberbo e simples; consiste em duas riscas vermelhas, n'uma risca amarella (que possui um satellite), n'uma risca verde, n'uma risca azul, e n'uma risca violeta; de facto, é muito facil de reconhecer. A fonte mais abundante d'este gaz é a thorianite, mineral que consiste pela maior parte de oxydo de thorio; o rendimento é de 9^{cm3} por gramma. Achámos, o sr. TRAVERS e eu, que os

mineraes que dão hélio, quer por aquecimento, quer pela acção dos acidos, contem todos thorio ou uranio. Comtudo, ha algumas excepções, porque se encontrou hélio nas zirconias e em certas fluorinas.

O hélio é um dos gazes mais permanentes, isto é dos mais difficeis de liquefazer. Basta mencionar que o triumpho da sua liquefacção pertence ao sr. KAMMERLINGH ONNES, que conseguiu, por esse meio, chegar ás temperaturas vizinhas do zero absoluto.

Era muito natural, na epoca da descoberta do hélio, acreditar na existencia d'este elemento no estado de combinação nas rochas; e porque estava sempre associado com o thorio e o uranio, suspeitámos que elle se devia combinar com um e com outro d'estes metaes. Mas fracassámos nas nossas tentativas de fazer combinar o helio, como já nos tinha acontecido com o argo. Como este, o hélio é inerte.

Pouco tempo depois a descoberta do hélio attrahia a attenção dos sabios sobre a presença d'esse elemento em certas estrellas, sobretudo nas que o sr. LOCKYER suppunha terem temperatura elevada; o espectro d'estas estrellas é ordinariamente pouco complicado, o que indica que apenas contem poucos elementos.

O sr. KAYSER, eminente espectroscopista, achou que o ar atmosferico contem tambem um pouco de hélio; o seu volume attinge até 5,4 partes por milhão d'ar.

As aguas mineraes, sobretudo as que são radioactivas, contem-n'o. Escapa-se do solo. O sr. JOHNSTON STONEY calculou que, segundo o seu proprio movimento, uma molecula d'hélio deve escapar-se da terra para o espaço: o hélio atmosferico é entretanto renovado pela sua producção terrestre.

Emfim este elemento é dos mais leves, dos mais estaveis, dos mais inertes, dos mais espalhados e o mais gazozo de todos os elementos.

No anno de 1903, tinha a fortuna de encontrar o sr. FREDERIC SODDY, alumno do laboratorio do sr. RUTHERFORD, outr'ora professor em Montreal, no Canadá. O sr. SODDY e eu estudámos a emanação do radio; primeiramente constatámos a sua inactividade para com os reagentes oxydantes e reductores; como os gazes raros, não entra em combinação com elemento algum. Desde que o sr. RUTHERFORD descobriu que a emanação do thorio se comporta como um gaz (1899), o sr. DORN confirmou esta observação (1900), e ao mesmo tempo reconheceu que um gaz semelhante se desprende continuamente dos saes do radio.

Os srs. RUTHERFORD e SODDY occuparam-se do estudo d'este gaz novo; conseguiram condensa-lo com o auxilio d'ar liquido n'uma espiral de chumbo e determinaram o seu ponto de vaporisação.

Depois que o sr. SODDY se tornou meu collaborador, obtivemos cerca de 30 mgrs. de brometo de radio, com o fim de lhe extrahir a emanação, e de o isolar no estado de pureza, se isso fosse possivel. Já se sabia que a emanação se escapa dos saes de radio, quer por aquecimento, quer pela sua dissolução em agua.

Construímos um pequeno aparelho que tornava possivel dissolver o

brometo de radio em agua fervida para no vacuo, afim de examinar o espectro da emanação; afigurae-vos a nossa admiração, meus senhores, quando vimos o espectro do hélio puro! Outras experiencias nos mostraram que a emanação do radio não dá a principio o espectro do hélio, mas que, pouco a pouco, se revelam as riscas characteristics.

Eis pois a fonte do hélio. Não era completamente inesperada, porque já o sr. TRAVERS e eu, tinhamos notado que só os mineras uraniferos ou thori-feros conteem este gaz; alem d'isto, os srs. RUTHERFORD e SODDY escreveram: «Pode admittir-se que a presença do hélio nos mineraes uraniferos e thori-feros não deixa de se relacionar com a rad'actividade d'estes ultimos».

Parece, pois, que quando o radio se transforma em outros corpos, se desprende o hélio; e que a sua emanação, purificada cuidadosamente de todo o vestigio d'hélio, dá origem a este gaz durante a sua transformação em radio A, B, C, etc.

Lembrar-vos hei tambem a brilhante confirmação d'estes resultados pelo sr. RUTHERFORD, que identificou as particulas α com os atomos d'hélio, e que conseguiu determinar o numero d'estes atomos emitidos por uma quantidade determinada de radio.

Parece que um gramma de radio existe em equilibrio com 0,6 mm.³ de nito, que, depois da sua mudança em helio, altera o seu volume para 1,8 mm.³, o que corresponde ao volume dos raios γ , emitidos por causa da desintegração do nito em radio A e em um atomo d'hélio; do radio A em radio C. ainda descarregando um atomo d'hélio; e enfim do radio C em radio D com um desprendimento renovado d'um atomo d'hélio. A mudança subsequente do radio D nos seus productos é tão lenta, que se não pode reconhecer uma produção sensivel d'hélio.

Em collaboração com o sr. WHYTLAW-GRAY, examinei o *nito*, nome mais curto e mais commodo do que «emanação do radio». A Academia de Vienna, tendo tido a amabilidade de pôr a minha disposição cerca de meio gramma de brometo de radio, construimos um aparelho que permite a medida do volume de nito que o radio abandona durante um tempo determinado. Como constou o sr. GRSEL, a acção do radio sobre a agua é acompanhada por um desprendimento de gaz detonante, que contem sempre um pequeno excesso d'hydrogenio, proveniente da formação simultanea do bioxydo d'hydrogenio.

Depois da explosão, ficava sempre um residuo visivel d'hydrogenio, que arrasta o nito. Ajuntando uns vestigios d'oxygenio, pode-se, fazendo explosão por uma faisca electrica, substituir o hydrogenio por uma pequena bolha de oxygenio.

Este oxygenio absorve-se por uma espiral de cobre ao rubro, ou pelo phosphoro; depois d'esse tratamento, só resta o nito.

Ou, então, pode-se solidificar o nito, cercando o tubo que o contem por um pequeno cartucho de papel passento, molhado em agua, e cheio d'ar liquido; o nito gela, emquanto que o hydrogenio fica no estado gazozo, e pode eliminar-se por meio da bomba. E', contudo, necessario impedir todo o contacto entre o nito e a gordura das torneiras, afim d'excluir o acido carbonico, que se forma sempre por causa da decomposição da materia gorda pelo nito.

Tendo determinado o volume exacto do nito, fornecido por um peso conhecido de radio n'um tempo determinado, photographámos o seu espectro.

As primeiras medidas foram feitas pelo sr. COLLIE e eu, em 1903. Mais tarde, o sr. WATSON ajudou-nos n'este trabalho, e os seus calculos foram confirmados pelas medidas dos srs. RUTHERFORD e ROYDS. O espectro parece-se em geral com os dos gazes da serie do argo: consiste em numerosas riscas estreitas, bem nitidas e distribuidas sobre todas as regiões visiveis ou photographaveis do espectro.

O sr. WHYTLAW-GRAY e eu conseguimos liquefazer o nito sob pressão ou por resfriamento; forma um liquido incolor e transparente, visto á luz transmittida; visto á luz reflectida, possui um brilho violeta, devido á phosphorescencia excitada do vidro do tubo que o contem. O ar liquido fá-lo gelar, e a phosphorescencia no vidro torna-se muito mais accentuada; visto ao microscopio, apresenta o aspecto d'um pequeno arco electrico, d'um brilho extraordinario. Com o auxilio do microscopio, conseguimos determinar as pressões de vapor do nito, bem como a sua densidade no estado liquido.

Teem-se feito varias tentativas para chegar ao conhecimento do peso atomico do nito, fazendo a comparação entre a rapidez da sua diffusão e a d'outros gazes; todas fracassaram, por causa de difficuldades invenciveis.

O sr. DEBIERNE, entretanto, imaginou um methodo muito engenhoso; determinou a rapidez de escoamento do nito atravez d'orificios muito estreitos e comparou-a com a d'outros gazes em condições analogas; d'ahi deduziu a densidade de cerca de 110, o que corresponde ao peso atomico 220, fazendo, é claro, a supposição bem justificada que a molecula e o atomo são identicos. Mas embora as experiencias do sr. DEBIERNE prestem uma grande probabilidade á exactidão do numero 220, o sr. WHYTLAW-GRAY e eu estamos convencidos que ninguem podia dizer que a questão fosse posta fora de duvida sem que o methodo classico da densidade tivesse dado o seu testemunho. Ha muitos annos tenho encarado este problema; foi resolvido pelo meu antigo alumno Sr. B. D. STEELE, que construiu uma balança servindo se de varetas delgadas de silica, tendo uma sensibilidade de cerca de 2 ou 3 millio-nesimos de milligramma.

Ora, tendo á nossa disposição mais de 0,6 grammas de brometo de radio, podiamos extrahir d'elle mais de $0,1^{mm^3}$ de nito em 10 dias, o que corresponde ao peso de cerca de um milésimo de milligramma, se se acceitar a densidade approximada de 112. As experiencias eram : ssaz delicadas.

O nito, purificado cuidadosamente d'hydrogenio, estava encerrado n'um pequeno tubo capillar, que se fechou á lampada; pesou-se o tubo n'uma pequena proveta suspensa no travessão da balança. Para abrir o pequeno tubo sem perder bocados de vidro, tirou-se com uma pinça de platina a proveta, na qual elle se adaptou exactamente, e foi lançada na proveta de tal modo, que a extremidade, muito delgada, quebrou-se. Depois repoz-se o tubo na proveta, sobre a balança. Para desembaraçar o tubo do nito, fez-se o vacuo varias vezes na caixa da balança, e determinou-se a perda de pezo que corresponde ao desprendimento de nito. Fazendo as correcções necessarias chegamos ao verdadeiro pezo do nito; mas o volume faltava; era, comtudo, co-

nhecido, porque as experiencias antecedentes nos tinham mostrado o volume com que podiamos contar depois que o radio tinha accumulado o seu nito durante 9 ou 10 dias. Era tambem necessario applicar uma correcção que tinha por fim tomar em linha de conta a desaggregação do proprio nito, durante as operações diversas, que exigiam mais que um dia.

Era facil medir a radioactividade da nossa amostra antes e depois da passagem; isto forneceu-nos a fracção do gaz que tinha escapado do tubo e cujo peso nós tinhamos determinado.

O peso atomico do radio não differe muito de 226; se perder um atomo d'helio, cujo peso é 4, o nito que fica deve possuir o peso atomico 222; cinco experiencias deram-nos como media 223.

A nossa tarefa não estava ainda inteiramente terminada; julgámos necessario deixar o nito transformar-se nos seus productos solidos radio A, B, C e D, antes de abrir o tubo que o continha; estes productos, sendo solidos, formam uma camada tenue sobre as paredes: enquanto que se podia tirar o helio produzido simultaneamente, a perda de peso, abrindo o tubo, devia representar o peso d'este hélio. Para fazer esta medida, enchemos um tubo com nito puro no mez de julho de 1910; deixamo-lo até ao começo d'outubro para que elle se mudasse em hélio e em radio D. Este ultimo tem uma meia-vida de cerca de 16 annos; pode, pois, ser considerado como permanente. Quebrou-se a ponta, e collocou-se immediatamente sobre a balança. A perda de peso era de 15 millesimas de milligramma; o peso de ar que entrou a uma pressão de 37mm,7 e a 18°,5 era de 12 millionesimas; o peso total do hélio era pois de 27 millionesimas.

Mas, dada a quantidade de nito empregado, deviam-se obter 38 millionesimas; era pois preciso procura-las. Ora, sob a influencia da emanção, as moléculas de gaz que se encontram no mesmo vaso são forçadas a accelerar a rapidez do seu movimento, por causa, sem duvida, das collisões que recebem das particulas α projetadas durante a desintegração de nito. Esta rapidez faz com que ellas penetrem nas paredes do vaso que o contém; e resulta das experiencias que fizemos que esta penetração depende não só da rapidez, mas tambem da grandeza e da forma das moleculas. Assim o hélio misturado com o nito penetra no vidro mais que o néo; e o néo mais do que o hydrogenio.

Seja como fôr, aquecemos o tubo n'um pequeno proveta de silica cercada d'um segundo tubo para impedir a entrada dos gazes da chamma; tiramos o gaz com a bomba, e, por meio de carvão resfriado, absorvemos o oxygenio que introduzimos ao principio para deslocar o ar que podia contaminar o gaz com uns traços de néo e de hélio. O residuo media 0^{mm}3,042; o seu espectro era o de hélio puro; e o seu peso era de 8 millionesimas. Ajuntado ao peso já determinado, á balança, a somma é 35 millionesimas, o que differe só de 3 millionesimas do numero calculado na hypothese que *cada atomo de nito, desagregando-se em radio D, deixa escapar trez atomos d'helio, isto é, trez particulas α .*

Depois d'esta demonstração da decomposição espontanea d'um elemento em dois outros com uma perda enorme de energia, pareceu-me razoavel sus-

tar que, *juntando energia aos elementos bem conhecidos, devia ser possível scindir as suas moleculas, e obter outras especies de materia*. É verdade que a desintegração do radio é um phenomeno exothermico, e, por consequencia, a sua formação deve ser endothermica; é alem d'isso racional suppor que a maior parte dos elementos, como a maior parte dos compostos, são exothermicos, e por consequencia, para os decompor, é preciso dar-lhes energia. Ora a forma mais concentrada d'energia que nós conhecemos é a d'um atomo d'helio no estado de raio cuja rapidez corresponde á temperatura quasi incrível de $6,5 \times 10^{10}$ C, isto é, sessenta e cinco mil milhões de graus. Uma tal molecula, durante a travessia d'ar á pressão ordinaria, faz cerca de 450.000 collições com as moleculas d'oxygenio e d'azoto, suppondo que o raio d'uma molecula seja 1×10^8 cm. D.ve considerar-se que o atomo de hélio atravessa as moleculas d'ar como uma bala atravessa um crivo. Durante a sua passagem acontece muitas vezes que um electron é deslocado; abandona a molecula á qual estava preso, deixando-a no estado ionico. Eis uma mudança reversivel: passado o tempo preciso, dá-se uma combinação nova entre o electron e o ionte; e a molecula é reconstituída. Mas pode acontecer que a collição tenha logar entre o atomo d'helio e um ionte; parece muito provavel que se um ionte abandonasse um segundo electron, a sua natureza chimica devia mudar; deve haver ahi uma transformação. Para isso, o encontro entre o atomo d'helio e a molecula chocada deve ser central. É verosimil que de 8.000 collições uma seja central; o atomo chocado seria n'este caso de tal modo transformado, que não poderia conservar a sua estrutura; resultaria u.a especie de ionisação do centro da molecula; seria uma mudança irreversivel, isto é, uma transformação. É preciso agora indagar se existem provas que possam harmonisar-se com esta maneira d'encarar os phenomenos.

No espirito humano ha varios graus de crenças. Para cada individuo, a crença principal, fundamental, é uma certeza, a da propria existencia. Existem outras, por exemplo, que se ha de morrer, que são indubitaveis, mas que não penetram tanto no espirito. Consideram-se os acontecimentos de hoje, que ficam frescos na memoria, como certos; está-se menos certo dos de hontem: os do anno passado já se tornaram um pouco nebulosos.

Na mesma ordem de ideias, ha experiencias tantas vezes repetidas que conquistaram uma certeza absoluta; se outras pessoas as constatarem, a certeza accumula-se. Ha outras mais sujeitas aos erros, nas quaes não se pôde fiar absolutamente; outras ainda, cujos resultados são, não quero dizer, duvidosos, mas menos convincentes, mesmo para quem as executou. Todas as nossas experiencias, emfim, se reduzem a estes dois limites: um é a fé, outro, a certeza.

As conclusões tiradas de taes experiencias lucram enormemente em certeza na repetição.

«Est autem fides sperandarum substantia rerum, argumentum non apparentium. Fide intelligimus ut ex invisibilibus fierent.»

Com estas observações preliminares, começo uma exposição das experiencias que realisei durante os ultimos sete annos.

Começo lembrando-vos as tentativas feitas em collaboração com o meu

discipulo, aqui presente, sr. ALEXANDER CAMERON, para alterar o sulfato e o azotato de *cobre*. Tratamos dissoluções d'estes saes com o nito em quantidades relativamente consideraveis, se não pelo seu peso, ao menos pelo desenvolvimento d'energia de que são capazes.

Achamos o *lithio* nas soluções assim tratadas, mesmo nas purificadas com o maior cuidado. Da presença do lithio, não tenho duvida alguma: experiencias parallelas executada com nito e agua só, com azotato de mercurio e com azotato de chumbo não nos forneceram vestigios alguns de lithio.

Madame CURIE, entretanto, tentou sem ex to repetir estas experiencias em vasos de platina e eu não posso sugerir a explicação d'este insuccesso.

Achamos mais tarde, o sr. USHER e eu, que o nito, em contacto com soluções de *silica*, do *zirconio*, do *titanio* e do *thorio*, produz *acido carbonico* em quantidades variaveis, augmentando segundo o peso atomico do metal. O cerio, o mercurio, e a prata, não deram nada, emquanto que o *chumbo*, membro da mesma serie, forneceu uma quantidade menos consideravel que os outros metaes.

Uma mesma quantidade de azotato de thorio, tratada successivamente quatro vezes com o nito, forneceu de cada vez acido carbonico em volumes correspondentes ás quantidades de nito empregadas; depois do acabamento d'estas experiencias misturámos o residuo d'azotato de thorio com o bichromato de potassio e o acido sulfurico, já despojado por aquecimento no vacuo de qualquer vestigio d'acido carbonico; o que demonstra que o azotato de thorio empregado nunca tinha contido carvão sob forma alguma, ou então que a quantidade de carvão presente no começo das experiencias tinha sido completamente destruida pela acção do nito.

Colloco estas experiencias em segunda linha; embora tenha um alto grau de creença na sua exactidão, é, comtudo, possivel que me tenha enganado; ninguém as confirmou.

E' completamente differente o caso nas experiencias que vou descrever; referem-se á producção do *néo* pelo *nito* em contacto com a *agua*. Ao principio provámos incontestavelmente, o sr. CAMERON e eu (*Trans. Chem. Soc. Lond.*, 1908, 98, p. 997), que a agua, sob a influencia do nito, dá uma quantidade medivel de néo; mais recentemente confirmei esta observação, e demonstrei que a origem do néo não se pôde attribuir á entrada accidental d'ar atmosferico. Em segundo logar, as aguas naturaes de Bath, onde existem poços conhecidos dos Romanos, deixam escapar uma mistura de gazes constituidos principalmente d'azoto, mistura que contém 188 vezes mais néo do que o argo, comparado com as proporções no ar atmosferico, e 73 vezes mais hélio. Os gazes são fortemente radioactivos, e a presença do hélio explica-se pela desintegração do nito contido nas aguas; o néo deve a sua origem incontestavelmente á acção do nito sobre a agua.

A acção chimica dos raios β do nito não excede uma $\frac{1}{11}$ da dos raios γ , segundo as experiencias sobre a agua do sr. USHER. Por consequencia, achei inutil empregá-los, no estado de raios cathodicos, sem que elles tivessem tido occasião de actuar sobre a materia durante um longo espaço de tempo. Examinei, pois, o vidro de quatro frascos que tinham servido durante mezes para

a producção de raios X. Este vidro tinha uma cor purpura carregada; quebrei-o e introduzi-o n'um tubo de vidro resistente; depois de o ter «lavado» com oxygenio, aqueci-o, e fiz uma analyse dos gazes que se escapavam; reconheci que tinham hélio, misturado com traços de néo. Repeti esta experiencia tirando com a bomba os pequenos traços de gaz do interior de tres frascos semelhantes, aquecendo-os a 350°; confirmei a primeira observação: achei ainda hélio com uns traços de néo.

Os srs. COLLIE e PATTERSON tiveram a ousadia de submetter o vidro d'um tubo de vacuo ordinario ao bombardeamento dos raios cathodicos em presença do hydrogenio; as suas experiencias estão descriptas nas *Transactions da Chemical Society*, 1913, 105, p. 419: effectivamente acharam o hélio e o néo; e demonstraram que a presença d'estes gazes não se pôde attribuir nem á entrada d'ar atmospherico, nem á possibilidade que se escapam do vidro ou do metal dos electrodos.

Mais recentemente, verifiquei estes resultados; estou inclinado a crêr que se se deixar produzir a descarga cathodica entre dois discos de aluminio n'uma atmospha de hydrogenio secco, de tal maneira que os raios cathodicos não façam contacto com o vidro, ou, pelo menos, que o contacto seja o menos possivel, deve-se obter hélio, só; effectivamente, ha sempre uns pequenos traços de néo. Se, pelo contrario, o hydrogenio estiver molhado, ou então se se misturar com um pouco d'oxygenio antes de o introduzir, nota-se uma preponderancia das riscas do néo, entre as quaes existem as do hélio. Repeti es as experiencias por varias vezes e adquiri a certeza da sua exactidão.

Já não acontece o mesmo emquanto ás experiencias que vou agora descrever; fi-las só uma vez, e a possibilidade de que me tinha enganado não está excluida. Introduzi *hydrogenio* secco n'um tubo cujos electrodos consistiam em placas d'aluminio; o anodo estava coberto d'uma delgada camada de *enxofre*; submetti-o á acção da descarga cathodica durante cinco ou seis horas. Examinei os gazes extrahidos á bomba, e não consegui achar nem hélio, nem néo, mas exclusivamente *argo*, misturado com hydrogenio. Da presença do argo não tenho duvida alguma; os gazes eram isentos d'azoto, o que exclue a possibilidade de contaminação pelo ar atmospherico. Mas, no entanto, não quero insistir muito sobre a exactidão d'uma só experiencia; é preciso que ella seja repetida muitas vezes.

Uma experiencia semelhante, na qual introduzi, não hydrogenio, mas hélio no meu tubo de enxofre, nada me forneceu. O hélio já formado não parece ter acção alguma sobre o enxofre exposto aos raios cathodicos.

A ultima experiencia que fiz refere-se á acção dos raios cathodicos sobre o *selenio*, n uma atmospha de *hydrogenio*. Tendo absorvido os gazes condensaveis por meio de carvão resfriado, tirei o hydrogenio tanto quanto possivel com a bomba. Expulsei então os gazes do carvão, aquecendo-o pelo vapor de enxofre fervente. Os gazes, cujo volume não excedia alguns centesimos de millimetro cubico, mostraram as riscas do hydrogenio, do *mercurio*, e, embora muito fracas, as riscas caracteristicas, amarella e verde, do *krypto*. Repeti a experiencia uma segunda vez com os mesmos resultados; mas con-

fesso que ainda falta certeza ao meu espirito; quereria ter uma prova mais completa, na qual as riscas amarella e verde se manifestassem com mais intensidade.

Eis, meus senhores, o estado actual dos nossos conhecimentos, tal como se apresenta. Mas não posso pôr de lado as experiencias de Sir J. J. THOMSON (*Nature*, fevereiro de 1913, pag. 645), embora elle não as interprete segundo as minhas idéas. Pelo seu methodo de «raios positivos» obteve d'uma maneira evidente a formação d'um *elemento de peso atomico 3*, ao mesmo tempo que de um elemento de *peso atomico 22*, seja qual fór o gaz que se tenha submettido á ação dos raios cathodicos ou do arco. Tambem achou hélio, segundo as circumstancias. É levado a crer que estes gazes se escapam dos electrodos, porque apóz um bombardeamento sufficientemente prolongado a produção dos gazes cessa. Seja-me permittido citar uma das suas experiencias. Fez ferver chumbo n'um cadinho de silica até que os $\frac{3}{4}$ de chumbo se evaporassem; nos gazes que se escapavam nem o X_3 nem o hélio se manifestaram. Submettendo o residuo de chumbo ao bombardeamento, obteve quantidades appreciaveis de X_3 (seu novo gaz) e de hélio.

Seja-me permittido explicar este facto por uma allegoria. Sabe-se que o oxygenio se dissolve, até certo grau, na agua. Ponho agua n'um frasco; faço-a ferver n'um vacuo, até que tenha perdido os $\frac{3}{4}$ do seu volume; submetto a parte que fica á ação d'uma corrente d'electricidade; e obtenho ainda oxygenio. Parece-me extraordinario, que mesmo depois de uma ebulição prolongada, a agua continua a fornecer oxygenio.

Não, meus senhores; é preciso encarar os factos de frente. Creio que o hélio se produz á custa do hydrogenio; que o hydrogenio secco se polymerisa em hélio. É verdade que $4 \times 1,008$ não é igual a 3,994; mas ha, segundo todas as probabilidades, uma perda de electrões. Em presença d'oxygenio, ha formação de néo: $(4 \times 1,008) - 16$ não eguala exactamente 20,200; mas pôde-se suppôr que uma proporção dos electrões dos raios cathodicos são absorvidas; parece, com effeito, que o néo se pôde formar mais facilmente que o hélio; e que pôde obter o seu oxygenio do vidro bombardeado. O sr. COLLIE, bem como o sr. THOMSON, acharam que depois d'um bombardeamento prolongado cessa a formação d'estes gazes. Posso citar uma observação analogá: o hélio, contido n'uma proveta de silica penetra lentamente nas paredes; mas n'um tubo de silica que serviu para conter o nito não ha absorção d'hélio.

É provavel que uma tenue camada dos productos solidos de nito proteja o vidro contra a penetração dos atomos de hélio. Parece-me possivel que sob a influencia dos raios cathodicos, os electrodos ou o vidro sejam de tal forma mudados, que não favoreçam a formação do néo.

São questões difficeis; é preciso o trabalho da experiencia para as resolver.

Não quero insistir sobre a formação do argo pela addição do hélio ao enxofre; é, comtudo, para notar que o hélio já em existencia nada forneceu; enquanto que o *hydrogenio*, actuando sobre o *enxofre* em presença dos raios cathodicos, *parece produzir argo*.

Alem da repetição d'estas experiencias, incluída a acção do hydrogenio sobre o selenio, resta ensaiar a acção dos raios cathodicos sobre o tellurio, em presença do hydrogenio; pôde-se esperar a synthese do *xeno*, porque, em algarismos brutos, $126,5 \pm 5 - 131,5$ differem pouco do peso atomico do *xeno*, 130,3.

Em summa, tendo achado, com os meus diversos collaboradores, que o *radio* e o *nito*, perdendo o *hélio*, se transformam em outros corpos elementares, experimentei submeter as minhas theorias a uma prova experimental; até um certo ponto, as tentativas deram resultado. É muito provavel, como indicaram o sr. SODDY e outros sabios, que a differença entre os pesos atomicos dos dois elementos que pertencem a series separadas uma da outra por uma terceira, differença que dá uma media de cerca de 4, se deve attribuir á perda ou ganho d'um atomo d'hélio.

Vede pois, meus senhores, que o hélio desempenhou um papel importante nos meus trabalhos. A sua descoberta, a sua origem nos mineraes uraniferos e thoriferos; a sua producção partindo do *radio* e do *nito*, estabelecida qualitativamente e quantitativamente; e, em ultimo logar, a sua synthese, submettendo o hydrogenio á acção dos raios cathodicos, e a sua combinação com o oxygenio para produzir o *néo*; eis a historia das minhas relações com este gaz, cujo interesse, na minha opinião, não é excedido na natureza, por nenhum outro.

(Esta conferencia é extratada dos *Rendiconti della Società chimica italiana*, serie II — volume V, fasciculo VII, 1913, pag. 137-150).

Secção de minas

Mez de Maio

I — Editos de descobridor legal

Estanho — Alvaro Augusto Dias. Vale do Sertão, freg. do Colmeal de Belmonte, e Torre Romana, freg. e conc. de Belmonte, distr. de Castello Branco. 6 de Maio.

Syndicat Minier du Portugal. Minas da Tapada dos Sobreiros e da Quinta das Casas, freg. de Vela, conc. e distr. da Guarda. 12 de maio.

Dr. Henrique Gonçalves. Mina do Favacal, freg. do Casteleiro, conc. e distr. da Guarda. 13 de Maio.

Syndicat Minier du Portugal. Minas do Vale do Mourço n.º 1 e 2, da Quinta do Lagedo e da Galgueira, todas na freg. de Vela, conc. e distr. da Guarda. 17 de Maio.

O mesmo. Minas da Quinta Nova, da Torre e de Ceára, todas na freg.

de Vela, e do Monte Vasco n.º 1, freg. de Pega, conc. e distr. da Guarda, 26 de Maio.

O mesmo. Minas do Monte Vasco n.º 2, 3 e 4, freg. de Pega, conc. e distr. da Guarda. 27 de Maio.

Ferro e outros metaes. — Frederico Schneider Weber. Canada do Carvalhal, freg. de Felgar, conc. de Moncorvo, distr. de Bragança. 2 de Maio.

O mesmo. Vale dos Apriscos, freg. de Felgueiras, conh. de Moncorvo, distr. de Bragança. 2 de Maio.

Wilhelm Wakonnig Hummer. Cabeça da Alva n.º 2. Freg. de Felgar, conc. de Moncorvo, distr. de Bragança. 2 de Maio.

Ferro. — Joaquim de la Fêria y Ramos. Mina da Fonte de Gargalão, freg. de Sobral da Adiça, conc. de Moura, distr. de Beja. 16 de Maio.

Uranio. — José Muinhos Dieguez. Mina da Beira do Fail, freg. de Villa Chã de Sá, conc. e distr. de Vizeu. 15 de Maio.

João Cardoso. Mina de Vale Covo. freg. de Valverde, conc. de Aguiar da Beira, distr. da Guarda, 29 de Maio.

II — Concessões

Ferro. — Sociedade das Minas de Alvaizere. Minas da Ribeira de Almeida, freg. de Pussos, conc. de Alvaizere, e da Horta dos Vales, freg. e conc. de Alvaizere, distr. de Leiria. *D. do Gov.* de 5 de Maio.

A mesma. Minas do Vale da Ameixoeira, freg. de Carvalhal de Pussos, e Olheirão, freg. de Pussos, conc. de Alvaizere, distr. de Leiria. *D. do Gov.* de 6 de Maio.

A mesma. Minas de Vale do Alcaide, freg. e conc. de Alvaizere, e da Fontinha, freg. de Arega, conc. de Figueiró dos Vinhos, distr. de Leiria. *D. do Gov.* de 7 de Maio.

A mesma. Minas da Fonte do Carvalhal dos Pussos, freg. dos Pussos, conc. de Alvaizere, da Ladeira de Maçãs do Caminho, freg. de Maçãs do Caminho, conc. de Alvaizere, do Casal de Morais, freg. e conc. de Alvaizere, e da Água Travessa, freg. de S. Pedro do Rêgo de Murta, conc. de Alvaizere, todas do distr. de Leiria. *D. do Gov.* de 8 de Maio.

A mesma. Mina dos Quinxosos, freg. de Arega, conc. de Figueiró dos Vinhos, distr. de Leiria. *D. do Gov.* de 10 de Maio.

Julian Fernandez y Suarez. Mina do Louredo, freg. do Luso, conc. de Mealhada, distr. de Aveiro. *D. do Gov.* de 12 de Maio.

III — Transferencias

Cobre. — De John Whittaker para Edward Clement Wallace. Mina de Minanços, freg. e conc. de Barrancos, distr. de Beja. *D. do Gov.* de 5 de Maio.



Secção de patentes

Patentes de invenção concedidas em Portugal, em Maio de 1913, referentes a industrias quimicas ⁽¹⁾

N.º 8:593, em 6 de maio de 1913, a **David Augusto Rodrigues**, residente em Lisboa, para: «Processo para o fabrico de carvão artificial».

Veja *Revista de Chimica Pura e Applicada*, 9.º anno, n.º 1, pag. 30.

N.º 8:601, em 15 de maio de 1913, a **Victor Stobie**, residente em Sheffield, York, Inglaterra, para: «Forno electrico de arco voltaico para fins metallurgicos e chimicos».

Idem, n.º 1, pag. 31.

N.º 8:620, em 19 de maio de 1913, a **Georges Renard**, residente em Ixelles-les-Bruxelles, Belgica: para «Apparelho autoclave para a transformação dos petroleos e dos hydrocarbonetos semelhantes».

Idem, n.º 2, pag. 55.

N.º 8:621, em 19 de maio de 1913, á **Aerators Limited**, com séde em Londres, para: «Aperfeiçoamentos em aparelhos para difundir gazes em liquidos».

Idem, n.º 2, pag. 55.

N.º 8:625, em 29 de maio de 1913, a **John I. Thornycroft & C.º, Ltd.**, com séde em Woolston Works, Wolston no condado de Hants, Inglaterra, e a **Robert Mackie**, residente em Woolston Works, Woolston, no condado de Hants, Inglaterra, para: «Aperfeiçoamentos em aparelhos de pulverisar ou que a elles dizem respeito».

Idem, n.º 2, pag. 56.

¹ Esta lista foi fornecida pelo agen'te official de patentes J. A. da Cunha Ferreira, rue dos Capellistas, 178, 1.º, Lisboa.

N.º 8:626, em 29 de maio de 1913, a **Charles Algenon Parsons**, residente em Heaton Works, New-Castle-on-Tyne, condado de Northumberland, Inglaterra, para: «Aperfeiçoamentos nos condensadores de superfície e analogos».

Idem, n.º 2, pag. 56.

N.º 8:628, em 29 de maio de 1913, a **Ernest Alphonse Laurent Guiu**, residente em Prats de Mollo, França, para: «Eliminador automatico das folhas, detrictos ou particulas grandes arrastadas pela agua ou pelos fluidos em movimento».

Idem, n.º 2, pag. 57.

**Patentes de invenção, solicitadas em Portugal,
em Maio de 1913,
referentes a industrias quimicas**

N.º 8:750.

Alexander Thomaz Porter, engenheiro de minas e perito em assumptos de óleo, e **Herbert Ernest Rider**, perito em assumptos de óleo, residentes em New-York, Estados Unidos da América, para: «Processo para produzir vapor combustivel».

«1.º Processo para tratar líquidos combustíveis, a fim de produzir com eles um vapor combustivel, apropriado para empregar nos motores de combustão interna, que consiste em submeter uma alimentação contínua no líquido combustivel, no estado de extrema divisão mecanicamente produzida, à acção directa duma chama, durante o tempo suficiente para efectuar apenas uma vaporização do líquido, por meio e na presença da chama, enquanto o material está passando através dela com grande velocidade, chama que é produzida consumindo uma porção relativamente pequena do líquido combustivel extremamente dividido para efectuar apenas a vaporização da restante e maior quantidade do líquido, permitindo-se que o material se expanda, e introduzindo-se ar suficiente na região da chama, para conservar esta, extinguindo-se a chama num certo ponto de trajecto do material pulverizado antes de qualquer quantidade apreciável de material ter sido consumido ou gazeificado, recolhendo-se o produto vaporoso resultante, para ser empregado ;

2.º O processo definido na reivindicação precedente, em que a grande velocidade do material, durante a sua presença na chama, é comunicada ou aumentada pelo facto de se circunscrever ou restringir a região da chama nas direcções laterais ;

3.º O processo para produzir um vapor combustivel, essencialmente como se descreve».

N.º 8:758.

The Thiogen Company, com sede em S. Francisco da Califórnia, Estados Unidos da América, para: «Processo para o tratamento de fumos sulfurosos» :

1.ª Processo para o tratamento de fumos sulfurosos para decompor o anidrido sulfuroso, e para reduzir este último a enxofre livre, que consiste em submeter os fumos sulfurosos à acção dum combustível carbonado aquecido, na presença dum reagente calcáreo apropriado ;

2.ª Processo para o tratamento de fumos sulfurosos para decompor o anidrido sulfuroso, e para reduzir este último a enxofre livre, que consiste em submeter os fumos sulfurosos à acção dum combustível carbonado aquecido, na presença dum reagente sólido susceptível de neutralizar o anidrido sulfuroso ;

3.ª Processo para o tratamento de fumos sulfurosos para eliminar o anidrido sulfuroso, que consiste em submeter os fumos sulfurosos à acção dum combustível hidrocarbonado, na presença dum reagente que tenha a propriedade de neutralizar o anidrido sulfuroso dos fumos ;

4.ª Processo pelo qual se elimina o anidrido sulfuroso dos fumos sulfurosos, fazendo-os passar por um espaço aquecido, e em contacto com um material carbonado extremamente aquecido, na presença dum material básico apropriado, tal como pedra calcárea ;

5.ª Processo por meio do qual se elimina anidrido sulfuroso, de fumos sulfurosos, fazendo passar estes por um espaço aquecido, e em contacto com um material extremamente aquecido, na presença dum material básico conveniente, tal como pedra calcárea, material básico a que se adicionou um acelerador catalizador apropriado».

N.º 8:759.

Wilhein Guenther, alemão, residente em Kassel, Alemanha, para: «Processo para a solidificação de resíduos de lixívia de sulfato, destinadas a suavizar a água» :

1.º Processo para solidificar os resíduos de lixívia destinadas a suavizar a água, caracterizado porque se secam estes resíduos a uma temperatura baixa, expondo-se à influência do ácido carbónico do ar ;

2.º Processo segundo a reivindicação 1.ª, caracterizado por que se empregam gases cheios de ácido carbónico em lugar do ar ;

(1) De todas as datas com a chamada 1 se começa a contar o prazo de tres mezes para a apresentação na Repartição da Propriedade Industrial das reclamações de quem se julgue prejudicado pela concessão d'estas patentes.

5.º Processo segundo a reivindicação 1.ª, caracterizado por que os resíduos de lexivias são tratados, antes da seca, com ácido carbónico».

N.º 8:761.

Société Générale des Nitrures, com sede em Paris, para: «Processo para fabricar nitrato de alumínio» :

«1.º Processo para fabricar nitreto de alumínio pelo método que consiste em aquecer, em presença de azoto ou de gás que o contenha, uma mistura de alumina ou de matéria aluminosa e de carvão, caracterizado pelo facto de se fazer avançar um forno eléctrico contínuo a mistura das matérias de reacção adicionada com um excesso de carvão ou com uma quantidade de matéria condutora suficiente para assegurar, em todos os casos, a passagem da corrente, quaisquer que sejam as perdas de carvão ou de matéria condutora devidas às reacções que se dão no forno;

2.º No processo, segundo a reivindicação 1.ª, o emprêgo de substâncias condutoras que activam ao mesmo tempo a reacção;

3.º No processo, segundo a reivindicação 1.ª, o emprêgo especial, como substância condutora, de ferro, dalgumas das suas ligas ou dos seus minérios que tenham simultaneamente a vantagem de serem bons condutores, de activarem a reacção e de poderem ser separados magnéticaamente no final da operação;

4.º Forma de execução do processo, segundo as reivindicações 1.ª, 2.ª e 3.ª, caracterizada pelo facto de se empregar a matéria tratada ou a mistura reagente só na forma de aglomerados;

5.º Forma de execução do processo, segundo as reivindicações 1.ª a 4.ª, caracterizada pelo facto da camada de matéria tratada aumentar à medida que esta matéria avança no forno;

6.º Para a execução do processo, segundo as reivindicações 1.ª a 5.ª, um forno eléctrico rotativo inclinado, caracterizado pelo facto da corrente ser levada a duas coroas condutoras, ficando a coroa inferior saliente para o interior do forno, de modo a aumentar a espessura da camada;

7.º Num forno, segundo a reivindicação 6.ª, a interposição em diferentes pontos de parede refractária do forno, de anéis condutores salientes ou não;

8.º Para a execução do processo segundo as reivindicações 1.ª a 5.ª, um forno fixo vertical, caracterizado pelo facto da mistura cair dum lado e outro dum eléctrodo superior sobre um eléctrodo inferior, formando um talude de desabamento de secção crescente, podendo-se tirar ou abaixar o eléctrodo superior de modo a regular-se a marcha do forno;

9.º A forma de execução do processo segundo as reivindicações 1.ª a 4.ª, caracterizada pelo facto de se disporem, no sentido do comprimento do forno, umas tomadas de corrente que estão ligadas alternadamente a cada um dos dois polos do gerador, de modo a dividirem o forno num certo numero de secções elementares, podendo o comprimento de cada uma destas ser escolhido segundo o estado de conductibilidade que a materia tem no momento em que ela atravessa esta secção;

10.ª Para executar o processo segundo as reivindicações 1.ª a 4.ª e 9.ª, um forno rotativo contínuo ligeiramente inclinado, no qual o afastamento das tomadas de corrente diminui no sentido do avanço da materia, isto é, à medida que esta se torna menos condutora em consequência do seu empobrecimento em carvão;

11.ª Num forno segundo a reivindicação 10.ª, a disposição das tomadas da corrente sob a forma de diafragma com orificios decrescentes, a fim de se fazer variar à vontade, em cada secção elementar do forno, a espessura da camada de materia em tratamento e a extensão que ela ocupa entre duas tomadas de corrente consecutivas;

12.ª No processos segundo as reivindicações 1.ª 4.ª, 5.ª e 9.ª, a utilização, como gás contendo azoto, de ar atmosférico desembaraçado do seu oxigénio pelo excesso de carvão contido ainda nas materias, à saída da zona eléctrica de reacção».

Diario do Governo, n.º 117-21 Maio 1913 (1)

N.º 8:766.

Dr. Heinrich Immendorff, professor, e **Dr. Hubert Kappen**, químico, residentes em Jena, Alemanha, para : «Processo para fabricar com cianamida, uma mistura de urea e de diciandiamida, rica em diciandiamida».

1.º Processo para transformar cianamida numa mistura de diciandiamida e de urea, mas rica em diciandiamida, aquecendo-a com um catalizador, o qual processo é caracterizado pelo facto da reacção se fazer num meio alcalino;

2. A dissolução de cianamida é tornada previamente alcalina pela adição de alcalis, ou então utilizam se directamente as dissoluções de sais de cianamida com reacção alcalina;

3.º Os catalizadores, cuja actividade foi enfraquecida pela absorpção de bases, etc., são regenerados por meio de ácidos, de água, etc.;

4.º Para tornar o cloreto de cálcio, contido no licor obtido, inofensivo ao isolamento da mistura pura de cianidamida e de urea, transforma-se este cloreto de cálcio em cloretos insolúveis no alcool».

Diario do Governo n.º 128-3 Junho 1913 (1)

N.º 8:773.

Aktien-Gesellschaft für Stickstoffdünger, **Dr. Constantin Kraus** e o **Dr. Hubert Kappen**, residentes: o primeiro, em Coln-Braunfeld; e o segundo, em Jena, Alemanha, para : «Um processo para a separação de cal cianamidocarbónica de dissoluções de cianamida de cálcio».

Um processo para a separação de cal cianamido-carbónica, de dissoluções de cianamida de cálcio, por meio de ácido carbónico ou gases que o contenham,

caracterizado por o tratamento da dissolução bruta de cianamida de cálcio com ácido carbónico ou com gases que o contenham, se verificar em presença duma quantidade de hidróxido de cálcio livre que excede o conteúdo de cianamida de cálcio.

Diário do Governo n.º 136-13 Junho 1913 (1).

N.º 8.780.

Sociedade Portuguesa da Cheddite, Limitada, com séde em Lisboa, para: «Aperfeiçoamento no fabrico de explosivos estáveis, contendo cloratos», declarando ser de sua concepção o seguinte, que reivindica:

«1.º Aperfeiçoamento no fabrico de explosivos clorutados, caracterizado pelo processo de incorporar, a quente, os combustíveis e os comburentes, em finas apropriadas, como descrito na memória, sendo em seguida arrefecidos, peneirados, e encartuchados, e os cartuchos parafinados, para se poderem aplicar a trabalhos debaixo de água.

2.º O aperfeiçoamento reivindicado em 1, caracterizado pelo emprego dum óleo vegetal ou mineral pesado, um nitrocarboneto cíclico, e um clorato ou perclorato alcalino.

3.º O aperfeiçoamento reivindicado em 1 e 2, caracterizado pela substituição em parte do nitrocarboneto por alcatrão sólido ou pastoso».

Diário do Governo n.º 155-5 Julho 1913 (1)



Bibliographia

Relatorio dos serviços de minas relativos ao anno de 1910, Lisboa, 1912. **Boletim de Minas**, anno de 1911; Lisboa, 1913.

Por proposta do sr. engenheiro E. VALERIO VILAÇA, approvada pelo ministro do Fomento, começou a publicar-se um relatório annual, comprehendendo os serviços geologicos, aguas minero-medicinaes, reconhecimento de novos jazigos mineiros, inspecção e fiscalisação de minas e pedreiras, impostos de minas, estatística mineira, serviços administrativos, etc.

As duas publicações referidas são a realização da proposta para os dois annos de 1911 e 1912.

Tem agora o estudioso industrial os elementos necessarios para avaliar a importancia e a actividade da industria extractiva do paiz, baseados em dados seguros e fidedignos.

Destacamos no relatório de 1911 os esclarecimentos referentes á mina do Pintor, que n'esta *Revista* já foi descripta summariamente (*Revista de ch. pura e applic.*, t. V, 1908, p. 9), e cuja exportação em 1911 foi de 885,710 toneladas (de As^2O^3); as minas de uranio, que teve n'esse mesmo anno um augmento de 569,700 toneladas. A mina de uranio que trabalhou foi a da Rosmaneira, sita na freguezia de Bemdada, no concelho de Sabugal, a sua exportação foi no valor de 27.241 escudos; e as de estanho em actividade foram as de Cabeço de Paredes, S. Martinho e da Borrallheira.

Na producção de cobre tambem houve augmento em 1911.

Os relatórios são acompanhados de mappaes dando conta da importancia de producção mineira, do imposto sobre minas cobrado pelo Estado e do pessoal administrativo, technico e operario affecto aos serviços.

Bem merece o sr. Eduardo Vilaça por este alto serviço prestado ao seu paiz, e que testemunha o zelo pelo desempenho das obrigações do seu cargo.

F. S.

BERTRAND FILS -- Bulletin scientifique et industriel de la Maison Roure. Grasse. 3^o série, n.º 7, abril 1913, 1 vol de 144 pag.

Continua a sua publicação este interessante boletim da celebrada casa de Grasse. Comprehende este fasciculo tres partes. Na primeira inserem-se os trabalhos scientificos dos chimicos que n'ella trabalham — os srs. JUSTIN DUPONT e L. LABAUNE, — sobre as combinações hydrosulfonadas de compostos não saturados constituintes dos oleos essenciaes e sobre a analyse da essencia de herva cidreira.

A segunda parte é uma revista do commercio e industria franceza, e particularmente da perfumaria.

A terceira parte contém uma revista dos trabalhos recentes sobre os perfumes e os oleos essenciaes.

F. S.



Variedades

A respeito da acção do feto macho (*Extractum Filicis Maris*). —

Em tempo foi publicado nos jornaes scientificos allemães uma noticia sobre o caso d'uma mulher da Hungria que cegou depois da absorpção de 19 capsulas d'extracto de feto macho do pharmaceutico J. N. O conselheiro medico, adjunto ao ministerio da justiça, que teve de fazer um relatorio sobre a qualidade do referido remedio, que, como é sabido, serve para combater a bicha solitaria, expressou-se como segue na sua exposição, que reproduzimos em traducção franceza :

«Chaque capsule du lot en question contient, d'après les indications du pharmacien J. N. incriminé, un gramme d'extrait étheré de fougère mâle (*Extractum filicis maris aethereum*) qui est officinal d'après la pharmacopée hongroise. Cela correspond aussi à l'indication du chimiste du tribunal régional qui, en ouvrant une capsule, y a trouvé 0,990 gr. de matière. Il est vrai que ce fonctionnaire pretend qu'une partie du poids constaté doit être attribué à une huile grasse — probablement à l'huile de ricin ; mais en réalité dans l'extrait de fougère, qui est préparé par l'extrait à l'éther du rhizome de fougère mâle, il y a déjà primitivement plusieurs huiles qui sous bien des rapports se rapprochent de l'huile de ricin. Il n'y a donc aucune raison d'admettre que dans les capsules de fougère, préparées par le pharmacien N., il y ait eu de l'huile de ricin et l'on doit plutôt accepter la déclaration du producteur qui dit, que dans chaque capsule il y a 1 gr. de fougère mâle. Mais s'il en est ainsi, l'usage de ce remède d'après le mode d'emploi qui est ajouté aux actes peut en général être considéré comme dangereux. L'extrait de fougère mâle est en effet prescrit pour l'expulsion du ver solitaire à la quantité moyenne de 6-8 gr. et ne doit jamais dépasser 8 gr. Mais dans le mode d'emploi mentionné il est dit, qu'il faut prendre toutes les 2 capsules de la boîte, c'est-à-dire l'énorme quantité de 20 gr. La victime a suivi ce conseil en avalant 19 capsules, c'est-à-dire 19 gr. Si toutefois ce mode d'emploi n'a cependant pas été dangereux pour chaque personne qui l'a suivi, c'est que bien des malades rendent déjà en partie l'extrait de fougère absorbé, soit par vomissements, soit en allant à la selle, ce que l'on observe déjà sur de petites doses absorbées. Ou bien il y a résorption — lente et incomplète — de la quantité considérable d'acide filicique qui se trouve dans cette quantité d'extrait de fougère, attendu que de tels individus souffrent, par suite de la présence du ver solitaire, de catarrhe chronique, stomacal et intestinal. Mais l'effet vénéneux d'une aussi grande dose d'extrait de fougère est encore augmenté par l'huile grasse qui y est toujours contenue. L'acide filicique, à effet vénéneux, se dissout en effet fort bien dans les huilles grasses, ce qui augmente encore la rapide absorption et même pour de grandes quantités.

Les quantités de 6 à 8 gr. d'extrait de fougère prescrites par les médecins contiennent à peine $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{2}$ de cette quantité d'huile grasse qui est contenue dans les 20 gr. qu'il s'agit d'absorber d'après les indications du pharma-

cien N.; donc même si l'acide filicique de la dose modérée prescrite par les médecins est résorbée, cela ne peut avoir lieu que pour $\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{2}$ de la quantité résorbée des capsules. Quant à l'individualisme des doses, les médecins choisissent la dose, pour ce médicament comme pour d'autres, d'après l'âge, le sexe et l'état d'alimentation de la personne traitée, voire même d'après son tempérament et l'intensité des symptômes de la maladie, parce qu'ils savent qu'en négligeant ces facteurs dans le dosage de médicaments à forte action, il y a non seulement bien des inconvénients, mais aussi du danger. Cela s'applique à l'extrait de fougère mâle dont les médecins ont l'habitude de prescrire des doses de 3 à 6 gr. pour des enfants, des jeunes gens, des femmes et des individus faibles, tandis que pour des hommes et en général pour des individus forts ils prescrivent de 6 à 8 gr. D'après tout cela nous pouvons considérer comme dangereux le mode d'emploi du pharmacien N. qui recommande les capsules de fougère mâle de la même façon pour tous les malades et qui ne tient pas compte des différences de maladies ainsi que des questions individuelles. Comme l'extrait éthéré de fougère mâle n'est pas un remède désigné par une croix dans la pharmacopée hongroise, les pharmaciens peuvent, il est vrai, vendre ce produit au détail (sans prescription de médecin), mais non pas comme remède préparé et composé, dans le sens du § 9 de la décision du ministère de l'intérieur n.º 111.005 de 1894. Or les capsules de fougère mises en circulation par le pharmacien N. peuvent être qualifiées comme médicament préparé et composé, car d'après ce que nous savons chaque capsule renferme aussi quelques centigrammes d'extrait de Cascara Sagrada et il est probable que c'est ce principe qui était aussi contenu dans les capsules qui ont été vendues à madame M. K.

A fin que cette probabilité devienne une certitude, nous trouvons tout indiqué de demander au chimiste du tribunal régional qu'il vérifie, soit sur l'une des capsules qu'il a encore, soit sur une plus grande quantité de capsules qu'il pourrait saisir chez le fabricant, la présence de l'antraquinone, corps contenu dans l'extrait de Cascara (vérification faite à l'aide de la réaction de BORNTRÄGER à l'oxyméthylantraquinone). Si l'on devait réellement reconnaître des substances de ce genre dans le contenu des capsules, alors il y aurait une transgression au § 9 de la décision ministérielle qui a été citée. Il est encore à remarquer que les différentes désignations des capsules dans les diverses langues des instructions pour le mode d'emploi (en hongrois elles sont désignées sous le nom de «capsules de fougère», tandis qu'en d'autres langues elles sont dénommées comme «capsules de grenadier» qui sont beaucoup moins dangereuses) sont à même de tromper les médecins comme les profanes.

Budapest le 6 octobre 1905. — (Signatures). — Traducteur, *Waldmann*.

A respeito do vinho do Porto. — A título de curiosidade vamos fazer inserir seguidamente a tradução franceza de uma nota sobre vinho do Porto, publicada ha annos pelo sr. GAWALOWSKI, n'uma revista scientifica alemã, corrigindo-a apenas nas denominações inexactas que encerra :

«De la part d'un de mes anciens élèves du cours de laboratoire, qui depuis quelques années est employé comme directeur technique dans une fabrique de vins mousseux au Sud de l'Espagne, j'ai reçu deux sortes de vins de Portugal dont j'ai effectué l'analyse que je reproduis ici :

<i>Designation</i>	<i>Bucellas</i>	<i>Porto (geropiga)</i>
Couleur.	Jaune d'or foncé	Brun-rouge
Résidu d'évaporation	4,85 %	23,50 %
Alcool (% en poids)	16,65 %	25,32 %
Acide (calculé comme acide tartrique)	0,45 %	0,11 %
Polarisation	à droite	à droite
Sucre (déterminé à l'aide d'une solution alcaline de cuivre)	2,80 %	25 %
Poids spécifique (déterminé à l'aide du picnomètre)	0,99	—

Le vin de Bucellas était moyennement doux, chaud et spiritueux et avait un arôme et un bouquet extrêmement fin, tout comme le Tokay le plus fin.

Le vin «Geropiga» était très doux, très chaud et spiritueux et se rapprochait en arôme et en bouquet du plus fin Ruster de Hongrie.

Que les raisins, desquels le vin a été pressuré, aient mûri sur les rives du Douro en Portugal ou dans les plaines de la Catalogne, une chose est certaine c'est que les deux ont eu pour patrie la presqu'île ibérique et ont été récoltés et travaillés d'après les règles usuelles du pays et de la technique de la viticulture.

Il est vrai que, par suite des données analytiques qui viennent d'être citées, l'on ne peut pas prendre comme base les règles normales d'appréciation, telles qu'elles ont été établies, pour le vin, par le «Codex», Chapitre X a, tout comme par la décision du Congrès international de 1890.

La définition du vin ou du vin naturel, dans le sens de ce qui vient d'être esquissé, ne se rapporte pas non plus spécialement au vin de Porto et de même ces chiffres ne concordent pas avec les chiffres — limites, ce qui n'empêche pas de déclarer les vins portugais, ainsi que les vins similaires fabriqués en Espagne, comme pouvant servir éminemment de vin médicinal et ce qui n'empêche pas non plus d'attirer l'attention des pharmaciens sur eux.

a) A. GAWALOWSKI.

Chimiste

Sobre a pesquisa dos nitritos por M. L. Geschwind. — «A pesquisa dos nitritos, em certos casos, na analyse das aguas, por exemplo, apresenta uma grande importancia. Tentei n'este ponto de vista a reacção colorida fornecida pela acção do β -Naphtol sobre o derivado azoico da primulina, formado no proprio seio do liquido no qual se procuram os corpos nitrosos. Esta reacção não é nem muito nova, nem muito sensível, sobretudo se se

comparar com os diversos processos estudados por M. R. WARINGTON, e sobretudo com o processo de M. GRIESS (acido sulfanilico e naphthylamina em soluto acetico) que dá ainda o millesimo de millionesimo d'acido azotico; mas pode entretanto ser util em certos casos particulares.

«Poderia. creio eu, dado o seu limite de sensibilidade e a fraca intensidade das colorações obtidas, servir ao doseamento approximativo dos nitritos, por comparação com liquidos d'um titulo conhecido em azotito de sodio. Em todo o caso, eis os resultados obtidos com um reagente composto de um 1 gramma de β -naphtol com 1 gramma de primulina n'um litro d'agua distillada, alcalinizada por soda caustica.

«1.º Com 10 cm.³ de licor de nitrito de sodio a $1/1000$, acidulados por acido sulfurico, coloração castanho-violacea intensa, immediatamente;

«2.º Com 5 cm.³ de liquido primitivo a $1/1000$, diluidos em 50 cm.³ d'agua, o liquido obtido acidulado por acido sulfurico depois d'alguns segundos, coloração vermelha intensa, de fezes de vinho. (Da *Revue de chimie analytique*, n.º 5, 1 août 1895, p. 173)».

Documentos sobre o serviço de saude e hygiene da cidade do Porto¹ — 1. *Decreto de 18 de junho de 1901, que transfere para o Estado, com o respectivo material e pessoal, o serviço de saude e hygiene a cargo da Camara Municipal do Porto.* — Tendo a Camara Municipal do Porto representado sobre a conveniencia publica de para ella cessarem a superintendencia e administração do seu serviço municipal de saude e hygiene, e sendo certo que a incorporação dos serviços sanitarios municipaes aos do Estado muito importa á defeza da saude publica, pois que d'ella resulta uniformidade e harmonia de acção e direcção;

Usando das faculdades conferidas pela carta de lei de 12 do corrente e ouvido o Conselho Superior de Saude e Hygiene Publica;

Hei por bem decretar o seguinte:

Art. 1.º E' transferido para o Estado, com o respectivo material e pessoal, todo o serviço municipal de saude e hygiene, incluindo o laboratorio de bacteriologia e hygiene, posto de desinfecção, serviço anti-diphtherico e vaccinal, excluindo somente o serviço interno da municipalidade.

Art. 2.º O regimento, inspecção e direcção dos serviços, agora transferidos para o Estado, ficam pertencendo ás auctoridades administrativas e sanitarias, nos termos que forem determinados e regulados pelo Governo.

¹ Julgamos interessante deixar archivado n'este *Boletim* os dois documentos seguintes: um é o Decreto de 18 de junho de 1901; outro é o respectivo auto de posse de 15 de junho do mesmo anno.

Como se vê, todos os serviços de hygiene municipal, excepto o do Laboratorio chimico municipal, que então existia a par do de bacteriologia e hygiene, o que mais tarde parece ter sido esquecido quando da *questão* chamada do *Laboratorio Municipal* em 1907, passaram n'esse anno para o Estado. O laboratorio denominado de bacteriologia e hygiene não tinha a seu cargo o serviço chimico.

Art. 3.º A Camara Municipal do Porto concorrerá annualmente com a quantia de 5:888\$600 réis, que inserirá como despeza obrigatoria no respectivo orçamento, consignado a este serviço.

O Presidente do Conselho de Ministros, Ministro e Secretario de Estado dos Negocios do Reino, assim o tenha entendido e faça executar. Paço, em 18 de junho de 1901. = Rei — *Ernesto Rodolpho Hintze Ribeiro*.

II — *Auto de posse e entrega para o Estado do serviço municipal de Saude e Hygiene, conforme o Decreto de 18 de Junho de 1901.*

Anno do Nascimento de Nosso Senhor Jesus Christo de mil novecentos e um, aos quinze dias do mez de Julho, n'esta cidade do Porto e no Edificio do Serviço Municipal de Saude e Hygiene, sito na rua do Laranjal com entrada pelo portão com o numero quarenta e um, freguezia de Santo Ildefonso, onde foi vindo o Meretissimo Administrador do Bairro Oriental o Doutor Henrique de Carvalho Jalles, commigo Antonio Augusto Ferreira da Cunha, secretario do seu cargo, para, em conformidade d'ordens de Sua Excellencia o Senhor Governador Civil d'este districto, contidas em seu officio numero setenta, expedido em data de vinte e dois de Junho proximo findo, pela primeira secção da quarta repartição, em cumprimento do determinado no Decreto de dezoito do referido mez de Junho, e publicado no *Diario do Governo* numero cento e trinta e oito, tomar posse para o Estado de todo o serviço municipal de Saude e Hygiene, incluindo o laboratorio de bacteriologia e hygiene, o posto de desinfecção, o serviço vaccinal e anti-diphtherico-excluido o serviço medico interno; — aqui estando presente o Excellentissimo Senhor João Baptista de Lima Junior, Vice-Presidente, em exercicio, da Camara Municipal d'esta cidade do Porto, como representante da Municipalidade, procedeu o mesmo meretissimo Administrador com todas as formalidades requeridas por lei, e que n'este auto se dão como claramente expressas, ao acto de posse dos referidos serviços municipaes de Saude e Hygiene em nome do Estado, ficando n'esta posse comprehendida a repartição respectiva e seus annexos o laboratorio de Hygiene e Bactereologia e o posto de desinfecção que funciona actualmente na rua da Murta, a São Lazaro, freguezia do Bomfim, tambem d'este bairro, com os respectivos mobiliarios, utensilios, livros, aprestos e todos os mais objectos constantes dos dois inventarios, devidamente numerados, rubricados e assignados pelo medico Narciso Augusto de Ca valho, encarregado dos serviços medicos camararios, — inventarios estes que ficam como fazendo parte integrante do presente auto, a que ficam adjunctos, — podendo as repartições do serviço de saude e hygiene continuar a funcionar nos actuaes edificios, emquanto não forem superiormente regulados os serviços a que este auto se refere. — Pelo Excellentissimo Vice-Presidente da Camara na sua qualidade de representante da mesma, foi dado pleno assentimento a todos os actos supra mencionados, confirmando assim na posse do Estado os serviços e repartições referentes a saude e hygiene até agora a cargo da Excellentissima Camara Municipal do Porto, em conformidade com o Decreto de dezoito de Junho transacto. Para constar para todos os effeitos lezaes se lavrou em duplicado este auto de posse e entrega que vae ser assignado pelo meretis-

simo Administrador e pelo Excellentissimo Vice-Presidente da Camara Municipal e mais pelas testemunhas a todo o acto presentes. O Doutor Narciso Augusto Carvalho medico, casado, morador na rua do Sá da Bandeira, e Manoel Alcino de Souza e Silva, casado, empregado publico, morador na rua de Santo Ildefonso, ambos d'esta cidade, depois de lhes ser lido em voz alta por mim Antonio Augusto Ferreira da Cunha, secretario que o subscrevi e assigno, declarando em tempo e para os effeitos convenientes que pelo Excellentissimo Vice-Presidente da Camara Municipal foi expresso que na entrega supra se não comprehende nenhum dos terrenos em que se encontram tanto o laboratorio como o posto de desinfecção, os quaes continuam a ser do dominio da Camara, que tomará conta d'elles quando se lhes tornem necessarios. Fica resalvada a rasura da palavra «podendo» a folhas duas. — Henrique de Jalles — João B. de Lima Junior — Narciso Augusto de Carvalho — Manoel Alcino de S. e Silva — Antonio Augusto Ferreira da Cunha.

A pesquisa dos nitratos no leite. — O methodo proposto para este fim por UFFELMANN foi pela diphenylamina sobre o extracto do leite feito pelo aparelho SOXHLET. Não obstante ser muito sensivel, DAIRE prefere-lhe a reacção de FRITZMANN, que se baseia na coloração violeta pela addicção de aldehydo formico e de acido sulfurico, e se faz directamente no leite. E' muito sensivel; mas o resultado negativo não indica forçosamente pureza absoluta, pois que o aguamento pode ter sido feito com uma agua isenta de nitratos. E', porém, um guia efficaz para os fiscaes encarregados do serviço de repressão de fraudes. (Da *Techn. Mod.*, t. 5, n.º 3, p. 103).



VIII Congrès International de Chimie Appliquée Conférences Générales au «College of the City of New-York»

(Suite du n.º 4, p. 164 et conclusion)

Nous considérons l'action prononcée des catalyseurs, préparés de cette manière, comme étant tout d'abord due au fait que les additions mentionnées se dissolvent en chauffant dans l'oxyde métallique, qui lui-même est fortement chauffé, ou bien qu'elles y deviennent finement divisées et que de cette manière, pendant la réduction qui s'en suit, il se forme, à l'intérieur de la masse métallique, une sorte de squelette que l'on ne peut cependant découvrir que très difficilement. Ceci empêche effectivement une diminution de la surface et donne aussi une augmentation des propriétés catalytiques de la masse.

On a ainsi trouvé, que l'on peut également obtenir de bons résultats avec du fer pur, c'est à-dire que l'on peut opérer avec lui à une température qui par exemple n'est pas bien supérieure à 600°; c'est ainsi que le fer, dont on

compte se servir pour la catalyse, est préparé en partant de l'oxyde ou d'un autre composé de fer et à une température relativement basse, de préférence pas au-dessus de 600° C. On peut aussi le préparer en chauffant fortement des oxydes de fer purs ou du fer pur en présence d'oxygène, de préférence au point de fusion et en réduisant la masse d'oxyde préférablement à des températures pas très élevées.

Également le manganèse, qui se rapproche du fer, donne dans certaines conditions de bons résultats, sans l'addition de substances étrangères. Ces conditions sont d'avoir soin de débarrasser complètement, avant qu'il n'entre dans l'espace de contact, le mélange d'azote et d'hydrogène de tout oxygène libre ou combiné, par exemple comme vapeur ou comme eau. Il ne suffit pas de dessécher simplement sur du chlorure de calcium. Dans le cas de divers autres catalyseurs une dessiccation similairement soignée a été également reconnue comme pouvant être utile.

De même on a trouvé, qu'un autre membre du groupe du fer, le molybdène, est par lui-même un excellent catalyste. On peut également se servir de composés de molybdène, par exemple d'acide molybdique ou de molybdate d'ammoniaque.

Dans certaines conditions, non encore publiées, le tungstène, soit à l'état de métal ou d'alliage, soit encore comme composé azoté, a été reconnu comme étant un catalyseur approprié. (De telles conditions sont par exemple que le tungstène ou ses composés énumérés aient été préparés à des températures pas bien au-dessus de 600° C. ou bien qu'ils aient été préparés avec des composés de tungstène à l'aide d'ammoniaque, auquel cas il n'y a aucune restriction à une température d'environ 600° C.).

Une autre découverte de première importance pour l'emploi industriel de la catalyse de l'ammoniaque a été la constatation du fait, qu'il y a pour ainsi dire certains poisons pour la réaction, c'est-à-dire qu'il y a des substances qui gênent ou empêchent la réaction, quoique la masse de contact ne subisse pas de changement chimique notable (combinaison ou destruction).

Dans la littérature il n'y avait pas d'indications sur l'existence ou non des poisons pour la masse de contact dans la fabrication catalytique de l'ammoniaque ou sur leur nature.

Dans l'industrie moderne de tels poisons de contact n'étaient connus que dans le cas de la catalyse de l'anhydride sulfurique et ici seulement quand on employait du platine. En employant d'autres corps de contact, tels que l'oxyde de fer ou des pyrites calcinées, on ne connaissait rien des poisons de contact; au contraire on a toujours montré que la présence d'arsenic, qui est un poison pour le platine, a réellement une action favorable quand on emploie l'oxyde de fer comme catalyseur.

On a reconnu maintenant que certains des poisons dans la synthèse de l'ammoniaque sont d'une nature tout à fait différente de ceux des procédés de l'acide sulfurique; ce sont par exemple le *soufre*, le *selenium*, le *tellure*, le *phosphore*, l'*arsenic*, le *bore*, ou les composés de ces éléments, tels que l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène arsénié, l'hydrogène phosphoré, tout comme beaucoup de composés du carbone et certains métaux à faible point de fu-

sion, qui peuvent être aisément réduits de leurs composés par l'hydrogène, par exemple le *plomb*, le *bismuth* et l'*étain*, qui ne réagissent pas catalytiquement. Les composés d'oxygène et de soufre, tel que SO_2 , qui agit directement et modérément dans la catalyse de l'acide sulfurique, sont très vénéneux.

De très faibles quantités de ces corps, qui existent toujours même dans les produits commerciaux les plus purs ou même dans les gaz soi-disant purs, suffisent à rendre les catalyseurs absolument inactifs ou du moins à diminuer très sensiblement leur action. C'est ainsi que le fer préparé avec de l'oxyde de fer ordinaire renfermant 1 pour mille de sulfate de soude est en général inactif. Le fer contenant $\frac{1}{10}$ % de soufre est généralement tout-à-fait inutilisable et même avec $\frac{1}{100}$ % il est de fort peu d'utilité, quoique d'après l'apparence et quand examiné avec les méthodes physiques et chimiques ordinaires, on ne reconnaisse pas de différence avec le fer pur.

Ayant reconnu ces faits, deux problèmes se sont présentés :

La préparation de masses de contact ne renfermant pas de poisons ou l'élimination de tels poisons de contact des gaz sur lesquels on doit agir catalytiquement.

Pour débarrasser les corps de contact de ces substances nuisibles, on peut naturellement employer les méthodes ordinaires.

L'action de contact peut également être améliorée en chauffant des métaux de contact qui sont inactifs ou de peu d'utilité, par suite de la présence de poisons de contact, avec de l'oxygène ou des corps donnant de l'oxygène.

Ou bien les métaux peuvent être chauffés, par exemple en présence d'oxygène, avec l'addition de composés convenables tels que des bases ; puis les produits qui en résultent peuvent être réduits. Ces opérations peuvent être répétées si nécessaire. Si d'un tels corps mentionné on ajoute plus que ce n'est nécessaire pour enlever les poisons, cela peut même augmenter le rendement. D'autre part il est nécessaire d'avoir le plus grand soin pour débarrasser complètement l'azote et l'hydrogène de tous les poisons de contact.

C'est ainsi qu'une trace de soufre, $\frac{1}{1\ 000\ 000}$ dans le mélange gazeux, peut, dans certaines conditions, être nuisible, de telle sorte que même l'hydrogène préparé électrolytiquement doit être spécialement purifié ensuite.

La purification soignée des gaz est même d'autant plus importante quand on emploie par exemple de l'hydrogène préparé avec du gaz à l'eau. Également les impuretés prises dans les tuyauteries en fer jouent un rôle important, et, les impuretés qui entrent dans les gaz pendant la compression, telle que l'huile de machines, ont souvent un effet nuisible.

La meilleure méthode pour éliminer les impuretés des mélanges gazeux dépend elle-même de la nature de ces impuretés et consiste par exemple, suivant les cas, à filtrer, laver et à faire passer sur des agents solides d'absorption, etc.

Une bonne méthode consiste à amener les gaz en contact avec la matière, dont la masse de contact est préparée, à une température élevée avant

de les faire passer sur le véritable catalyseur. La matière prend les impuretés et doit naturellement être renouvelée de temps en temps.

Les résultats négatifs d'investigateurs antérieurs dans la formation d'ammoniaque en employant des métaux de contact, résultats d'après lesquels l'azote et l'hydrogène ne se combinent pas en présence du fer, sont probablement dus, en majeure partie du moins, à l'emploi de métaux ou de gaz qui n'étaient pas libres de poisons de contact.

Les recherches antérieures n'avaient pas la moindre idée que le soufre du métal de contact pouvait être nuisible; cela résulte de ce que les investigateurs antérieurs passaient sans hésiter les gaz à travers de l'acide sulfurique concentré en vue de les dessécher. L'acide sulfurique ainsi absorbé et l'acide sulfureux qui y est souvent contenu peuvent très rapidement empoisonner le meilleur catalyseur et le rendre absolument impropre à l'usage. Ou bien les métaux de contact étaient très souvent préparés en partant des sulfates, quoiqu'un métal suffisamment libre en soufre puisse à peine être préparé par cette méthode.

Une étude minutieuse, que nous devons principalement au Dr. A. Mitasch et qui en réalité a compris plusieurs milliers d'essais, a donné un aperçu de l'importance de substances de la nature la plus variée comme « promoteurs » et comme « poisons » et a donné ainsi une base stable pour la fabrication continue avec un bon rendement d'ammoniaque.

Ensuite le Dr. Bernthsen démontra expérimentalement la production de l'ammoniaque.

On n'a pas encore traité de la question de savoir, comment les éléments, azote et hydrogène, qui sont nécessaires pour le nouveau procédé à l'ammoniaque, peuvent être le plus avantageusement produits sur une échelle technique.

Théoriquement la tâche serait très simple. Si l'on se rappelle que, d'après les études de A. Wegener, l'atmosphère terrestre consiste, à une hauteur d'environ 120 kilom. d'hydrogène pratiquement pur et que même dès une hauteur d'environ 70 kilom., elle se compose pour ainsi dire exactement de 1 volume d'azote et de 5 volumes d'hydrogène à côté d'un peu (environ $\frac{1}{2}$ %) d'oxygène, vous comprendrez que toutes les conditions ont été données pour une fabrique d'ammoniaque à la « Jules Verne ». Pour cela il suffirait d'aspirer les gaz des hautes couches de l'atmosphère à l'aide d'une ligne de tuyaux suffisamment longue.

Pour nous, pauvres mortels, les choses ne sont pas aussi idéalement simples. car comme le dit le poète, « Hart im Raume stossen sich die Sachen ». Cependant et heureusement il n'y a pas de grandes difficultés à séparer l'azote de l'air, soit par des moyens physiques, d'après le procédé de Linde, soit chimiquement en éliminant l'oxygène avec du cuivre rouge ou en brûlant de l'hydrogène, etc.

Et quant à la préparation de l'hydrogène, une grande quantité de travail utile a été effectuée dans les derniers temps; ceci est dû à l'usage de plus en plus étendu de l'hydrogène. Dans certaines usines on l'obtient en grandes

quantités comme produit accessoire de l'électrolyse du sel ordinaire. En outre il peut être produit en faisant par exemple passer de la vapeur sur du fer chauffé au rouge ou en partant du gaz à l'eau, en séparant, par un refroidissement à très basse température, ses principes de constitution, l'hydrogène et le protoxyde de carbone. Naturellement nous avons soigneusement examiné toutes les méthodes de préparation qui entrent en jeu; par suite des différences relativement faibles dans le prix de production diverses méthodes peuvent être employées. En tout cas les deux éléments, l'azote et l'hydrogène, sont à la disposition de la nouvelle industrie en n'importe quelle quantité et suffisamment bon marché. Comme la production de ces éléments n'est pas limitée à la présence de force hydraulique bon marché, tous les pays où la fabrication du nitrate de calcium n'est pas possible, par suite du manque d'une telle force motrice, comme par exemple l'Allemagne, sont à même de profiter maintenant de la nouvelle industrie. Comme je l'ai déjà fait remarquer, il y a toute raison de croire que cette industrie trouvera un champ d'application en Amérique, où la demande d'engrais azotés sera bientôt plus grande qu'à présent.

On peut aussi regarder comme certain, que le développement de cette nouvelle industrie ne se produira pas au détriment d'autres branches de l'industrie et du commerce. Les demandes actuelles annuelles pour les engrais azotés et leur croissance continue ont atteint en 1911 le total remarquable de 467,2 + 326, c'est-à-dire de 793,2 millions de Marks (environ 190 millions de dollars); chaque année cette quantité va en augmentant.

Dans les dernières années on a consommé environ 10% en plus de sulfate d'ammoniaque. L'accroissement de production de 1910 à 1911 a été de 69.000 tonnes et celui des années de 1908 à 1911 a été en moyenne de 110.000 tonnes ou de 110 millions de kgr. estimés à environ 30,6 millions de Marks (7,3 millions de dollars).

De même la demande mondiale en azote pour les engrais, sous la forme de salpêtre, ne va qu'en augmentant. Le Chili a exporté en 1908 environ 2.052.400 tonnes de salpêtre et dès 1911 le chiffre était de 2.449.400 tonnes; autrement dit, il y a un accroissement annuel d'environ 150.000 tonnes évaluées à près de 29 millions de Marks (7 millions de dollars).

En vérité, d'après les derniers rapports, de janvier à fin juin 1912, les maisons d'Europe ont reçu 1.449.000 tonnes, ce que le Chili n'aurait pu fournir que bien difficilement.

L'accroissement annuel moyen de 1901 à 1911 a été de 99.500 tonnes. C'est-à-dire que prenant ensemble le salpêtre et le sulfate d'ammoniaque et en comptant les accroissements moyens, calculés en azote, nous avons un accroissement annuel de production d'environ 38.000 tonnes d'azote ce qui correspond à-peu-près à 185.000 tonnes de sulfate d'ammoniaque. On voit ainsi quelles énormes quantités de sulfate d'ammoniaque synthétique doivent être produites pour affecter ainsi la production totale annuelle.

La réunion vota tous ses remerciements au Dr. Bernthsen pour sa brillante conférence; la proposition fut faite par le Dr. Eyde et appuyée par le Dr. Duisberg.