



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



VIII Anno - n.^{os} 1-4

1933



ÓRGÃO DA
Sociedade Portuguesa de Química e Física

FUNDADA EM 1905, PELOS PROFESSORES:

A. J. FERREIRA DA SILVA, ALBERTO DE AGUIAR e JOSÉ PEREIRA SALGADO

III SÉRIE — VIII ANO
N.ºs 1 a 4 — JANEIRO A DEZEMBRO — 1933

EDITOR:

Prof. JOSÉ PEREIRA SALGADO

ADMINISTRADOR:

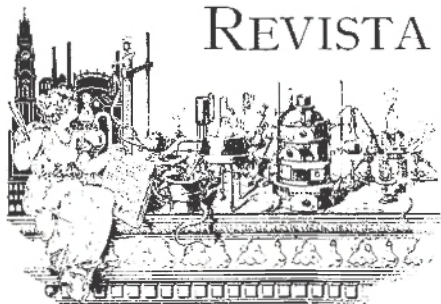
Eng. J. FERREIRA DA SILVA

TIP. DA ENCICLOPÉDIA PORTUGUÊSA, LIM.^a
R. Cândido dos Reis, 47 e 49
PÓRTO

SUMÁRIO DOS N.^{OS} 1 a 4

(JANEIRO A DEZEMBRO DE 1933)

CHARLES LEPIERRE (Prof.) — Elementos quimicos considerados raros e suas aplicações	1
PEREIRA FORJAZ (Prof. Dr.) — A fluoroscopia do tabaco	8
ABEL DE CARVALHO — Aguamento dos leites	12
CHARLES LEPIERRE (Prof.) — Contribution à l'étude des mineraes d'uranium- radium portugais	15
CARDOSO PEREIRA (Prof. Dr.) — Sobre a história da descoberta do licor de Fehling	27
A. NASINI (Prof.) — Rapport sur les gaz rares des eaux minérales	31
<i>REVISTA BIBLIOGRÁFICA.</i>	63
<i>REVISTA DAS REVISTAS.</i>	64
<i>SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA</i>	
Biblioteca	68
Actas das sessões	69
Relatório e contas referentes ao ano de 1932	76
Catálogo dos livros e revistas existentes na Biblioteca da Sociedade em 31 de Dezembro de 1933	82



REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA

III SÉRIE — VIII ANO — 1935
(VOL. XXIII DA COLEÇÃO)

Elementos químicos considerados raros e suas aplicações

PELO

Prof. Charles Lepierre

Nos cursos de análise química, quasi por toda a parte, em Portugal e lá fora, há o costume de tratar apenas dos elementos vulgares, deixando assim o estudante na ignorância da grande maioria dos elementos, e por conseguinte das suas aplicações. Contra este hábito, que reputamos anti-pedagógico e anti-científico, reagimos há já mais de 20 anos, isto é, desde a criação do I. S. T.; entendemos que os estudantes dum curso superior de química devem conhecer a bem dizer todos os elementos, porque ainda que alguns, pela sua raridade ou por outras razões, não tenham encontrado ainda aplicações, ninguém pode afirmar que amanhã estes elementos não desempenharão um papel importante na ciência, na técnica, na terapêutica. Os factos que nesta breve resenha vamos apontar, dão foros de verdade a este nosso modo de ver. Senão vejamos. Referir-nos-emos aos catiões (elementos metálicos ou funcionando analiticamente como tais).

Nos cursos de análise química, mesmo no ensino superior ou nos tratados didáticos da matéria, figuram quasi exclusivamente os elementos vulgares; os menos conhecidos ou não são assinalados, ou são relegados em capítulos à parte, em vez de fazer parte da doutrina — que só deve ser uma.

Assim não se fala das reacções do catião *urânio* ou do *rádio* num país como Portugal, riquíssimo em minérios de urânio-rádio;

o mesmo para o *tungsténio*, a-pesar-da abundância do seu principal minério, em terras portuguesas, o volfrâmio, etc.

Nesta ordem de ideas e desde o início do nosso curso, em 1911, introduzimos o estudo dos elementos considerados raros, inspirando-nos para isso no magistral tratado de análise de Adolphe Carnot, antigo professor da Escola de Minas de Paris.

Por isso em vez dos 4 ou 5 grupos analíticos, bem conhecidos, a classificação que adoptamos, no estudo de catiões, abrange oito grupos; é fundamentalmente a classificação de A. Carnot, com algumas modificações nossas.

Não é intuito nosso descrever êste quadro analítico; limitar-nos-emos a indicar os elementos que estudamos em cada grupo e as aplicações mais importantes daqueles que são considerados *raros*:

I GRUPO — Compreende os 5 seguintes catiões: 4 vulgares: prata, mercurioso bismuto e chumbo, e um elemento mais raro o *tálio* (catião taloso). O *tálio*, comum nas pirites, entra correntemente no *fabrico das lentes*, principalmente de microscópios, devido ao alto poder refringente que comunica ao vidro.

No mesmo grupo figuram certos aniões insolúveis nos ácidos diluídos (silícico, titânico, estânico, tantálico, colúmbico, molíbdico). Mais adiante indicaremos as aplicações do titânio, do tântalo, etc.

II GRUPO — Neste grupo encontram-se 5 elementos vulgares: arsénico, antimónio, estanho, ouro, platina e mais 5 menos vulgares: *irídio*, *germânio*, *molybdenio*, *selénio*, *telúrio*. Indicaremos algumas aplicações destes últimos:

Iridio: Tôda a gente conhece o emprêgo dêste metal nas ligas platina-irídio, usadas nos pirómetros termo-eléctrico.

O *irídio* é usado também para obter o preto, na decoração a grande fogo da porcelana.

Germânio: Elemento bastante espalhado e cuja presença ajuda a fixar a idade geológica dos terrenos ou a origem das águas minerais (Bardet, Pereira Forjaz).

Molibdénio: Além das suas aplicações analíticas, o molibdénio é aplicado no tratamento da tuberculose, mas principalmente na preparação de aços especiais — *aços com molibdénio*, que contém até 15 0/0 dêste metal. Também se fazem filamentos para lâmpadas de incandescência; serve ainda para enrolamento nos fornos eléctricos.

Selénio: Bem conhecido é o uso deste elemento na T. S. F. e na televisão. Acrescentaremos que tem sido aplicado no tratamento do cancro.

O *selénio* é usado na indústria do vidro como descorante e no fabrico do vidro vermelho. De mistura com sulfureto de cádmio é usado em cerâmica, para côres; na indústria da borracha, para lhe aumentar a resistência aos atritos, etc.

Telúrio — Usado também na indústria da borracha. O *teliúrio-diétilo* foi aplicado como anti-detonante, de mistura com gasolina; é hoje geralmente substituído pelo chumbo-tetraétilo.

III GRUPO — Catiões comuns: mercúrico, chumbo (já citado), cobre, cádmio, bismuto (já citado). — Quatro elementos menos vulgares, *paládio, ósmio, ruténio, ródio*, todos da família da platina.

Paládio: Entra na constituição de várias ligas. Emprega-se correntemente o cloreto de paládio (até nas ruas de Lisboa) para reconhecer as fugas do gás iluminante, baseando-se no poder reductor do óxido de carbono.

Ósmio: Usado vulgarmente nos laboratórios de histologia para corar as células.

Ródio: Usado nos binários termo-eléctricos em concorrência com o irídio. — É assim que o clássico pirómetro de Le Chatelier é formado por um binário: Platina — *Platina-ródio*. Além disso sabemos do uso do *ródio* coloidal (de mistura com ouro) no tratamento das septicemias, etc. Pertence, pois, ao grupo dos metais terapêuticos como o mercúrio, o bismuto, a prata, etc.

IV GRUPO — Dois elementos, ambos pouco comuns e sem importância no entender de alguns: o *tungsténio* e o *vanádio*.

Tungsténio: Não há nenhum engenheiro, nenhum metalurgista que ignore hoje as fecundas aplicações do tungsténio na indústria do aço, que revolucionou-se, pode dizer-se. Foi dos primeiros metais que, em liga com o ferro, permitiu a obtenção dos *aços especiais*, cujo emprêgo é hoje insubstituível.

Embora outros elementos metálicos comuniquem ao ferro propriedades semelhantes, não resta dúvida que os *aços com tungsténio*, os *ferro-tungsténios*, são dos mais usados. É assim que a siderurgia, que só outrora produzia aços, pela combinação do ferro com o carbono, recorre hoje ao *ferro-tungsténio*, já citado — ao *ferro-molibdénio, ferro-titânio, ferro-vanádio, ferro-tântalo*.

Os aços-tungsténio podem conter até 40 ‰ de W.

O *tungsténio*, no estado de filamento metálico, é o elemento luminoso das lâmpadas de incandescência.

Também é usado como anti-cátodo nas empolas para Raios X.

Vanádio: é correntemente usado hoje, como substituto da *platina*, no fabrico do ácido sulfúrico por contacto; o seu papel é de catalizar a reacção de combinação do anidrido sulfuroso e do oxigénio.

São usados certos compostos do vanádio no fabrico duma das raras matérias corantes artificiais pretas, o *negro de anilina*.

V GRUPO — Além dos catiões comuns: ferro, manganés, níquel, cobalto e zinco, êste grupo compreende ainda o índio, o tálio (catião tálco), o urânio.

O *Índio*, (segundo as revistas americanas recentes) está em via de ter certa importância industrial, entrando na constituição de ligas.

O *Urânio* tem de há muitos anos, aplicações na indústria: o seu uso (no estado de uranatos) como matéria corante em cerâmica e vidraria é sobejamente conhecido, para obter as lindas colorações fluorescentes ou dicróicas que comunica aos vidros.

O seu uso como catalizador industrial (por exemplo na síntese do amoníaco, por Haber) permitiu a resolução dum dos problemas mais importantes da tecnologia química dos nossos dias.

O urânio, como metal, entra desde 1930 na composição de aços para ferramentas, pela alta dureza que o ferro adquire quando ligado com êste elemento.

VI GRUPO — Além de dois elementos comuns: o alumínio e o crómio, o nosso 6.º grupo analítico abrange todos os elementos que constituem os *metais raros* (do elemento 57 ao elemento 71 da classificação de Moseley) e mais alguns elementos, cujas propriedades analíticas são afins.

Costumamos tratar e separar uns dos outros no nosso curso, os seguintes elementos:

Titânio, tântalo, colúmbio, gálio, glucínio, zircónio, itrio (terras ítricas). *tório, cério, praseodímio, neodímio, lântano*. Sejam doze elementos.

Facto interessante: um grande número dêstes elementos tem presentemente aplicações:

Titânio — Portugal contém bastante ilmenite (ferro titanado). O metal titânio e seu óxido TiO^2 encontram aplicações importantes:

Já nos referimos ao *ferro-titânio* que entra na constituição de certos aços. O óxido dá lugar hoje a uma indústria importante: a das *tintas brancas*, com base de anidrido titânico; absorvem alguns milhares de toneladas e são destinadas à concorrência dos clássicos alvaiades de chumbo e de zinco. O tetracloreto de titânio é usado na produção das cortinas de fumos para fins bélicos.

Tântalo: elemento raro, infelizmente, porque se fôsse abundante as suas notáveis propriedades de resistência ao calor e aos agentes químicos torná-lo-ia um dos metais mais procurados na indústria.

Usado para construir material resistente aos ácidos os mais concentrados, quer sòzinho, quer em liga com o ferro. Entra na constituição de aços. Serviu para filamentos de lâmpadas de 1908 a 1911. Presentemente uma grande aplicação do tântalo é na construção das válvulas electrolíticas (convertidores), para carregar as baterias de acumuladores (desde 1922); para o fabrico de fierras na indústria da seda artificial.

Colúmbio: (antigo nióbio); não conheço aplicações industriais dêste elemento, tão próximo, quimicamente, do tântalo.

O mesmo diremos do *gálio*, relativamente pouco abundante.

Glucínio: Felizmente o elemento Glucínio (Berílio) é muito mais abundante; encontra-se em Portugal. O metal pela sua leveza tem sido ultimamente muito usado no fabrico de *ligas leves*.

A sua combinação com o alumínio, o cobre, o cobalto, melhora as qualidades dêstes metais. Firmas importantes preparam já industrialmente o metal glucínio, próximo parente como é sabido do alumínio. Lambém o glucínio é empregado na metalurgia do cobre como desoxidante.

Zircónio: O metal entra na formação de *ligas*.

O *óxido*, como os óxidos de cério e de tório, pela sua luminescência ao rubro, é usado na incandescência pelo gás iluminante, pela gasolina, etc.

Tório: Toda a gente sabe o enorme desenvolvimento tomado pela indústria dos sais de *tório* (isolado das monazites) quando a incandescência pelo gás, a que aludimos mais acima, dominava na iluminação artificial. Hoje que a incandescência eléctrica venceu a incandescência pelos óxidos de tório, cério, zircónio, o fabrico dos respectivos nitratos ressentiu-se muito.

Lembramos ainda que um isótopo do tório (o *mesotorio*) é preparado correntemente e usado na terapêutica como sucedâneo do *rádio* e na obtenção de produtos luminosos na obscuridade.

Cério: Elemento bastante vulgar e de corrente aplicação: todos conhecem as ligas *ferro-cério*, que constituem as «pedras» para isqueiros.

Além disso, o óxido de cério, de mistura com o óxido de tório, é a base das mangas de incandescência, mercê da notável e raríssima propriedade destes óxidos, pelo seu alto poder radiante, de transformar a energia calorífica em energia luminosa.

O *Cério* tem encontrado também aplicações médicas na tuberculose. Quantidades consideráveis de *cério*, no estado de óxido, são usadas para vidros especiais (tubos de Crookes) (C. Berthelot, 1930).

Lântano: Usado também no tratamento da tuberculose.

Vê-se pelo exposto que, entre os elementos do 6.º grupo, muitos encontram já aplicações das mais variadas e contudo o estudo destes corpos está a bem dizer no seu início.

VII GRUPO — No 7.º grupo temos os metais vulgares: cálcio, bário, estrôncio, e como elemento raro o *rádio*.

Escusado será insistir sobre as propriedades bem conhecidas do *Rádio* — de que Portugal é rico — e das aplicações à medicina, principalmente resultantes destas propriedades: o terrível flagêlo que é o cancro ainda encontra nos compostos do *rádio* um dos seus melhores agentes de cura. O Instituto Português do Cancro possui já algumas gramas deste precioso medicamento.

Citarei ainda o emprêgo conhecido dos sais de *rádio*, em doses diminutíssimas, na agricultura: em certos casos o *rádio* facilita a assimilação dos elementos nutritivos, resultando daí um aumento de produção das plantas (Stoklasa).

Também o *rádio* entra na composição dos produtos luminosos na obscuridade, pela propriedade que tem o *rádio* de tornar fosforescentes certos sulfuretos metálicos.

VIII GRUPO — Finalmente no 8.º grupo ao lado do magnésio, potássio, sódio, amónio, catiões vulgares, temos o *lítio*, *césio* e *rubídio*.

O *Lítio*, que se encontra nas Beiras (ambligonite e lepidolite), onde dá lugar a uma exploração interessante, é usado, há já muitos anos, como agente terapêutico (sobretudo no estado de carbonato).

Últimamente tem-se falado no fabrico de ligas leves com *lítio*.

O metal *lítio* é também apontado como usado na metalurgia do cobre, como desoxidante, à maneira do glucínio, já citado. Os sais de lítio são usados na pirotecnia (côres vermelhas).

A lepidolite é empregada na indústria vidreira (empolas eléctricas) porque diminue muito o coeficiente de dilatação do vidro.

O fluoreto de lítio é usado em cerâmica. Mas a maior aplicação consiste no emprêgo da litina (hidróxido) nos acumuladores eléctricos alcalinos, constituídos, como é sabido, por eléctodos de ferro e de níquel que mergulham num electrólito de potassa; a adição de hidróxido de lítio conserva a substância activa do ânodo.

Finalmente o *nitreto* do lítio é utilizado como catalizador na síntese do amoníaco.

Césio e Rubídio: O engenheiro Genin, num artigo recente, assinala o interessantíssimo emprêgo destes dois metais alcalinos na construção da *célula foto-eléctrica*, tanto na ordem do dia hoje. A sensibilidade desta célula (ólho eléctrico) provém das modificações físicas que estes dois metais experimentam sob a influência da luz. De facto o *césio* e o *rubídio* gozam da notável propriedade de emitirem electrões em presença da luz e de não os emitir na obscuridade. São mais sensíveis as variações luminosas que a nossa retina.

Acabada esta ligeira exposição em que chamei a atenção sôbre as aplicações à indústria, à medicina, à ciência de *22 elementos* considerados raros, dos 54 que constituem o quadro analítico que usamos para os catiões, não pretendemos ter esgotado o assunto: qui-semos simplesmente mostrar o interêsse do estudo destes corpos nos cursos de química analítica ¹.

¹ Os elementos, denominados metalóides, são quasi todos vulgares; os outros (selénio e telúrio) aparecem na tabela analítica supra.

A fluoroscopia do tabaco

PELO

Prof. Dr. Pereira Forjaz

O tabaco comercial, introduzido em França por João Nicot (1560), embaixador francês em Portugal, que o oferecera a Catarina de Medicis, provém das folhas, convenientemente preparadas, da *Nicotiana tabacum*, *N. rustica* e *N. petunioides*.

Da primeira espécie citam-se, como mais importantes variedades, a *N. Virgica*, *viscosa*, *repanda*, *angustifolia*, *brasiliensis*, *persica*, *bonariensis*, *habanensis*, *pusila*, *cerinthoides*, *crispa*, *glutinosa*, *macrophylla*, *ondulata*, *paniculata*, *lanceifolia*, *longiflora*, *plumbaginifolia*, *quadrivalvis*, etc. Os descendentes de Nicot, do Sul da França, usam nas suas armas a planta do tabaco.

A *fôrça* do tabaco depende principalmente da nicotina (nome dado a êste alcalóide por Linneu em homenagem a Nicot) que contém, até 2-3 % no tabaco ligeiro; a percentagem da nicotina está compreendida entre 0,5 e 10 %. Na análise química das folhas de tabaco têm-se encontrado, além de protidos (3-19 %), glucidos (7-15 %), lipidos (1,8-9 %) e resinas, nicotina e outros alcalóides (nicoteína, nicotinina, nicotelina) e vários produtos minerais (ácido málico 6-13 %: cítrico 2-5 %: oxálico 1-4 %). O pêso das cinzas oscila entre 12-28 %. A mistura de ésteres da nicotina tem-se dado o nome de *nicocianina*; a ela se tem atribuído em parte o *aroma do tabaco*, mas a sua existência é problemática.

As aluviões do Tejo como nas margens do Guadiana parecem ser próprias para a cultura desta planta, a *herva santa* dos americanos, que exige cuidados especiais; os terrenos terciários, com calcáreo, areia, margas e argilas são dos mais vantajosos, assim como as lavas.

O seu cultivo e o seu uso têm sido contrariados por restrições severas, chegando-se na Rússia a castigar o prevaricador com a amputação do nariz e na Ucrania sendo a planta considerada maldita, a *herva do diabo* — dizem os raskolniks. Mas o seu fabrico e consumo encontram-se hoje regulamentados em quasi todos os países (cf. *Handbuch der Tabakkunde, der Tabakbaues und der Tabakfabrikation* de Kissling; *El Tabaco* de Carmona; *Instrucciones para el cultivo del Tabaco* de Carrion; *Der Tabak und die Tabakfabrikate* de Wolf, etc.). No fumo do tabaco, além de nicotina, tem-se encontrado ácido sulfídrico, ácido cianídrico, bases pirídicas, óxido de carbono, hidrocarbonetos. O uso imoderado do tabaco tem dado lugar a intoxicações lentas, chamadas de tabagismo (cf.: *L'intoxication par le tabac*, por Gy; *Lehrbuch d. Intoxikationen*, por Kurbert; *Intoxications et empoisonnements*, por Hebradd e Gide; *Handbuch d. sozialen Medizin*, Furst e Windscheid, etc.).

Hoje a América do Norte produz cerca de 250 milhões de quilos, por ano, as Índias orientais inglesas 190, as portuguesas 50, a Rússia 50, a Alemanha 42, a Turquia e a Bulgária 22.

A análise das cinzas do tabaco deu os seguintes resultados médios: potássio, em OK^2 , 29,1 %; sódio, em ONa^2 , 3,2 %; cálcio, em OCa , 36 %; magnésio, em OMg , 7,4 %; ferro, em O^3Fe^2 , 2,0 %; fósforo, em P^2O^5 , 4,7 %; enxofre, em SO^3 , 6,0 %; sílica, 5,8 %; cloro, 6,7 %.

Ao passo que as folhas do tabaco têm, em média, 17,16 % de cinzas, os caules têm 7,89 %.

Note-se que o fabrico do tabaco pode fazer variar grandemente a composição do produto. Quando se faz a secagem essas variações acentuam-se e aconselha-se a que ela se efectue lentamente à temperatura ordinária, aquecendo-se apenas quando a operação está quasi terminada. Os protidos, por exemplo, decompõe-se em produtos aminados.

A fermentação do tabaco tem lugar em seguida, seja por uma acção diastásica ou bacteriana, continuando-se nela as transformações iniciadas na secagem. Durante o fabrico o tabaco pode ser aromatizado.

Na análise do tabaco faz-se o doseamento da água, das cinzas, da nicotina, (por exemplo, pelos métodos de Kissling, Keller ou Schlösing, cf. *Tr. d'Analyse Chimique* de Post e Neumann, Paris,

1912, t. III, f. I, p. 267). Para analisar o fumo do tabaco fazêmo-lo passar, com um aspirador, através de reagentes adequados. Mas a análise química pouco ou nada nos diz sobre a qualidade do tabaco. Pode-se fazer a determinação do índice de combustibilidade (cf. *Zeitschr. f. Angew. Chem.*, XVII, p. 1818, 1904) e pouco mais.

QUADRO I

Fluoroscopia dos tabacos*(marcas portuguesas)*

TABACOS NACIONAIS	FLUORESCÊNCIAS	
	Em infusão alcalina	Resíduo etéreo
Duque	Deep Bluish Glaucons	Dull Opaline Green
Tip-Top	Lumière blue	Pale Ampare Blue
Três Vintes	Pale Nile Blue	Etain Blue
Cuf	Pale Grayish Violete Blue	Microcline Green
Odaliscas	Light Lumière Green	Pale Blue Green
Cubano	Lumière Blue	Light Sky Blue
Giralda	Bremen Blue	Light Sky Blue
Gaulês	Nile Blue	Persian Blue
Egipcios	Variscite Green	Light Fluorite Green
Virginia.	Nile Blue	Pale Nile Blue
Paris.	Nile Blue	Pale Kings Blue
Melro	Variscite Green	Pale Fluorite Green
Definitivos	Turquoise Green	Light Fluorite Green

QUADRO II

Fluoroscopia dos tabacos*(marcas estrangeiras, de maior consumo em Portugal)*

TABACOS ESTRANGEIROS	FLUORESCÊNCIAS	
	Em infusão alcalina	Resíduo etéreo
Abdullas	Beryl Green	Chalcedony Yellow
Khedivas	Bremen Blue	Pale Chalcedony Yellow
Spud.	Turquoise Green	Dull Green Yellow

Lembrámo-nos por isso que, ao menos para a caracterização e defesa das marcas comerciais, alguns métodos físico-químicos poderiam ser utilizados com vantagem. Registamos aqui as observações

feitas, na luz de Wood, nos tabacos da Companhia Portuguesa e da Tabaqueira, assim como em algumas marcas estrangeiras, das mais conhecidas. As observações foram feitas pela sr.^a D. Alzira Lopes dos Santos e por nós, tratando previamente cada produto com lixívia alcalina concentrada. As lixívias eram observadas sob os raios ultra-violetes filtrados e em seguida exauridas pelo éter. Os resíduos etéreos eram novamente observados. As luminescências continuaram a ser referidas, como em trabalhos anteriores, à escala cromática de Ridgway, de United States National Museum, como propusemos no XI.º Congresso de Química Industrial. Note-se que a toxicidade da nicotina diminui pela acção dos raios ultra-violetes, como foi constatado por Pacini e Guigan (*Détoxification de la nicotine par les rayons ultra-violets*, *J. Pharmacol.*, XXXIX, p. 241 a 244, 1930). Ver o registo das observações feitas, nos quadros I e II.

Notemos que pelo método fotométrico (por exemplo, com o fotómetro universal Goiffon-Bernheim: *Ann. Falsifications et Fraudes*, t. XXI, p. 506, 1928), empregando misturas padrões de côres e pela espectrofotometria a diferenciação pode ser levada mais longe.

Aguamento dos leites ⁽¹⁾

POR

Abel de Carvalho

Chefe dos trabalhos de química do I. S. T.

As falsificações do leite, as mais importantes e frequentes, as que têm por fim diminuir as proporções dos seus elementos nutritivos, são: a desnatação e o aguamento.

A primeira tira ao leite uma parte da substância gorda, deixando intacta a percentagem de todos os outros elementos que constituem o leite; a segunda baixa a quantidade total desses elementos, por diluição.

A dosagem da matéria gorda pelo processo de Gérber é suficiente para denunciar a desnatação; ao passo que o aguamento é mais difícil de demonstrar.

A determinação do índice de refração do leite é um dos meios mais seguros para nos revelar o aguamento.

Os métodos oficiais para a análise dos leites, indicam-nos para obter o sôro do leite, com o fim de determinar o índice de refração, o método de Ackermann (pelo cloreto de cálcio). Este método além de ser moroso tem bastantes inconvenientes.

Desejando contribuir para o aperfeiçoamento dos nossos métodos de análise dos géneros alimentícios, venho indicar um novo método, rápido de obter o sôro do leite límpido, levando apenas uns 3 minutos a sua preparação, quando o leite é fresco, e podendo o mesmo sôro servir para pesquisar com precisão vestígios de nitratos. Pelo processo oficial a operação leva pelo menos 15 minutos.

(¹) Comunicação à Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), em sessão de 22 de Maio de 1933.

O método que hoje apresentamos não é decerto moderno tem 14 anos de existência, mas não está divulgado entre nós.

É o método de *Ambuhl et Weiss*,⁽¹⁾ cujos resultados excelentes tive ocasião de confirmar.

É já desde 1919 que ensino nas aulas de bromatologia do Instituto Superior Técnico êste processo que tem conduzido sempre a bons resultados.

Em ensaios comparativos com leites conservados com formol durante 30 e 60 dias obtive com o processo de cloreto de cálcio um sôro turvo, e a sua preparação demorou aproximadamente 2 horas, com o novo método o sôro fica límpido e a sua preparação demora 65 minutos.

O sôro obtido com o Cl^2Ca aumentou dum dia para o outro 1,5 ao contrário o sôro obtido pelo novo processo baixou 0,2.

Em grande número de ensaios que fiz com leites puros a cifra-limite mínima foi de 41, no sôro obtido com o novo processo e de 38,5 no sôro obtido com Cl^2Ca .

Reagente necessário: Pesar 15 gramas de Cl^2Hg cristalizado e dissolvê-los em 10 cc. de CIH concentrado e puro e prefazer 12 cc. com CIH ou seja 125 ‰.

Esta solução conserva-se bem em frasco de rolha esmerilada.

O índice de refração desta solução deve ser igual a 20, à temperatura de 17°,5.

Técnica do processo: Lançar numa proveta graduado 30 cc. de leite, juntar-lhe 0,cc3 do reagente Cl^2Hg - CIH com uma pipêta; em seguida agita-se e filtra-se em filtro sêco recebendo o líquido filtrado no pequeno gobelé usado no refractómetro de imersão de Zeiss, determina-se imediatamente após a sua preparação o índice de refração do sôro à temperatura de 17°,5.

Êste método apresenta as seguintes vantagens sôbre o do Cl^2Ca .

1.º Economia de tempo. (3 minutos em vez de 15 minutos em leites frescos).

2.º A supressão do aquecimento.

3.º Simplicidade na aparelhagem.

(1) G. Ambuhl et Weiss—Mittel, a. d. Geb. Lebensmittel unters, u. Hygiene, 1919. T. 10, N.º 2 p. 53-57.

- 4.º) Sôro sempre claro, mesmo com leites ácidos.
- 5.º) Pequena variação na composição do sôro.
- 6.º) Obter um sôro mais apropriado para a pesquisa dos nitratos.

Pesquisa dos nitratos

Como é sabido o leite puro não contém nitratos, por isso a presença destes indica-nos o lançamento de água pouco pura, ao leite.

Empreguei neste ensaio o método clássico do sulfato de difenilamina; nos leites frescos e antigos com o sôro obtido com Cl^2Ca e com o Cl^2Hg ; os resultados mais nítidos e precisos foram os obtidos com o sôro do Cl^2Hg .

Técnica: Lança-se num tubo de ensaio bem sêco 1 cc. do soro e junta-se-lhe 4 cc. do reagente difenilamina; agitar; deixar resfriar e repousar.

Caso haja nitratos, uma coloração azul aparece, tornando-se mais intensa ao cabo duma hora.

Eis um método que a meu vêr devia fazer parte dos nossos métodos oficiais para análise dos leites em substituição dos adotados.

Contribution à l'étude des minerais d'uranium-radium portugais

PAR

M. Charles Lepierre

Le Portugal est un des rares pays d'Europe dont le sol renferme de grandes quantités de minerais d'uranium-radium. Aussi dès la découverte de M. et M^{me} P. Curie, l'attention des élèves et collaborateurs de ces savants fut-elle attirée sur les possibilités d'extraction du radium des minerais portugais. Jusqu'en 1910 on traita ces minerais en France puis au Portugal où l'on fonda quelques usines dont la plus importante fut celle de *Barracão*, près de *Guarda*. Une étude sur les minerais portugais et leur formation nous a semblé intéressante, les opinions à ce sujet étant fort divergentes. C'est le résultat d'une dizaine d'années de recherches et de notre long contact avec l'industrie du radium au Portugal que nous résumerons ici, nous limitant à l'étude des minerais, du point de vue chimique et minéralogique.

Gisements. — Les gisements urano-radifères se trouvent dans le massif granitique de la *Serra d'Estrela* au nord et à l'est de cette chaîne; on les trouve surtout dans les districts de *Guarda* et de *Viseu* et un peu dans celui de *Castelo Branco*. C'est donc, par rapport à l'ensemble de la masse granitique du pays, une zone assez limitée. Le nombre officiel des concessions était de 99 (1929): 82 d'uranium-radium, 4 d'U-Ra et tungstène et 13 d'U-Ra et étain. Ces concessions occupent 5000 hectares.

L'altitude de la région varie de 350 à 1000 m. Les filons généralement étroits sont de nature pegmatique. La roche, très dure, est souvent kaolinisée.

Minerais. — On divise généralement les minerais radio-actifs en 3 classes: 1.^o *minerais primaires*, restés inaltérés dans la roche éruptive (Monazite, Samarskite, Betafite, etc.); 2.^o *minerais de transformation*, produits par l'action des agents géologiques et restés en général sur place (Pechblend, Bröggerite); 3.^o *minerais d'altération*, résultant d'une transformation plus profonde par les mêmes agents ou par d'autres et surtout, d'après la plupart des minéralogistes, sous l'action de l'eau, de l'oxygène, de l'acide carbonique.

Nous y ajoutons l'action de l'acide sulfurique provenant de l'oxydation des sulfures, dont nous démontrons plus loin le rôle important.

Les minerais trouvés au Portugal sont: 1.^o le *minerai dit noir*; 2.^o l'Autunite $(\text{PO}_4)^2(\text{UO}_2)^2\text{Ca} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 3.^o la *Chalcolite* ou *Torbernite* $(\text{PO}_4)^2(\text{UO}_2)^2\text{Cu} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. On n'a trouvé ni Carnotite, ni minéraux complexes (Betafite, Samarskite, Euxénite, etc.). Le *Thorium* et ses dérivés semblent être absents des minerais portugais et au cours de plus de 20 ans de recherche et de 15 ans de fabrication on n'a jamais observé que nous sachions, de troubles de mesures causés par ces corps radioactifs; la recherche chimique du Thorium n'a également donné que des résultats négatifs.

Au Portugal les *minerais primaires* sont jusqu'à ce jour inconnus: les *minerais de transformation* y sont peut-être représentés par le *minerai dit noir* qui s'altérant plus profondément, donnent l'autunite et la chalcolite (*minerai d'altération*).

Minerai dit noir. — Le minerai d'Uranium noir ne se trouve qu'en profondeur, les minerais jaunes ou verts (minerais clairs), formés d'autunite ou de chalcolite se trouvent à la surface, ou à peu de profondeur. C'est ce que l'on observe dans les mines les plus étudiées, *Urgeiriça* (Nellas) et *João Antão* (Belmonte), sur chacun des versants de la Serra d'Estrela.

Ainsi à Urgeiriça, à 150 mètres de profondeur, c'est encore le minerai noir, plus ou moins terreux que l'on observe. Il se peut qu'à un niveau inférieur on trouve la véritable pechblende ou même l'oxyde noir uraneux UO_2 .

La pechblende *pure* n'a pas encore été signalée d'une manière formelle au Portugal: quelques rares échantillons rappellent vaguement cette espèce. En tout cas le minerai *noir* portugais est tout à fait distinct de la pechblende de Jachymov.

Pour nous et pour les mineurs portugais, le minerai primitif serait UO^2 qui s'oxydant donnerait des minerais type pechblende: $3UO^2 + O^3 \rightarrow U^3O^8$.

Le *minerai noir* est, au moins jusqu'à 150 mètres (Urgeiriça), un produit d'altération des oxydes UO^2 ou U^3O^8 ; ce minerai est *toujours accompagné* de phosphates, de sulfures, de sulfates.

Ceci résulte de longues recherches analytiques effectuées sur les minerais d'Urgeiriça (Lepierre) et sur ceux de João-Antão (Pio Leite). Les procédés mécaniques et physiques de purification des produits noirs ne nous ont jamais donné des oxydes purs.

Rappelons que dans leurs publications ou communications, De Launay, Maurice Curie, Boursat, A. Viana, Corrêa de Mello, considèrent aussi le *minerai noir* comme un terme de transition de la pechblende aux phosphates, ces auteurs ne semblent faire jouer aucun rôle aux *sulfures* présents dans le minerai. Pour nous au contraire le rôle joué par les sulfures facilement oxydables et surtout les pyrites est, nous le verrons, fondamental.

Minerais clairs. -- Ces minerais bien connus sont représentés au Portugal par deux espèces seulement: l'Autunite et la Chalcolite déjà citées. L'Autunite se présente sous deux aspects différents: beaux cristaux, brillants, jaune d'or ou poudre ou imprégnation jaunâtre, apparemment amorphe. De même pour la Chalcolite (beaux cristaux verts ou poudre).

Etude chimique des minerais noirs. — Le minerai d'Urgeiriça, dont la composition est fort complexe a été soumis à une analyse détaillée. Dans ce but, la mine nous envoya des échantillons pris dans des conditions différentes: à 15 mètres et à 95 m. de profondeur: minerais décomposé, non décomposé, plus ou moins décomposé.

L'analyse des minerais non décomposés et décomposés fut poussée le plus loin possible: 1° analyse élémentaire; 2° répartition du soufre ⁽¹⁾; 3° dosage du radium; 4° reconstitution probable du minerai. Les tableaux I et II donnent les résultats.

(1) Confiée à C. Caldeira.

TABLEAU I.

Mineral d'Urgeirica

	N.º 1 15 m. profund. non décomposé	N.º 2 15 m. profund. décomposé	N.º 3 95 m. profund. non décomposé	N.º 4 95 m. profund. décomposé
Perte au rouge . . .	4,35	3,17	5,54	2,55
Oxyde d'Uranie . . . U ⁸ O ⁸	5,60	1,34	9,43	0,56
Acide phosphorique P ² O ⁵	0,138	0,266	0,240	0,210
Silice SiO ²	64,30	74,88	55,22	69,43
Acide titanique . . . TiO ²	0,09	0,10	0,12	0,11
Chlore Cl	0,01	0,013	0,02	0,014
Fluor F	0,05	0,07	0,06	0,06
Soufre des sulfures. S	2,151	0,179	4,042	4,198
Acide sulfurique. . . SO ⁸	0,712	0,042	0,490	0,850
Alumine Al ² O ³	9,45	11,254	11,07	10,10
Oxyde ferrique . . . Fe ² O ³	2,38	3,760	5,36	5,557
Chaux CaO	3,46	1,700	1,75	1,42
Magnésie MgO	0,67	0,700	0,73	0,59
Soude Na ² O	0,92	0,12	0,95	1,52
Potasse. K ² O	1,41	1,39	0,62	1,39
Lithine Li ² O	traces	traces	0,022	0,012
Manganèse (oxyde). MnO	0,004	0,002	0,005	0,001
Arsenic As	0,01	0,003	0,131	0,001
Cuivre Cu	0,05	0,03	0,208	0,06
Plomb Pb	4,004	0,752	3,656	1,224
Acide tungstique . . WO ³	0,06	0,020	0,015	0,010
Nickel. Ni	0,02	0,009	0,016	0,013
Cobalt Co	traces	traces		traces
Zinc Zn	0,037	0,021	0,040	0,027
Argent. Ag	0,002	0,001	0,004	0,002
	99,878	99,822	99,739	99,909

Bi, V, Sn, Au, Sb, Hg, Cd, Pt,

Ti, Cr, Th, Ra, Sr, Cs, Rb . néant ou ind. néant ou ind. néant ou ind. néant ou ind.

Argent: (p. Tonne) 18 g. 10 g. 38 g. 16 g.

Radium:

Br²Ra.2.aq. (P. Tonne). 28mg,36 6mg,88 49mg,41 2mg,48

Ra — 15,20 3,69 26,48 1,33

Rapport $\frac{Ra}{U}$ $3,20 \cdot 10^{-7}$ (1) $3,25 \cdot 10^{-7}$ (2) $3,31 \cdot 10^{-7}$ (3) $2,80 \cdot 10^{-7}$ (4)(1) Ra/U 15,20:47,5.10⁶.(2) — 3,69:11,36.10⁶.(3) — 26,48:80,0.10⁶.(4) — 1,33:4,75.10⁶.

TABLEAU II.

Minerai d'Urgeirica, constitution probable.

	N.º 1 15 m. profond. non décomposé	N.º 2 15 m. profond. décomposé	N.º 3 95 m. profond. non décomposé	N.º 4 95 m. profond. décomposé
<i>Composés uraniques:</i>				
Oxyde d'uranium libre U ³ O ⁶ .	5,055	0,289	8,48	—
Autunite (PO ⁴) ² (UO ²) ² Ca.	0,748	1,442	1,301	0,766
<i>Sulfures:</i>				
Galène PbS	4,723	0,868	4,221	1,413
Pyrite de fer FeS ²	2,720	0,034	5,968	7,367
Chalcopyrite CuFeS ²	0,140	0,080	0,603	0,172
Blende ZnS	0,055	0,031	0,060	0,040
Sulfure de Nickel NiS (traces de Cobalt)	0,030	0,013	0,024	0,020
Mispickel FeAsS	0,021	0,006	0,285	0,002
<i>Sulfates:</i>				
Sulfate ferrique (SO ⁴) ³ Fe ²	1,187	0,070	0,817	1,417
<i>Autres minéraux:</i>				
Wolfram WO ⁴ (Fe,Mn)	0,080	0,027	0,021	0,013
Roche feldspathique kaoli- nisée et micacée.	45,85	53,53	45,698	42,846
Quartz SiO ²	34,30	40,08	25,22	41,43
Acide titanique TiO ²	0,09	0,10	0,12	0,11
Argent.	0,002	0,001	0,004	0,002
Lithium	traces	traces	—	—
Fluor (1).	0,05	traces	traces	—
Chlore (1)	0,01	0,083	0,08	—
Apatite 3(PO ⁴) ² Ca ³ Ca(F ² Cl ²)	—	—	—	0,234
Perte au rouge	4,35	3,17	5,54	2,55
	99,411	99,824	98,442	98,382
Ra. par Tonne	15,20 mg.	3,69 mg.	26,48 ¹ mg.	1,33 mg.

(1) de l'apatite.

On voit que les éléments les plus variés font partie du minerai: 1º il y a plus d'uranium dans les minerais non décomposés que décomposés; 2º à 95 m. la teneur en U est plus élevée qu'à 15 m.; 3º l'acide phosphorique existe en quantité à peu près égale à tous les niveaux, que le minerai soit altéré ou non; 4º le chlore et le

fluor sont ici des éléments de l'apatite. L'arsenic, le lithium, le cuivre, le nickel, le zinc, le plomb existent aux deux niveaux. *Aucun rapport* entre le plomb et l'uranium ou le radium. Ce que démontre le petit tableau suivant:

	Minerai	Pb %	U ⁸⁰⁸ %	Ra (mg.) par T	Rapport Boltwood
1.	non décomposé 15 m. . .	4,004	5,60	15,2	3,2.10 ⁻⁷
2.	décomposé 15 m. . .	0,752	1,34	3,69	3,25 —
3.	non décomposé 95 m. . .	3,656	9,43	26,48	3,31 —
4.	décomposé 95 m. . .	1,224	0,56	1,33	2,80 —

Rapport Boltwood. — Le rapport $\frac{Ra}{U}$ est constant et normal (3,2 à 3,3.10⁻⁷) pour les échantillons nos 1, 2 et 3; mais il tombe à 2,80 pour le n° 4 (95 m., décomposé).

L'analyse démontre la présence d'éléments relativement rares; le *titane*, l'*argent*, le *nickel*, le *cobalt*, le *tungstène*: mais la recherche de certains éléments intéressants au point de vue de la radioactivité (*thorium*, *bismuth*, *vanadium*, *baryum*) a été infructueuse; l'analyse spectrale donnerait peut-être des résultats positifs. Les autres éléments dosés appartiennent à la masse granitique, plus ou moins altérée, de la région.

Le soufre dans le minerai d'Urgeirica. — Le soufre est un des facteurs importants de ces minerais; les sulfures primitifs, sous l'influence de l'air et de l'eau s'oxydent; les sulfates et l'acide sulfurique formés précipitent le radium.

Le *soufre total* a été dosé, après oxydation à l'eau régale, en tenant compte de la présence du plomb. Le dosage des *sulfates*, produit d'oxydation des sulfures, est plus délicat; les sulfates existant dans le minerai sont tous, sauf celui de radium (dont la masse ne pouvait avoir d'influence) solubles dans ClH dilué à chaud, toutefois l'expérience nous a prouvé que pendant cette attaque acide certains sulfures s'oxydaient, d'où augmentation du poids des sulfates. Mais en faisant la dissolution chlorhydrique en gaz inerte (CO²) il n'y a pas d'oxydation et le dosage des sulfates est correct.

Cette observation est importante non seulement du point de vue analytique, mais des points de vue industriel et minéralogique. En effet elle explique l'augmentation des sulfates solubles dans les

minerais exposés à l'air, en milieu acide, soit à la mine, soit à l'usine. De plus elle démontre que dans tout traitement industriel acide, les sulfates augmenteront; c'est ce qui ressort du tableau suivant:

Profondeur	Etat du minerai	Soufre total ‰	Soufre des sulfates (ClH dilué)	Soufre des sulfates (gaz inerte)	Rapport S (de SO ⁴)	Rapport S (de SO ⁴)
			I ‰	II ‰	S total ‰	S total ‰
15 m.	Décomposé . . .	0,196	—	0,017	—	17,7
	Assez décomposé . . .	4,096	0,604	0,485	14,7	11,8
	Non décomposé . . .	2,436	0,363	0,285	14,9	11,7
95 m.	Décomposé . . .	4,538	0,727	0,340	16,02	7,5
	Assez décomposé . . .	3,507	0,360	0,211	10,26	6,01
	Non décomposé . . .	4,220	0,270	0,196	6,4	4,64

On voit aussi que les sulfates existent aux 2 étages et aussi bien dans le minerai tel quel, que dans le minerai décomposé; la *sulfatation* est plus élevée vers la surface, ce qui est logique; à 95 m., elle atteint 5 ‰ en moyenne du soufre total et à 15 m. 11 à 17 ‰. Cette teneur en SO⁴ est plus que suffisante pour *insolubiliser sur place* tout le radium existant si les circonstances sont favorables à la dissolution de la partie uranique (action des eaux acides provenant de l'oxydation des sulfures, surtout la pyrite); la teneur en SO⁴ est plus élevée dans le minerai altéré.

En réalité *le minerai considéré au point de vue chimique et minier comme non décomposé*, est déjà en voie de *profonde altération*.

Le minerai d'*Urgeiriça* est donc très complexe; d'une manière générale il est formé d'un mélange de sulfures (galène, blende, pyrite, arsénopyrite, chalcopyrite) faciles à reconnaître. On y trouve la roche constitutive de la région, les granites à mica blanc (pegmatites remplissent les filons (Ing. A. Vianna); granite plus ou moins kaolinisé; le tout accompagné des minéraux communs à ces formations (apatite, wolfram, ilménite, mica lithifère, etc.). A la surface et à l'intérieur de cette masse se trouve l'imprégnation quelquefois légère, quelquefois plus abondante, de composés uraniques et avec eux le radium.

Dans quel état l'Uranium se trouve-t-il dans le minerai noir?

Le minerai noir contient toujours du phosphore; s'agit-il d'un

phosphore uraneux, d'un sulfure uraneux? hypothèses qui ont été formulées. Par nous il s'agit d'un mélange de phosphates uraniques et d'oxyde uraneux, ou uraneux-uranique.

Remarquons en effet que l'acide phosphorique existe aussi bien en surface qu'à 15 m. de profondeur ou à 95 m. (voir le tableau I) et cela en quantité assez semblable. Comme d'autre part nous démontrons que la *sulfatation* se poursuit au moins jusqu'à 95 m. (elle y atteint même le maximum dans le minéral n° 4), il en résulte qu'à ce niveau le minéral est déjà très modifié dans sa texture primitive; aussi, au lieu d'y trouver seulement de l'apatite, y trouve-t-on le plus souvent de l'*Autunite* et de la *Chalcolite*; si la loupe ou le microscope ne révèlent pas ces phosphates, n'oublions pas que les éléments de leur formation y sont présents et que sous l'influence continue de l'eau, de l'air, des liquides acides, venant de la surface *il se formera tôt ou tard* des autunites, des chalcolites.

La quantité d'acide phosphorique peut être suffisante pour transformer tout l'uranium en phosphate (c'est le cas du n° 5, 95 m. décomposé), il y aura *même excès* de phosphore (apatite libre).

Dans les 3 autres échantillons, au contraire, l'acide phosphorique est *insuffisant* pour donner les phosphates uraniques; il y aura, à côté l'un de l'autre, autunite ou chalcolite et *oxyde d'urane libre*. Quelle est la formule de cet oxyde? nous ne le savons au juste; il faudrait séparer cette espèce pure, mais je l'ai dit les essais faits dans ce sens ont été infructueux; la poudre noire purifiée contient toujours des phosphates, des sulfures, etc.

Quant à l'état où se trouve le radium, notre ignorance est aussi grande: il est probable et cela est généralement admis, que dans les minerais sulfatés comme ceux-ci, le sulfate est le sel prédominant. Toutefois de longues recherches de laboratoire et des essais industriels répétés démontrent que dans les minerais noirs le radium se trouve sous une forme — ou passe à une forme telle — qu'une partie est soluble dans les acides et inattaquable par les carbonates alcalins dissous, tandis qu'une autre partie est insoluble dans les acides et attaquant par les carbonates alcalins. Cela résulte des recherches de l'auteur de cette note (1922) et indépendamment (1927) de son assistant A. Pio Leite.

On a admis aussi l'existence possible du *silicate de radium* inattaquable ou difficilement attaquant, pour expliquer les faits

précédents. Nous nous en tenons à l'idée du simple sulfate de radium. Ce sel se fixant par *adsorption* sur des supports minéraux (argile par exemple) serait difficilement et incomplètement attaquant soit par les acides, soit par les carbonates alcalins dissous, tandis que l'action des premiers, suivie de celle des seconds modifiant les conditions du support, permettent une extraction complète du radium.

Au laboratoire on peut obtenir la totalité du radium du minerai par fusion au rouge avec les carbonates alcalins, suivie s'il le faut, d'une désagrégation par l'acide fluorhydrique comme le recommande *A. Lepape*.

Afin de donner une idée plus concrète de la composition du minerai, j'ai dressé le tableau II.

Ce tableau est la *reconstitution probable du minerai d'Urgeirica* basée sur les précédentes analyses: reconstitution établie par une méthode semblable à celle employée dans l'étude des roches; cette reconstitution n'est toutefois donnée qu'à titre documentaire. (Voir tableau, p. 19).

Minerai noir de João Antão (Belmonte). — Dans le même ordre d'idée *A. Pio Leite* a obtenu les résultats suivants :

Minerai de João Antão (Belmonte)
(Echantillons classés par tamisage)

Tamis	U ³ O ⁸ %	S total	S des sulfates	S des sulfures	Radium. Ra mg. p. tonne
N ^o 40	12,25	2,80	0,18	2,72	18,82
N ^o 60	11,40	3,30	0,18	3,12	19,34
N ^o 80	12,41	2,98	0,23	2,75	24,03
N ^o 100	13,52	3,16	0,25	2,91	28,14

Les teneurs en radium correspondent à celles d'un traitement industriel; ce sont des minima.

D'autres essais ont donné pour la même mine:

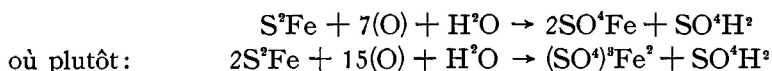
N ^o	U ³ O ⁸	P ² O ⁵	S total
1	22,95	3,87	14,78
2	4,93	2,63	4,56
3	3,73	1,15	2,74
4	4,41	1,74	15,43

On observe très souvent que le minerai noir exposé à l'air humide se recouvre de dépôts jaunes ou verdâtres de phosphates uraniques. Ce sont des phénomènes semblables à ceux qui se passent dans les mines et *qui confirment la théorie* ci-dessus exposée. Toutefois un certain nombre de points sont encore à élucider : leur étude est poursuivie dans notre laboratoire par Pio Leite. Disons déjà qu'en soumettant à l'action de l'air, de l'eau, de l'acide carbonique le minerai noir le moins attaqué possible on observe la dissolution du phosphore et de l'uranium ; si le minerai est très pyriteux il se désagrège. Ce qui confirme nos analyses. Il s'agit là en somme d'un phénomène analogue à celui de l'oxydation lente des pyrites des grandes mines portugaises et espagnoles (oxydation qui permet on le sait l'extraction ultérieure du cuivre).

Pour nous et *en résumé* on peut expliquer la formation des minerais portugais de la manière suivante :

Le minerai primaire UO^2 , par exemple ⁽²⁾ par oxydation pourrait donner U^8O^8 : $(3UO^2 + O^2 \rightarrow U^8O^8)$.

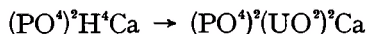
La pyrite s'oxydant (eau et air) donnerait :



dans les deux cas on a SO^4H^2 libre qui attaque alors l'*apatite* en donnant du phosphate monocalcique ou de l'acide phosphorique. Parallèlement les oxydes urano-uraniques se dissolvent en donnant des sulfates uraneux et uranique :



Le sel uranique SO^4UO^2 par double décomposition avec le phosphate monocalcique donne de l'*Autunite* :



Le sulfate uraneux très oxydable en présence de l'air donnera du sulfate uranique, etc. La chalcocite se formera d'une manière semblable par oxydation de la chalcopyrite.

(²) Inconnu pur, nous l'avons dit.

A titre documentaire nous transcrivons ici quelques analyses de minerais d'Uranium du Portugal dues à différents auteurs.

Maurice Curie dans son traité (p. 121, *Le Radium et les Radio-Éléments*, Paris, 1925) donne l'analyse suivante d'un minerai de la région de Nellas, de couleur noirâtre. Fragments riches :

U⁸O⁸, 6,6 0/0; P²O⁵, 1,50; S, 3,00; Pb, traces; Fe²O³, Al²O³, 7,00; CaO, 8,83; SiO², 67,50.

E. Urbain et *Feige* (Rapport E. Urbain) donnent l'analyse suivante d'un échantillon de *Pechblende* (?) de *Coitos* :

UO², 75,00; FeO, 5,42; CaO, 3,90; MgO, 0,70; SiO², 2,05; Pb, 5,70; As, 1,12; Mn, 5,66; S, 0,42; Bi, 0,71; Zn, Cu, CO², nuls; H²O, 0,22; P²O⁵, 1,02; Radium, $1,99 \cdot 10^{-6}$; $\frac{Ra}{U} = 3,22 \cdot 10^{-7}$.

Une *chalcolite portugaise* a donné à *E. Urbain*.

P²O⁵, 14,71; U⁸O⁸, 44,0; CuO, 5,52; H²O, 13,75; Fe²O³, 1,19; Bi²O³, 1,98; SiO², 18,02, Ra 0/0 $1,19 \cdot 10^{-6}$ $\frac{Ra}{U} = 3,20 \cdot 10^{-7}$.

Le *minerai «noir» d'Urgeiriça* a donné à *M. Auger* les résultats suivants :

Perte au feu	4,6
Alumine	5,46
Oxyde ferrique	5,5
Sulfure de plomb	1,7
Potasse	0,9
Soude	1,66
Oxyde d'Uranium U ⁸ O ⁸	3,24
Chaux	0,15
Oxyde de cuivre	0,09
Anhydride phosphorique	0,47
Silice	72,20
Soufre	2,53
	98,50

L'ensemble des minerais portugais a un bas pourcentage en uranium et par suite en radium. Cet ensemble titre 0,5 0/0 à 1,5 0/0 U⁸O⁸, soit 0,5 à 1,3 0/0 environ d'uranium élément. Leur teneur en radium varie de 1 à 5 milligrammes de radium-élément par tonne. Certains gisements sont cependant très riches. La concentration des minerais pauvres est en général facile, soit par

flottage pour les minerais clairs, soit par des procédés physico-mécaniques pour les noirs.

Rappelons que d'après les mesures de *G. Costanzo* ⁽³⁾.

1° Les roches granitiques portugaises des *regions radifères* contiennent en moyenne $9,04 \cdot 10^{-12}$ de Ra par gramme; 2° les roches granitiques portugaises des régions *non radifères* n'en contiennent que $3,57 \cdot 10^{-12}$ g. Cet auteur calcule que si les granites occupent seulement un carré de 40 km. de côté avec une profondeur de 200 m., cela fait pour une teneur de $3,57 \cdot 10^{-12}$ g. une richesse en radium de 3000 kilogrammes!

Le rapport de Boltwood, $\frac{Ra}{U}$ est presque normal dans les minerais non ou peu altérés ($3,2$ à $3,4 \cdot 10^{-7}$), mais peut descendre à $2,80 \cdot 10^{-7}$ dans les minerais très décomposés.

La découverte des riches gisements du Katanga belge a momentanément paralysé l'industrie du radium au Portugal, industrie qui s'y est exercée brillamment pendant une quinzaine d'années et au progrès de laquelle la France a largement contribué.

(3) G. COSTANZO, *Rev. de Química pura e aplicada*, Porto, 1928.

Sôbre a história da descoberta do licor de Fehling ⁽¹⁾

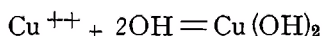
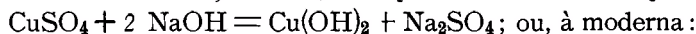
PELO

Prof. Dr. *A. Cardoso Pereira*

O sulfato de cobre entra na composição do chamado licor (ou líquido) de Fehling (Hermann von Fehling), assim chamado por êste químico (1812-1885) professor na Escola Superior Técnica de Stuttgart, na Alemanha, ser o autor duma fórmula que teve o melhor acolhimento da parte dos químicos.

Fehling trabalhou sobretudo em química orgânica; mencionemos, entre as suas obras didáticas, a tradução do afamado *Tratado de química industrial*, de Payen, professor do Conservatório de Artes e Ofícios de Paris, livro hoje velho, mas que serviu de pasto (com o de Girardin, do Rouen) à minha instrução, quando da minha mocidade e que foi adoptado, em tempo, como livro de texto pelo ilustre Professor Dr. Ferreira da Silva, na antiga Academia Politécnica do Pôrto.

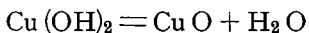
E' sabido que uma solução de sulfato de cobre dá, quando adicionada de soda ou potassa, à temperatura ordinária, um precipitado de hidróxido de cobre, azul claro, conglomerado, insolúvel num excesso do precipitante. Num grande excesso duma solução concentrada de potassa ou soda, o precipitado azul claro redissolve-se com uma coloração azul (= suspensão coloidal = suspensoide):



Também é de química analítica elementar o saber-se:

(1) Nota apresentada à Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), em sessão de 22 de Maio de 1933.

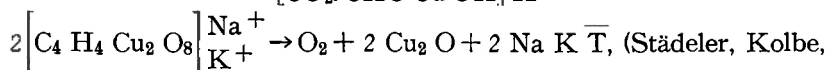
1.º que êste Cu (OH)₂ ou pela fervura, imediatamente ou com o tempo se torna negro :



2.º é sabido também que o ácido tartárico (ou tartaratos) e outras substâncias orgânicas (ácido cítrico, glicerina etc.) impedem a precipitação do Cu (OH)₂, porque se formam complexos orgânicos de cobre, quer dizer, compostos que, quando dissolvidos não dão cupriontes e, portanto, furtam-se às reacções do cobre.

A *alma*, por assim dizer, do Fehling é o complexo, de fórmula bruta, $\left[\text{C}_4 \text{H}_4 \text{Cu}_2 \text{O}_8 \right] \begin{matrix} \text{Na}^+ \\ \text{K}^+ \end{matrix}$ correspondente à

fórmula desenvolvida, $\left[\begin{matrix} \text{CO}_2 \cdot \text{CHO Cu OH} \\ \text{CO}_2 \cdot \text{CHO Cu OH} \end{matrix} \right] \begin{matrix} \text{Na}^+ \\ \text{K}^+ \end{matrix}$. E' um oxidante :



Abeljianz, Qual. An., 15.^a ed. 1921), de maneira que, quando nós dizemos, em linguagem corrente, que uma substância determinada *reduz* o Fehling, mais acertadamente poderíamos dizer que o licôr oxida essa substância. Não obstante uma oxidação ser sempre acompanhada duma redução, aqui o que predomina é a redução. E' uma reacção algum tanto específica, pois que muitos outros corpos eminentemente oxidantes, não produzem, por exemplo, a oxidação da glicose.

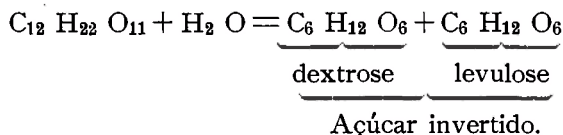
As fórmulas do licôr são bastante numerosas e de composição algum tanto diferentes. O Professor Dr. Lippmann, em 1896, cita 29 fórmulas diferentes. Os métodos officiais portuguezes adoptaram a fórmula seguinte que não é precisamente a fórmula original de Fehling :

- 1) 68,278 grs. de Cu SO₄ crist. em 1 litro de água.
- 2) 346 grs. de sal de Seignette + 103,2 grs. de soda cáustica em 1 litro de água.

Como foi conduzido Fehling (em 1849) a preparar o seu reagente?

Como quási sempre acontece, teve predecessores e, infelizmente, os nomes dêsses predecessores, como também muita vez acontece, jazem em relativo esquecimento,

Em primeiro lugar: O químico alemão Trommer, oito anos antes, isto é, em 1841, verificou êste facto capital, fundamental e vem a ser que a glicose reduz lentamente a frio e rápidamente a quente o hidróxido de cobre, dando o precipitado de Cu_2O (óxido cuproso anidro) e mostrou que esta reacção era extremamente sensível e — facto também muito importante — não se dava com a sacarose. Como é sabido, só depois de sujeita à inversão é que a redução se faz pela sacarose:



Importantíssimos todos estes factos.

Se a reacção é muito sensível, é claro que poderá servir para revelar pequenas quantidades de glicose (no sangue e outros humores orgânicos): para distinguir a glicose da sacarose — como o próprio Trommer já dizia — e finalmente, depois da inversão, para dosear a sacarose, como hoje se faz. E' precisamente, mesmo, a sacarose que serve para aferir o licor de Fehling.

Mas pergunta-se: como foi levado Fehling a empregar o sal de Seignette? De resto, êle não empregava, a princípio, o Seignette, mas o ácido tartárico; em 1855 é que Bôdeker aconselhou o Seignette, por cristalizar mais fácilmente; 3 anos mais tarde, em 1858, empregou Fehling o Seignette.

A razão por que Fehling se lembrou do emprêgo do ácido tartárico foi por ter tido um predecessor, cujos trabalhos Fehling por certo conhecia: Carlos Luiz Barreswill (1817-1879), professor na Escola Primária Superior Turgot e na Escola Superior de Comércio, em Paris. E' curioso que os francêses continuam sempre a chamar ao líquido, de Fehling; tanto quanto sei, só um livro (escrito em francês, mas de autor suíço, o Dr. Bourget, de Lausana) fala de Barreswill. Mas devem-se, sobretudo, ao Dr. Cattelain, Assistente da Faculdade de Farmácia de Paris, trabalhos de investigação histórica, publicados no *Journal de Pharmacie*, do mais alto interesse e que põem bem em evidência a dívida de gratidão que os químicos contraíram para com Barreswill.

Com efeito, em 1844, quer dizer, cinco anos antes de Fehling, a Sociedade para o Fomento da Indústria Nacional Francêsa, abriu um concurso para um método que deveria substituir o antigo método físico de Biot (método polarimétrico). Esse novo método deveria ser rápido. O prêmio foi concedido a Barreswill.

Este químico propunha precisamente uma mistura de sulfato de cobre + sol. de tartarato neutro de potássio e KOH. Além disso, foi precisamente Barreswill o primeiro que aferiu o licôr com saccharose, depois de invertida, exactamente como nós hoje fazemos.

Peligot deu um parecer muito elogioso do método de Barreswill, mas êste nada publicou sobre o assunto; apenas no boletim da Sociedade citada foi publicado o parecer de Peligot; deixou-se ficar na sombra e hoje o nome de Fehling reina e o de Barreswill é esquecido, mesmo pelos seus compatriotas.

E no entanto, em França houve grande escrúpulo, ao ter-se de decidir da questão de prioridade da descoberta da morfina.

Com efeito, como é sabido, alguns químicos francêses, sem grande fundamento, pretenderam tirar ao farmacêutico alemão Sertuerner a prioridade dêsta importante descoberta, a favor dos francêses Desrones ou Séguin. O Instituto de França, em 1831, avisadamente, concedeu, a Sertuerner, em 1831, o Prêmio Monthyon, de 2.000 frs., «pour avoir reconnu la nature alcaline de la morphine, et avoir ainsi ouvert une voie, qui a produit de grandes découvertes médicales.»

Há um interessante livro do Dr. Med. Krömeke, sobre a vida e a obra de Sertuerner.

Rapport sur les gaz rares des eaux minérales

par

A. Nasini

Professeur à l'Institut de Chimie Industrielle de Milan

Après la découverte si intéressante des gaz rares, une série de chercheurs ont étudié la possibilité de les extraire de différentes sources et tandis que dans les premiers temps le problème avait une portée purement théorique, dans un deuxième temps on a recherché des sources de gaz rares capables d'être exploitées industriellement. L'argon et l'hélium se sont révélés les gaz les plus répandus dans la Nature et tous les deux ont eu une application pratique importante pour différents buts : l'argon a trouvé son emploi principal dans l'industrie de l'illumination électrique, tandis que l'hélium a été largement utilisé avec succès dans l'aéronautique.

Le problème que nous devons traiter ici est relié aux hypothèses de la formation de la Terre et à la Cosmogonie en général, et il est, d'autre part en relation voisine avec les études et les recherches de l'Hydrologie. L'inertie chimique des gaz et la stabilité de leurs atomes, hormis le radon, ont permis à ces éléments d'être spectateurs des différentes transformations survenues dans notre planète et nous pouvons, avec un certain droit, les questionner sur ce qu'ils ont vu : il faudra seulement comprendre leur langage : ce sera là une tâche qui ne sera pas toujours facile!

Nota da Redacção: Este relatório, devido a M. A. Nasini, foi apresentado ao XIV Congresso Internacional de Hidrologia, de Climatologia e de Geologia médicas, que teve lugar em Toulouse de 4 a 8 de Outubro de 1933.

Dado o interesse que muitos leitores da nossa Revista dispensam ao estudo das águas minerais, e, em especial, à análise dos seus gases raros, julgamos útil transcrever na íntegra o referido relatório.

No próximo número da Revista será publicado, como complemento do presente trabalho, o relatório da autoria do Prof. M. A. Lepape, apresentado também ao referido Congresso e versando o mesmo assunto, «Gases raros das águas minerais».

Le radon, de son côté, pourra nous donner des renseignements sur les procès de transformation de la matière qui activement se développent dans la Terre. Les gaz qui viennent émis à la surface du Globe peuvent se présenter sous la forme de manifestations les plus différentes : comme soufflards de gaz sec, mêlés à des vapeurs comme dans le «geysers» ou dans le «soffioni», transportés par les sources des eaux minérales, mêlés aux vapeurs des hydrocarbures des puits de pétrole, etc. Les manifestations primaires ou secondaires qui accompagnent les émissions gazeuses seront donc toujours des indices précieux de la provenance de la source gazeuse : dans le cas spécifique des gaz spontanés des sources minérales et thermales elles pourront aussi, jusqu'à un certain degré, nous montrer la voie que les gaz ont dû suivre auparavant de jaillir à la surface ; en certains cas ça ne pourra servir plus qu'un simple indice, puisque l'on ne pourra pas savoir à quel stade de minéralisation l'eau a pu se réunir avec les gaz qu'elle transporte.

Les eaux agiront donc, à l'égard du gaz mélangé avec elles, comme un moyen de prélèvement du gaz même provenant de certains dépôts souterrains, dans le cas, bien entendu, que la composition du gaz et de l'eau restent constants dans le temps. Ce sont des phénomènes qui peuvent dater depuis des milliers d'années, tandis que, dans le cas de sources de gaz naturels, on peut avoir des manifestations imposantes d'émission gazeuse, mais d'une durée assez courte.

Dans les mélanges gazeux que la Nature met à notre disposition on a pu constamment retrouver tous ou une partie des gaz rares, desquels, selon nos connaissances actuelles, quatre : l'Argon, le Néon, le Krypton et le Xénon peuvent être considérés comme éléments primordiaux ; l'hélium vient aussi formé, en suivant les lois connues, par les substances radioactives et le contenu de la Terre en ce gaz doit varier continuellement, et le radon suit un procès rapide de transformation. Nous devons donc examiner comment se présentent ces manifestations gazeuses, quelles sont les possibilités de la présence et de l'accumulation des gaz rares en relation avec les éléments qui les circoncent ou desquels ils prennent leur origine, comment peuvent-ils venir distribués nouvellement dans le Globe : les hypothèses avancées en se basant sur nos connaissances directes ou indirectes pourront trouver un appui

valide dans l'hydrologie, tandis qu'une meilleure connaissance du problème général des gaz rares pourra réussir avantageux pour cette Science.

Les recherches des gaz rares dans les émanations gazeuses naturelles ont été faites surtout dans les gaz naturels et dans les gaz spontanés des sources d'eau minérale: tandis que dans les premiers on a surtout recherché l'Hélium, en donnant moins d'importance à l'analyse complète des gaz, pour les deuxièmes on possède une longue série de recherches faites particulièrement sur les gaz des sources françaises, travaux qui ont fourni des données parfaites et bien coordonnées, grâce à l'œuvre passionnée et infatigable de C. Moureu et A. Lepape et qui ont permis d'encadrer pour la première fois le problème des gaz rares dans des limites nettes et au moyen de rapports numériques quantitatifs. Relativement peu de sources de gaz des eaux minérales ont été examinées, hormis la France, dans les autres Pays et les données aussi sont assez fragmentaires; nous verrons toutefois les renseignements que l'on pourra en tirer en considération de la variété des données qui proviennent des différentes parties du Globe. Parmi les autres savants qui se sont occupés de recherches sur les gaz rares, on peut citer: Moissan, Bouchard, Ramsay, Kellas, Strutt, Travers, Cady, Mc Farland, G. S. Rogers, Bamberger, Sieveking, Lautenschlaeger, Paneth, Czako, Pentcheff, Gautier, Hanrich, Torkelsson et tant d'autres.

En Italie, dès 1895, commencèrent de nombreuses recherches par R. Nasini et ses collaborateurs: M. G. Levi, Anderlini, Salvadori, Porlezza, Sborgi, Marino et autres, recherches conduites sur les manifestations volcaniques, sur la radioactivité des eaux minérales, sur le contenu en gaz rares de différentes émanations gazeuses naturelles: des recherches importantes ont été aussi accomplies par G. A. Blanc, O. Scarpa, Occhialini, Betti et Bonino: les recherches sur les eaux minérales sont maintenant encouragées et sous le contrôle d'une Commission spéciale du Conseil National de recherches, présidée par Son Excellence le Prof. N. Parravano.

Suivant l'instigation du Prof. R. Nasini, et avec l'aide généreux et l'intéressement de la Commission pour les substances radioactives, de laquelle il resta président jusqu'à sa mort, il fut possible de reprendre, dans l'Institut de Chimie Industrielle du Politecnico de

Milano, dirigé par le Prof. M. G. Levi, l'étude des gaz rares dans les manifestations gazeuses naturelles italiennes, et en particulier de gaz hydrocarburés.

En collaboration avec le Prof. M. G. Levi et le Dr P. De Cori, nous avons d'èjà examiné, dans ces deux dernières années, une quarantaine de sources gazeuses, dont une partie jaillissantes avec les eaux minéralisées desquelles on va reporter les données d'analyse plus en bas. Nous décrivons ici notre méthode d'analyse.

Analyse des gaz rares. — L'analyse quantitative des gaz rares vient faite sur un échantillon d'à peu près 300 cm³, et on accomplit, après l'élimination de l'anhydride carbonique au moyen de la potasse fondue humide, l'absorption complète de tous les gaz réagents par de la tournure de calcium à 800° C., ou à températures plus basses (450° C.) moyennant calcium métallique activé par les métaux alcalins. Pour les gaz très riches en méthane, nous avons trouvé convenable d'opérer à 800°, parce que l'absorption de cet hydrocarbure va assez lentement à la température plus basse. Le calcium est contenu dans un tube de porcelaine verni extérieurement et à l'intérieur, et jusqu'à présent on n'a pas eu d'inconvénients avec cette méthode. Après avoir ainsi obtenu le résidu des gaz rares, on le purifie successivement par des vapeurs de potassium métallique traversées par une décharge électrique à haut potentiel, et les gaz y sont faits circuler jusqu'à ce que l'on n'obtienne un spectre pur, qui est contrôlé par un spectomètre à vision directe, ou par une photographie prise au spectrographe. On peut alors mesurer le résidu pur des gaz totaux (groupe de l'argon + He e Ne). Un fractionnement ultérieur vient alors accompli moyennant le charbon actif à la température de l'oxygène liquide et l'on obtient comme résidu le mélange He + Ne, qui vient dosé. En opérant avec des quantités suffisantes de résidu des gaz rares totaux, l'appareil peut servir aussi pour le fractionnement du Kr et du Xe avec la méthode de Moureau et Lepape: ce fonctionnement n'a pas été accompli sur les gaz que nous avons examinés. Pour l'hiver prochain nous aurons à disposition de l'hydrogène liquide et on tentera le fractionnement du néon pour les gaz qui en présenteront la possibilité.

La microburette pour le dosage des petites quantités finales du

gaz résiduel permet de renfermer le gaz entre mercure et de mesurer exactement des fractions de mm^3 ; le mercure qui circule dans l'appareil, complètement soudé en verre, ne touche jamais aucune partie en caoutchouc, et dans la trompe à circulation des gaz le mercure vient filtré automatiquement à chaque passage.

Les mesures de radioactivité sur les gaz ont été faites toujours sur place, au moyen d'un électroscope de Schmidt et d'un électroscope de Wulff.

Composition des gaz des eaux minérales

Tandis que le Prof. Lepape rapportera sur les gaz spontanés des eaux minérales françaises, ici viendront rassemblées les données relatives aux sources des autres Pays. Dans le tableau suivant (I) sont recueillies les compositions centésimales en volume des gaz, avec leur teneur en gaz rares et, où il a été possible, en radioactivité. Une seule valeur pour les gaz rares dénote qu'ils ont été examinés en bloc, sans séparer le groupe de l'hélium de celui de l'argon.

Les valeurs entre parenthèses pour la radioactivité se réfèrent aux mesures relatives en volt-heures, où manquent les données suffisantes pour remonter à la valeur en «curies».

Par un examen des données du tableau I, on peut voir que tous les gaz contiennent des proportions variables d'argon et d'hélium et que, presque tous les gaz examinés sont doués d'une radio-activité plus ou moins accentuée, jusqu'à arriver aux très hautes valeurs de Gastein (Autriche) et de Soulon-Dervent (Bulgarie), respectivement de 508,8 et 6.100 millimicrocuries par litre. Tandis que l'argon se trouve dans ces gaz en des proportions assez élevées, en moyenne pour les gaz riches en azote de 0,1 %, l'hélium rarement remonte à plus que $0.1 = 0,2$ %.

Nous pouvons alors comparer les rapports des gaz rares entre eux et avec l'azote. Dans le tableau II on a calculé le rapport de l'argon à l'azote et on a comparé cette valeur avec le même rapport de ces gaz dans l'air. Hormis les valeurs pour les gaz de Wiesbaden et de Bagnore, on constate une régularité frappante de la constance du rapport argon-azote: la plupart des valeurs en ayant un rapport voisin à l'unité en accord avec le même rapport dans l'air.

TABLEAU I

N°	Stations et sources	Anhydride carbonique	Gaz combustibles	Azote	Argon	Helium	Radioactivite
<i>Allemagne</i>							
1	Alexanderbad (Fichtelgebirge)	1,9	59,6	37,5	0,73		non dosé
2	Baden-Baden	3	—	97	— 0,85		basse
3	Fuchsenbrunnen (bei Fichtelberg)	—	—	81,8*	1,1		17,9
4	Glasbrunnen (bei Leupoldsdorf Bayern)	—	—	86	1		180-240
5	Wiesbaden Kochbrunnen	84,6	—	15,3	argon en espèces		(144,3)
	» Adlerquelle	75,4	—	23,6	1,7		(89,5)
	» Schutzhofquelle	32,5	—	67,2	2		(89,2)
6	Wildbad (Schwarzwald)	3	—	94,7	1,56	0,71	inactif
<i>Angleterre</i>							
7	Bath (Kings Welle)	5,7	—	93,62	1,13	0,17	non dosé
8	Buxton	—	—	—	2	—	» »
9	Harrogate Old sulphar well	—	—	—	7	—	» »
10	» Strathpeffer well	—	—	—	2,2	—	» »
11	Middlesbrough Allhusen's well	—	—	—	0,4-0,5		» »
12	Tees (Middlesbrough)	—	—	96,7	1,24	—	» »
<i>Autriche</i>							
13	Gastein (Grabenbacherquelle)	traces	—	97,25	1,18	0,17	508,8
14	Pechtoldsdorf (Wien)	1,9	—	93,6	1,61	—	non dosé
15	Voslau (Wien)	1,2	—	91,0	1,26	—	» »
<i>Belgique</i>							
16	Beaudour (source Elisabeth)	3,60	—	95,00	1,35	0,05	0,14
16	Spa (source Tonnelet)	84,25	—	15,296	0,215	0,064	1,25
<i>Bulgarie</i>							
17	Soulon-Dervent (Momina-bania)	—	—	97,5	1,56	0,25	6.100
17	Kamenitza (Le bain)	—	—	97,15	1,42	0,22	50

17	Hissar (Bain Kruptchev)	—	—	94,3	1,596	0,064	295
17	Goriabania (Le bain)	—	—	98,68	1,501	0,014	1,1
17	Hissar (Bain Tchoulondia)	—	0,15	98,37	1,328	0,054	17
17	Kovnljik	—	1,10	96,72	1,724	0,254	110
<i>Espagne</i>							
18	La Aliseda	6,3	—	92,68	1,075	0,0046	non dosé
18	Panticosa (Saint-Augustin)	0,85	—	97,36	1,224	0,0123	»
18	» (Estomago)	0,90	—	97,84	1,22	0,0178	»
18	» (Higado)	0,36	—	97,83	1,322	0,0175	»
<i>Irlande</i>							
19	Edmundsburg Lucan (Dublin)	2,10	—	96,9	0,95	0,074	non dosé eau radioactive
<i>Islande</i>							
20	Bles	—	0,7 (H ₂)	98,5	0,8	—	(4 840)
20	Gunnhildarhver	—	4,2 »	94	1,8	—	(51.600)
20	Grisavik	—	72,7 »	27	0,3	—	(660-810)
20	Reykjacos	—	5,5 »	93	1,5	—	(1.160-1.800)
21	Reykjavik	—	—	—	1,14	—	—
<i>Italie</i>							
22	Abano (thermes)	6,6	17	82,7	1,28	0,12	17,83
23	Agnano (thermes)	—	—	9,1	0,904	0,0826	non dosé
24	Bagnore (source minérale)	93,45	—	6,36	0,45	—	»
35	Casciana (bains)	16,10	—	82,78	0,82	—	0 0153
22	Codogno (puit)	0,3	74	25,7	0,442	0,001	0,53
22	Porretta (thermes, source de l'usine)	1,3	92,2	6,5	0,0615	0,004	0,366
22	» (thermes, source Bove)	0,8	94,7	4,5	0,0587	0,017	0,374
22	Salsomaggiore (thermes) puit des salines	—	ca. 100	non dosé	0,026	0,0096	0,246
22	Traversetolo (eau salée)	3,4	96,6	»	0,014	0,0108	2,08
26	Uliveto (source minérale)	93,74	—	6,07	0,086	0,009	7,66
22	La Panighina (source minérale Pozzo Rosso)	1	93,9	5,1	0,088	0,0145	0,57
22	La Bolga-Castrocaro (source thermale)	0,4	94,9	4,7	0,086	0,0030	0,43
<i>Portugal</i>							
27	Caldas (Poço do Carvalho)	—	—	96,40	1,143	0,017	23,24
<i>Suisse</i>							
28	Baden	37	—	69	1,4	—	0,76

LITTÉRATURE DU TABLEAU I

1. HENRICH, PRELL. — *Ber.*, 55, 3026 (1922).
2. SIEVEKING, LAUTENSCHLAEGER. — *Phys. Zeitschr.*, 13, 1043 (1912).
3. HENRICH, PRELL. — *Ber.*, 55, 3021 (1922).
4. HENRICH, WAKENHUT. — *Ber.*, 53, 1940 (1920).
5. HENRICH. — *Ber.*, 41, 4196 (1908).
6. SIEVEKING, LAUTENSCHLAEGER. — *Phys. Zeitschr.*, 13, 1043 (1912).
7. MOUREU, *J. Chem. Soc.*, 123, 1912 (1923) et RAMSAY, *Chem. News*, 105, 133 (1912).
8. RAYLEIGH. — *Proc. R. Soc.*, 59, 198 (1896) et 60, 56 (1896).
9. et 10. RAMSAY, TRAVERS. — *Proc. R. Soc.*, 60, 442 (1896).
11. KELLAS, RAMSAY. — *Proc. R. Soc.*, 59, 68 (1896).
12. BEDSON, SHAW. — *Proc. Chem. Soc.*, 11, 143 (1895).
13. MOUREU, BIQUARD. — *C. R.*, 143, 795 (1906).
14. BAMBERGER. — *Monatshefte f. Ch.*, 17, 604 (1896).
15. BAMBERGER, LANDIESLD. — *Monatshefte f. Ch.*, 19, 114 (1898).
16. MOUREU, BIQUARD. — *C. R.* 143, 795 (1906) et voir note 7.
17. PENTCHEFF. — *C. R.*, 185, 511 (1927); 186, 249 (1928); 187, 243 (1928).
18. DIAZ DI RADA. — *Chem. Zeit.*, 36, 688 (1912) et voir Moureu, note 7.
19. LEONARD, RICHARDSON. — *Pr. Dublin, Soc.*, 17, 89 (1922).
20. PRYTZ, THORKELSSON. — *Overs. Danske Selsk. Forh.* 317 (1905).
21. KELLAS, RAMSAY. — *Proc. R. Soc.*, 59, 68 (1906).
22. M. G. LEVI, A. G. NASINI, DE Cori. — *Gazzetta Chim. It.*, 62, 799 (1932) et recherches inédites.
23. PIUTTI, BAGGIO LERA. — *Rendic. Acad. Napoli*, 30, 92 (1924).
24. R. NASINI, PORLEZZA, SBORGI. — *Annali chim. Appl.* 1, 1, (1923).
24. R. NASINI, PORLEZZA. — *Atti Istit. Veneto*, 76, 725 (1915).
26. R. NASINI, MARINO; AGENO, PORLEZZA. — *Atti Istit. Veneto*, 71, 1331 (1911) et *Gazzetta Chim. It.*, 43, 321 (1913).
27. MOUREU (voir note 7) et WALTER. — *Phys. Zeitschr.*, 12, 178 (1911).
28. V. SURY. — *Mitt. Naturf. Ges. Freiburg (Suisse)* (1906).

Dans le tableau III on a calculé les rapports entre l'hélium, l'argon, l'azote et le radon (exprimé en millimicrocuries par litre): on peut voir immédiatement que les rapports entre l'hélium et l'argon d'une part et l'hélium et l'azote de l'autre, ne sont pas aussi constants que pour celui Ar/N^2 , en pouvant aussi différer dans la mesure de 1 à 100, au lieu que de 1 à 10, mais toutefois on peut remarquer que les différences ne sont pas trop fortes: on peut constater une certaine proportionalité entre l'hélium d'une part et l'argon et l'azote de l'autre: au contraire, si l'on compare, par exemple, le rapport He/Ar de ces gaz avec celui de l'air (0,000579), on voit que l'argon des gaz examinés peut contenir jusqu'à mille fois

TABLEAU II

Rapports Argon — Azote comparés aux mêmes rapports dans l'air.

Sources	$\frac{Ar}{N_2} 10^2$	$\frac{Ar/N_2 \text{ gaz}}{Ar/N_2 \text{ air}}$
Glasbrunnen	1,163	0,973
Wiesbaden Kochbrunnen	11,1	9,29
» Adlerquelle	8,47	7,09
» Schutzhofquelle	7,31	6,12
Wildbad	1,65	1,38
Bath (Kings Well)	1,24	1,04
Tees (Widdlesbrough)	1,283	1,075
Gastein	1,214	1,016
Voslau	1,38	1,16
Pechtoldsdorf	1,72	1,44
Beaudour	1,42	1,19
Spa	1,37	1,146
Soulon-Dervent	1,6	1,34
Kamenitza	1,46	1,22
Hissar	1,38	1,16
Gorna-bania	1,32	1,10
Hissar	1,35	1,13
Kovanlik	1,78	1,487
La Aliseda	1,15	0,966
Panticosa (Saint-Augustin)	1,25	1,05
» (Estomago)	1,25	1,04
» (Higado)	1,35	1,13
Edmundsburg Lucan	0,98	0,82
Blesi	0,82	0,683
Gunnhildarhver	1,91	1,602
Krisuvik	1,11	0,93
Reykjafoss	1,61	1,35
Agnano	0,91	0,762
Abano	1,55	1,296
Bagnore	6,76	0,566
Casciana	0,97	0,809
Codogno	1,71	1,43
La Panighina	1,7	1,424
La Bolga	1,83	1,532
Uliveto	1,41	1,18
Caldellas	1,18	0,99
Baden (Suisse)	2,03	1,70

plus d'hélium que n'en contient celui de l'air. Nous pouvons ici observer que le rapport He/Ar donne directement une valeur approximée de la teneur en hélium de l'azote brut du gaz, et ça se voit bien en le comparant avec les valeurs reportées dans le tableau

TABLEAU III

Rapports Hélium. — Argon, Hélium. — Azote et Radon. — Hélium.

Sources	$\frac{\text{He}}{\text{Ar}}$	$\frac{\text{He}}{\text{N}_2} \cdot 10^3$	$\frac{\text{Rr}}{\text{He}} \cdot 10^{-1}$
Baden-Baden		0,87	
Wildbad	0,45	0,73	
Bath (Kings Well)	0,153	0,18	
Gastein	0,144	0,17	2,990
Beaudour	0,037	0,053	2,8
Spa	0,298	0,42	19,5
Soulon-Derwent	0,16	0,25	244,000
Kamenitza	0,155	0,226	227
Hissar	0,048	0,065	4,600
Gorna-Bania	0,01	0,0142	786
Hissar	0,04	0,055	315
Kovanlik	0,147	0,263	433
La Aliseda	0,004	0,0049	
Panticosa (St-Augustin)	0,0098	0,012	
» (Estomago)	0,031	0,0386	
» (Higado)	0,013	0,018	
Edmundsburg Lucan		0,076	
Abano	0,094	0,145	148,5
Agnano	0,092	0,094	
Codogno	0,009	0,015	132,5
La Panighina	0,165	0,284	40,7
La Bolga	0,035	0,064	143
Salsomaggiore	0,37		25,6
Uliveto	0,105	0,147	850
Caldellas	0,015	0,017	1.370
Porretta (usines)			91,4
» (Bove)			53,4
Traversetolo			100

III pour le rapport $\text{He}/\text{N}_2 \times 10^3$; on peut donc, étant donnée la constance du rapport argon-azote, employer dans certaines limites, indifféremment ces deux rapports pour exprimer la richesse en hélium de l'azote brut. Nous employons ici le terme «azote brut» (azote plus gaz rares) selon la conception de la bien connue théorie astrophysique de Moureu (1).

On voit aussi que, tout en se reportant à la concentration en hélium de l'azote résiduel, tous les gaz examinés sont relativement pauvres en hélium, en ne dépassant pas le 0,87 % de l'azote présent, mais toutefois tous les gaz contiennent l'hélium en mesure

plus grande, jusqu'à mille fois, que l'air. (On a trouvé, dans certaines sources françaises, des proportions d'hélium allant jusqu'à 25.000 fois plus que l'air).

Si l'on passe maintenant à examiner le rapport entre l'hélium et la radioactivité, nous voyons ici qu'aucune constance (on a des rapports qui vont de 1 à 100.000) ou proportionalité ne se dégage.

Si l'on compare la radioactivité du gaz avec celle de l'eau, on voit, comme règle générale, que le gaz est toujours plus radioactif que l'eau : nous portons ici quelques exemples en valeurs relatives.

Sources	Gaz	Eau
Wiesbaden Kochbrunnen	40	32
« Adlerquelle	79,5	14
Uliveto	21	10,76
Salsomaggiore	radioactif	inactive

Dans les gaz dont nous avons reporté les valeurs dans le tableau I, aucune analyse n'a été faite pour le Krypton, Xénon et Néon, mais on ne peut pas se douter qu'aussi pour ces gaz la constance der rapports qui a été trouvée par Moureu et Lepape, devra être satisfaite.

En ce qui concerne les rapports de l'argon, de l'azote, de l'hélium et de la radioactivité entre eux, que nous avons justement vus, les données que nous avons passées en rassigne, confirment les régularités trouvées par les deux savants français. Les travaux récents et très précis de Paneth sur les gaz naturels d'Allemagne, confirment aussi les prévisions de Moureu ; de plus, Paneth (2) en étant donnée la constance trouvée par Moureu et Lepape pour les rapports des gaz rares, se base sur le rapport argon-néon (pas encore expérimentalement confirmé, sinon qualitativement) pour calculer les impuretés des gaz dues à l'air : en connaissant le rapport hélium-néon dans l'air, il remonte à la quantité d'hélium présente dans les gaz purs. Cette méthode, selon Paneth, se prête, dans ses déterminations microanalytiques, à déterminer le contenu en hélium d'un gaz naturel contenant 97,5 % d'air.

Les lois qui ont été expérimentalement confirmées pour les sources des eaux minérales, ne se bornent pas aux gaz de cette provenance : le phénomène est beaucoup plus général.

Je pense que rien de mieux pourrait-on faire, que reporter ici les conclusions auxquelles parvint Charles Moureu et qu'il exposa dans sa conférence tenue en 1923, à la Société de Chimie Anglaise: «Il est impossible, en considérant dans leur ensemble les nombreux faits relatifs à l'azote brut (azote + gaz rares), de ne pas apercevoir l'étroite analogie de composition qui s'en dégage entre l'azote brut des grisous ou autres mélanges naturels riches en gaz combustibles, d'une part, et celui des gaz thermaux, d'autre part. Partout, l'azote brut a la même composition qualitative: azote, hélium, néon, argon, krypton et xénon. Partout, la proportion d'azote est largement prédominante: partout également les deux gaz rares les plus abondants sont l'argon et l'hélium, devant lesquels le krypton et le xénon sont toujours, et le néon presque toujours, négligeables... il faut donc que l'origine des azotes bruts soit commune. Et ensuite: «On prévoit ainsi, que tous les gaz issus du sein de la Terre, gaz thermaux, grisous, gaz de pétroles, gaz vulcaniques, etc., devront contenir une certaine proportion de cet azote brut, et c'est là une prévision que l'expérience vérifie complètement.»

De tous les gaz rares, seulement l'hélium et le radon ne se laissent soumettre à aucune règle. Nous pouvons donc, en considérant comme acquis les résultats de Moureu et Lepape et en partant de leurs conclusions, traiter l'argument des gaz rares des eaux minérales à un point de vue général, en encadrant le problème dans le champ plus vaste des émanations gazeuses naturelles et plus en particulier en examinant le problème de l'origine de l'hélium, problème qui attend encore une solution satisfaisante.

Questions sur l'origine de l'hélium et son association avec les autres gaz

Parmi les différentes questions que l'on peut se poser, je choisirai les principales suivantes:

- 1° Distribution inconstante de l'hélium dans l'écorce terrestre;
- 2° Distribution stratigraphique de l'hélium pour laquelle on peut affirmer que les probabilités de trouver des gisements riches en hélium sont limitées aux gaz provenant de terrains anciens: en général, on peut dire que rarement on a trouvé des gaz contenant plus de 0,30 % d'hélium dans les terrains tertiaires crétacés;

3° Accumulation d'hélium dans certaines manifestations gazeuses qui peuvent en contenir jusqu'à 10 % et qui peuvent être d'une importance considérable, telles que les sources de gaz naturels de Petrolia (Texas) où l'on estime que l'hélium est présent en quantités de l'ordre de 30 millions de mètres cubes :

4° Association constante de l'hélium avec l'azote et plus précisément la coïncidence remarquée que jamais on a pu trouver des gaz riches en hélium et qui soient pauvres en azote ;

5° La location des gaz riches en hélium en gaz superficiels, et parfois la plus haute teneur en hélium trouvée dans les gaz de la même région et du même terrain géologique, mais situés à plus petite distance de la surface ;

6° Relations inconstantes qui existent entre le contenu en hélium et la radioactivité des gaz examinés.

Les hypothèses principales qui ont été émises pour l'explication de l'origine de l'hélium terrestre, peuvent se grouper en deux : celle qui admet que l'hélium existant dans le Globe soit principalement d'*origine primordiale*, hormis naturellement une partie qui est sûrement d'origine radioactive, et celle que la plus grande partie de l'hélium provienne de la *désintégration de matériaux radio-actifs* connus (ou pas encore découverts) et qu'il se soit accumulé pendant les ères géologiques.

Théorie de l'hélium primordial

Elle a pris son origine d'après les observations conduites sur les corps célestes qui ont porté à constater une quantité remarquable d'hélium dans les étoiles chaudes : par exemple, dans les étoiles O, l'hélium vient second après l'hydrogène dans l'intensité des raies spectrales : dans le soleil aussi on a pu constater la présence de l'hélium en abondance (3). En faveur de la théorie reste aussi le fait, que, apparemment, les spectres du Thorium et de l'Uranium n'ont jamais pu être observés dans les corps célestes.

Dans l'atmosphère du Soleil on n'a pas pu noter la présence du radium, on a une très faible évidence aux regards du thorium et une possibilité de la présence de l'uranium et du plomb, mais avec évidence non conclusive.

Selon les expériences de G. Meyer (4), l'uranium, s'il était

contenu dans la proportion du 7 % du fer présent dans le soleil, pourrait ne pas être décelé à l'analyse spectrale, qui ne serait pas suffisamment sensible dans ce cas: pourrait-elle donc être celle-ci une des causes de l'incertitude sur l'examen spectroscopique de l'uranium dans le soleil.

Suivant certains auteurs, Becker, Clarke et autres, on pourrait considérer les radio-éléments comme combinaisons de l'hélium avec des autres éléments (plomb?) qui auraient pu être engendrés pendant la formation de la terre, en admettant que des conditions favorables auraient pu subsister dans la période de refroidissement ou que toutefois puissent-elles exister à présent dans l'intérieur de la terre: en partant de cette supposition et en étant donné que la désintégration de l'uranium et de thorium est accompagnée par une très forte émission de chaleur, la formation de ces éléments aurait dû avoir lieu avec une correspondante absorption de chaleur, en conditions donc de très hautes pressions et températures telles qu'elles pouvaient être imaginées exister dans la période de formation de notre planète.

Or, suivant les calculs de Jeans (5) et quelques notions de la mécanique des quanta, on a que pour exciter les noyaux des atomes sont nécessaires des quantités d'énergie correspondantes à des radiations de longueur d'onde de l'ordre de 4×10^{-10} cm. propres des rayons gamma du radium B. La température moindre correspondante à ces radiations est de 720 millions de degrés absolus, température supérieure à celle des étoiles denses: puisque la longueur d'onde plus courte émise par l'uranium dans sa désintégration est de l'ordre de 10^{-11} cm. qui se rapporte à une température de 5 milliards et 800 millions de degrés, on peut en déduire qu'une telle température ne peut pas s'être vérifiée pour des procès géophysiques. Des expériences récentes de Maxwell faites sur le Polonium, ont démontré que les radiations cosmiques, de longueur d'onde encore plus courte, n'ont aucune influence sur son activité. Nous pouvons donc exclure, selon les calculs précédents, que l'hélium ait jamais pu se combiner avec d'autres éléments sur la terre pour former des corps radioactifs, contrairement aux opinions exposées auparavant.

Examinons maintenant les conditions pour lesquelles l'hélium peut avoir été occlu au sein de la terre: évidemment il n'a pu le

rester que dans la période de refroidissement du magma; en supposant que des fortes quantités d'hélium aient pu être présentes dans l'atmosphère enveloppant la terre on peut admettre que les gaz aient pu rester occlus soit à grandes profondeurs dans l'écorce terrestre, soit au voisinage de la surface. Puisque dans ce dernier cas les gaz qui ont été examinés ont une composition, à l'égard des gaz rares, hormis l'hélium, voisine au rapport que l'on trouve dans l'atmosphère actuelle, faut-il admettre que quand les gaz sont restés occlus, la composition de l'atmosphère devait se rassembler à la nôtre. et contenir l'hélium en petites quantités: l'hélium devrait alors provenir des profondeurs.

C'est alors très difficile de pouvoir imaginer une diffusion d'hélium, et seulement d'hélium puisque les rapports des autres gaz rares et de l'azote sont restés à peu près constants, à travers les roches denses des grandes profondeurs, à part du fait que ça resterait toutefois difficile d'expliquer, qu'au début du refroidissement de la terre l'atmosphère gazeuse était si différente de celle, par exemple, qui existait à la période carbonifère et dont nous possédons des échantillons de gaz qui se soumettent aux règles déjà exposées. On devrait aussi, avec la théorie de l'hélium primordial, observer une accumulation de ce gaz dans les terrains plus profonds, contrairement à l'expérience acquise, et pour expliquer une plus forte concentration d'hélium en certaines localités, faudrait-il postuler uniquement des différentes conditions structurales des terrains. Aussi ne réussirait-on pas à expliquer la concentration de l'hélium dans les terrains plus anciens, tandis que l'association de l'hélium avec l'azote pourrait être expliquée seulement si l'azote aussi provenait des profondeurs, et ça n'est pas probable pour les raisons que nous avons justement exposées. Il n'y aurait pas de difficultés avec cette théorie à se rendre compte de la grande quantité d'hélium présent dans l'atmosphère, calculée à $58 + 10^{12}$ m³ pour des raisons évidentes: sur ces points nous reviendrons ensuite, après avoir parlé de l'hypothèse de l'hélium provenant des matériaux radioactifs.

Théorie de l'hélium provenant de matériaux radioactifs

L'hélium étant l'unique parmi les gaz rares qui se trouve dans les conditions de n'être soumis à aucune règle, et puisqu'il se trouve en quantités remarquables dans la croûte terrestre, il a été admis,

sans restriction par plusieurs auteurs, qu'il provienne de matériaux radioactifs et qu'il puisse avoir été accumulé dans les roches et aussi s'être en partie diffusé dans l'atmosphère pendant les époques géologiques : c'est une supposition pleinement logique qui se déroule du fait constaté de grandes quantités de substances radioactives disséminées dans le Globe, et, qui, à première vue, permet d'expliquer facilement l'accumulation d'hélium en vue des gisements connus particulièrement riches en substances radioactives. Sans doute, cette hypothèse a un fondement réel, puisque partout, où ils ont été recherchés, le radon et l'hélium ont été constamment trouvés. Le fait que l'hélium se trouve plus abondamment dans les terrains anciens peut venir facilement être interprété, à cause du plus long temps d'accumulation qui est en jeu.

Voyons donc, avant tout, quelles sont les possibilités de formation de l'hélium dans notre planète, en ayant exclu dans le paragraphe précédent la possibilité de la formation sur la terre des éléments radioactifs à vie longue et en tenant compte seulement des procès de transformation radioactive qui sont à notre connaissance :

Quantité d'hélium qui peut être présente dans la terre. — Si l'on suppose que les éléments radioactifs, et en particulier l'uranium et le thorium, aient eu leur origine dans le soleil duquel la terre a été originée, nous avons là un moyen pour calculer directement l'âge de la terre. Jeans (6), en se basant sur la valeur de désintégration de l'uranium de cinq mille millions d'années et puisque l'âge de la terre doit approximer deux mille millions d'années, pense que l'uranium devait être présent dès le moment de la formation de la Terre et que la plus grande partie de cet élément qui existe actuellement est encore celui originaire. Jeans calcule l'âge du soleil en 7 à 8 millions d'années ; si le soleil avait été composé entièrement d'uranium un atome seulement de cet élément resterait après 1 million de million d'années, et un soleil de thorium serait dans les mêmes conditions après trois fois ce temps. Nécessairement, ces deux éléments doivent avoir eu leur origine dans le soleil, mais puisque pour raisons de température, il y a très peu de probabilité qu'ils aient été synthétisés dans le soleil, il en suit qu'ils doivent provenir d'éléments radioactifs plus lourds. Puisque le poids atomique de l'uranium I, en calculant le packing-effect, est

de 238,02 et celui de l'actinium-uranium (selon Rutheford) devrait être de 235,02 ou 239,02, il devrait y avoir au moins un troisième isotope de l'uranium de poids atomique supérieur à 238, qui pourrait être un résidu de l'élément générateur de l'uranium dans le soleil. Un raisonnement analogue pourrait être valable pour le thorium. Si, toutefois, selon Rutherford (7), l'on suppose que la production de l'uranium soit terminée au moment de la formation de la terre, il en suit que la terre ne peut pas être plus ancienne que $3,4 \times 10^9$ années, c'est-à-dire à peu près le double que l'âge du minéral du radium plus ancien que l'on connaît. Si, ensuite, nous supposons que l'âge du soleil soit de 7×10^{13} années, les isotopes de l'uranium se devaient former dans le soleil dans une période plus récente, à peu près il y a 4×10^9 ans. On peut donc conclure que les procès de production d'éléments semblables à l'uranium devaient avoir certainement lieu il y a 4×10^9 ans et que probablement sont-ils encore en effluence.

En posant, comme ordre de grandeur $10^{14} - 10^{15}$ tonnes d'uranium et de thorium présents dans la terre, une quantité à peu près égale de ces éléments aurait dû disparaître pendant le temps correspondant à l'âge de la terre, et il doit s'être formée une quantité d'hélium correspondante à $10^{13} - 10^{14}$ tonnes, quantité, comme on le voit, très considérable, et qui, si les données de la distribution des substances radioactives dans l'écorce terrestre sont vraies, et presque certainement elles sont de l'ordre de grandeur juste, doit s'être développée en considération du fait que les phénomènes radio-actifs ne peuvent pas avoir subi des altérations pendant le cours des siècles et dans les conditions physiques de notre planète. La quantité d'hélium contenue dans l'atmosphère et qui correspond é peu près à 10^{10} tonnes de cet élément, est, comme on le voit, d'un ordre de grandeur très inférieur au chiffre correspondant à la quantité présumable d'hélium développée dans la terre. Le plus puissant gisement d'hélium que l'on connaisse, celui de Petrolia (Texas) (8) est seulement de l'ordre de 3×10^3 tonnes, fraction insignifiante de la quantité totale.

Le problème vient donc d'une certaine façon, renversé, la question se pose: quelle est la raison pour laquelle on trouve si peu d'hélium sur la terre? Doit-on admettre qu'il s'échappe continuellement de l'écorce terrestre et qu'il s'enfuit de l'atmosphère?

Suivant les prévisions de Jeans (9), la quantité d'hélium qui devrait se perdre ainsi devrait être presque nulle en étant donné qu'elle résulte moindre, selon ses calculs, pour l'hydrogène, tandis que Stoney a affirmé que la perte peut être considérable: Holmes (10) a récemment affirmé qu'en étant la quantité d'hélium contenue dans l'atmosphère plus petite de ce qu'elle devrait l'être, l'He doit nécessairement s'échapper. Nous n'avons pas encore des données suffisantes pour pouvoir discuter la question avec profit, mais c'est probable que la quantité d'hélium présent dans l'atmosphère soit en relation avec un équilibre cosmique.

Distribution de l'hélium dans les roches et les minéraux radioactifs. — Tandis que dans les analyses des roches acides on a pu constater une teneur suffisamment élevée d'éléments radioactifs, dans les roches basiques on a trouvé une diminution constante de la radio-activité avec l'augmentation de la basicité. Dans la zone des granites on a comme valeur moyenne des concentrations, en pour cent, de l'ordre de 9×10^{-4} % d'uranium, tandis que dans les roches basiques on descend au $3,2 \times 10^{-4}$ %: dans les roches encore plus basiques, comme les péridotites, on atteint une valeur de $1,5 \times 10^{-4}$; pour le thorium on peut se baser sur une valeur moyenne du rapport Th/U, voisine à 2: le stratum basaltique d'appui est donc relativement pauvre en éléments radioactifs (11). En adoptant la valeur conseillée par Holmes (10), nous pouvons supposer que la plus forte concentration moyenne des éléments radioactifs soit dans une couche superficielle de 6 à 8 km. de profondeur. En relation avec ça, on constate aussi, en effet, que les minéraux radioactifs peuvent venir accumulés dans les intrusions granitiques, telles que les Pegmatites et nous savons que la plus grande partie de l'uranium et du thorium est dispersée dans les roches granitiques mêmes. D'autres minéraux radioactifs peuvent, au lieu, avoir été accumulés en des terrains relativement jeunes, comme la Pechblende qui peut venir trouvée dans les terrains tertiaires ou paléozoïques récents, ou peuvent venir accumulés dans les détrita des roches granitiques comme dans les sables monazitiques.

Nous devons ainsi admettre que l'hélium généré par ces matériaux doit se trouver à des profondeurs pas excessivement grandes et qu'il puisse venir trouvé aussi aux voisinage de la surface

terrestre; pourrait-on aussi constater la présence de concentrations relativement fortes en hélium dans les terrains relativement récents, où il y aura la possibilité de formation de minéraux, tels que la pechblende.

Emission de l'hélium par les roches et les minéraux radioactifs

A l'égard du mécanisme d'émission de l'hélium par les minéraux radioactifs, on peut faire quelques considérations. Dans certains minéraux on peut avoir à l'intérieur une pression remarquable qui est due au gaz qui s'accumule dans les interstices: en certain cas on a, qu'en réchauffant le minéral, il se produit de vraies petites explosions qui lancent loin les fragments de minéral: dans la Thorianite on peut calculer que la pression de l'hélium dans le minéral puisse atteindre, à 0° C., en certains cas, la valeur de 255 atm. Le gaz doit s'accumuler dans les petites cavités et sortir à travers les points de moindre résistance.

Une autre observation qui peut être reliée avec celle-ci est donnée par la règle qui vient suivie pour les recherches des minéraux radioactifs dans les pegmatites (12): c'est-à-dire qu'une indication est fournie par les fissures et les craquelures que l'on trouve dans les roches et qui rayonnent du minéral en toutes les directions, phénomène que l'on observe dans le quartz, dans le mica, ou dans les feldspates qui circoncent les minéraux radioactifs. Ces fractures sont attribuées ou à une pression exercée par le minéral même, ou à une augmentation de volume qui puisse résulter des transformations radioactives. Piggot (13) a aussi observé qu'une partie considérable de la radioactivité du granite est associée avec les interstices entre les grains et plus encore avec les surfaces des grains des minéraux constituant, plutôt qu'à l'intérieur des grains mêmes.

A l'égard de l'action de la température sur les roches et sur les minéraux, qui favorise l'émission de gaz occlus, outre à celle due aux hautes températures qui peuvent avoir existé ou y être maintenant dans les roches qui contiennent des concentrations de substances radioactives, on peut remarquer aussi des actions curieuses dues à des petites différences de température, comme

dans le phénomène observé par Strutt (14), où une Thorianite qui perdait 0,069 mm³ par jour à peu près à 15° C., perdait au lieu seulement un quart de son volume à 0° C.

Je pense que l'action commune de la chaleur qu'on peut avoir à certaines profondeurs ensemble avec les phénomènes de fracture et de concentration de la radioactivité à la surface des minéraux, justement exposés, puissent donner une explication d'une émission partielle de l'hélium par les roches.

Un autre facteur qui doit être considéré, est celui de la *perméabilité* des roches au des minéraux aux gaz. On connaît les expériences qui ont été faites sur la diffusibilité des gaz légers à travers le verre et d'autres matériaux; les belles expériences de Paneth et de Pethers (15), nous ont appris que l'hélium est le seul gaz qui peut se diffuser à température normale à travers le verre; Williams et Ferguson (16) ont trouvé que la perméabilité de la silice fondue est, à 500° C., 30 fois celle de l'hydrogène. Wells (17) a fait des expériences de diffusion de mélanges d'hydrogène et d'anhydride carbonique à travers l'argile et il a pu observer que les premières parties du gaz qui traversaient l'argile, étaient notablement plus riches en hydrogène. Quoique les expériences n'aient pas été conduites sur l'hélium, on peut penser que pour ce gaz aussi on devrait avoir des résultats semblables.

Des expériences de laboratoire sur la diffusion de mélanges gazeux à travers des parois poreuses aux hautes pressions et à des températures de quelques centaines de degrés, seraient certainement très intéressantes; si l'on pense que, certainement, cette expérience s'accomplit dans la nature pour des périodes de millions d'années, on est conduit à penser que c'est là un phénomène qui doit être en rapport voisin avec la concentration en gaz légers des mélanges gazeux naturels.

Action des eaux. — Comme nous avons vu auparavant, les quantités d'uranium et de thorium présentes dans le Globe sont de l'ordre de 10¹⁴ tonnes, tandis que les dépôts de leurs minéraux sont de l'ordre de milliers de tonnes, à peu près comme les gisements connus d'hélium. Nous devons alors considérer que la nature nous offre le moyen de pouvoir séparer, principalement par des actions hydriques et hydrothermiques l'uranium, le thorium et le radium: nous pouvons rencontrer dans la nature des minéraux

d'uranium qui ne contiennent presque pas de thorium, ou des sources salées, comme celle de Uchta ¹³ dans les Urals, extraordinairement riches en radium et dans laquelle on n'a pas pu déceler l'uranium. On voit donc comme, toutefois n'ayant pas découvert des gisements très grands de minéraux d'uranium et de thorium, quelle importance peuvent avoir les eaux souterraines dans l'accumulation partielle et dans la distribution de substances radioactives. Comme Vernadsky (11) a fait observer on doit supposer que dans l'eau de mer soient contenues quelques centaines de millions de tonnes d'uranium (Joly et Lloyd) et que l'échange de substances radioactives qui a lieu dans la mer est limité, et dû surtout aux actions voisines au fond et aux côtes avec une formation probable d'un équilibre au voisinage des terrains. Dans les eaux qui circulent dans la lithosphère, qui peuvent être évaluées au moins à peu près de la même quantité de celle de la mer et que de celles-ci sont de beaucoup plus radioactives, il y aura certainement une concentration plus forte de substances radioactives dissoutes transportées continuellement à l'intérieur et envers la surface de la terre: on conçoit facilement le rôle de ces eaux, moyennant les solubilités et les actions mécaniques, dans la formation de nouveaux minéraux ou d'enrichissement de certaines régions de l'écorce terrestre en substances radioactives.

L'existence si remarquable de quantités de radioéléments dans l'eau de mer, peut être liée à la présence de l'hélium dans les gisements salins du type de Stassfurt, où la déposition successive des sels contenus dans l'eau de mer, n'a pas été dérangée pendant la cristallisation. Si l'on calcule la quantité de potassium accumulée à Stassfurt de l'ordre de $0,8 \times 10^{10}$ tonnes de K_2O , on peut présumer en relation aux quantités de potassium et de radium trouvées dans les océans (Joly), une valeur de substances radioactives, exprimées en radium, de 80 kg.: dans la période de 35 millions d'années, valeur assignée à l'âge de ce gisement de potasse, on devrait avoir accumulé $56.000 m^3$ d'hélium, à peu près la cinquantième partie de celui supposé existant à Petrolia.

On a trouvé, enfin, à Leopoldshall, auprès de Stassfurt, une source de gaz riche en hydrogène et contenant 0,18 % d'hélium, avec une proportion d'azote de 11,8 %, qui donne une haute proportion d'hélium dans l'azote brut (1,44 %); dans la sylvine et dans

la Carnalite, on a trouvé (Strutt et Piutti) une quantité remarquable d'hélium, plus grande que celle correspondante aux radioéléments présents dans les minéraux. Etant donné la plus grande porosité des minéraux potassiques de Stassfurt, la possibilité d'absorption de gaz observée par Piutti dans ces minéraux mêmes, on ne doit pas s'étonner si l'on trouve des concentrations d'hélium dans ces conditions. Un fait curieux que l'on peut observer est que l'hélium s'est accumulé dans les deux minéraux plus voisins à la surface, immédiatement au-dessous de la couche imperméable d'argile située sous le sel gemme superficiel, phénomène frappant qui semble être lié à la présence générale de gaz riches en hélium au voisinage de la surface terrestre. Les autres minéraux de Stassfurt contiennent des quantités inférieures d'hélium comme on peut voir dans le tableau suivant.

Minéral	He mmc. p. 100 gr.	U ₃ O ₈ p. 100 gr.	Helium cm ³ . p. gr. U ₃ O ₈
Sel gemme	0,02333	$7,1 \times 10^{-6}$	3,3
Sylvine	0,55	$2,15 \times$ »	256
Carnallite	0,151	$3,23 \times$ »	47
Kieserite	0,018	$6,47 \times$ »	0,277

Strutt a examiné encore sept minéraux de Stassfurt et dans tous il a pu constater la présence de l'hélium, quoique en très petites quantités.

«*Rapports de l'hélium et du plomb*» dans les minéraux. — Nous avons une méthode qui nous permet de contrôler la quantité d'hélium qui reste occlue dans les roches: c'est la valeur de la quantité d'hélium présente en rapport avec les substances radioactives restées dans le minéral ou dans la roche, et leur produit ultime de désintégrations: le plomb. Ce sont les «rapports de l'hélium et du plomb», employés par les géologues, qui fournissent une méthode qui a été d'une aide remarquable pour la détermination de l'âge des minéraux, et l'ordre de grandeur desquels, en espèce pour le «rapport du plomb» correspond d'une façon satisfaisante avec l'âge des minéraux déduit par d'autres méthodes. Il faut admettre, pour la validité de ces calculs, que depuis le temps de la formation

des minéraux, il n'y ait pas eu des altérations d'aucun genre dans leur composition, et que d'abord, hormis les éléments radioactifs, n'étaient présents ni l'hélium ni le plomb.

Dans le cas de l'hélium, en particulier, avec toute probabilité il n'y a aucun minéral, ou roche, qui le puisse retenir presque complètement, si on fait l'exception, peut-être, pour le basalt et les météorites de fer: ces dernières, examinées par Paneth, avaient cédé seulement moins que le 10 % de leur contenu en hélium par chauffage à 500° pour 5 heures. Avec la méthode, extrêmement sensible de Paneth, qui permet de mesurer quantitativement 10⁻¹⁰ cm³ d'hélium, ensemble avec des déterminations des éléments radioactifs, on a pu attribuer à certaines météorites des âges de 2.900 millions d'années, âge comparable à celui maximum probable de la terre: ce sont, toutefois, des matériaux qui contiennent des quantités très petites d'hélium.

Dans le tableau suivant sont reportés quelques-uns des résultats plus sûrs recueillis par A. Holmes (10) pour différents minéraux: dans la dernière colonne vient exprimée, en pourcent, la différence entre le rapport du plomb calculé correspondant à l'hélium trouvé et le rapport du plomb effectivement observé.

Age géologique	Minéral	Rapport d'hélium	Rapport du plomb équiv.	Rapport du plomb observé	Equivalent en % du rapport du plomb observé
Miocène	Zircone	0,67	0,00078	0,005	15,4
Eocene	Hématite	2,88	0,0033	0,008	40,0
Jurassique.	Samarskite	9,56	0,011	0,017	64,7
Permien	Zircone	18,3	0,021	ca. 0,030	ca. 70,0
Permien	Zircone	14,1	0,016	» 0,036	» 44,4
Dévonien	Hématite	13,5	0,016	» 0,04	40,0
Ordovicien.	Calcaire fosfatique	8,4	0,010	» 0,056	» 17,9
Pré-Cambrien supér. }	Thorianite	27,5	0,032	» 0,08	» 37,5
	Zircone	29,8	0,035		
Pré-Cambrien infér. }	Sphene	46,8	0,054	» 0,16	33,7
	Sphene	54,1	0,063		

On peut donc retenir, avec une certaine approximation, qu'à peu près 60 % de l'hélium qui devrait être présent dans le minéral a disparu et que dans certains minéraux, et ils sont la plus grande

partie, une quantité plus forte encore d'hélium est échappé. Dans les roches ignées la quantité d'hélium retenue dépend à un degré remarquable de la finesse des grains; quoique les résultats, dans ce cas, soient meilleurs que pour les minéraux radioactifs étant donné la petite quantité d'hélium contenue en espèce pour les basaltes et les roches basiques, on a obtenu toutefois des quantités d'hélium très inférieures à celles attendues. On voit donc qu'en se tenant aussi à une valeur ainsi basse que le 10 % de l'hélium émis par les minéraux, on devrait toujours expliquer la présence dans le Globe d'une quantité d'hélium de 10^{12} — 10^{13} tonnes de cet élément.

Présence de l'Argon et de l'Azote dans les roches, et dans les minéraux.— L'argon et l'azote ont été trouvés aussi occlus dans les roches et dans les minéraux et on a pu aussi souvent constater la présence de l'argon en quantité supérieure à celle de l'hélium (Strutt). En ne pouvant pas expliquer une formation de l'argon par des éléments radioactifs, doit-on admettre que son origine soit primordiale et, toutefois, la présence de l'argon dans les minéraux confirme la possibilité de l'occlusion de ces gaz pendant les périodes géologiques et la possibilité donc aussi de la présence d'hélium en quantité supérieure à celle qu'un minéral radioactif devrait théoriquement contenir (19).

Un autre facteur que nous voulons considérer, puisqu'il a été mis en relation par certains auteurs avec la présence de l'azote dans les manifestations gazeuses naturelles, est celui de la constante présence de ce gaz dans ceux extraits des minéraux radioactifs. Parmi les valeurs les plus récentes obtenues, nous pouvons citer celle de Lind (20), qui a trouvé dans une uranite du Keystone et dans une uranite du Katanga le 11,6 et le 63 % respectivement d'azote dans les gaz extraits de ces minéraux.

Dans tous les minéraux radioactifs examinés par Strutt, qui aussi contenaient des quantités remarquables d'azote, on n'a pas pu déceler la présence de l'argon sinon en quantité très faible; on peut alors déduire que l'azote contenu dans les minéraux radioactifs est d'origine différente du primordial et qu'il provient probablement de la décomposition d'azotures avec la vapeur d'eau et par la décomposition de l'ammoniac ainsi formé.

Maintenant que nous avons exposé les phénomènes qui peuvent être en relation avec les possibilités d'accumulation et de for-

mation de l'hélium et les possibles sources des autres gaz qui forment le résidu azoté que l'on trouve constamment dans les mélanges gazeux naturel qui proviennent des eaux minérales, des gaz naturels, etc., nous passons à considérer les questions que nous nous étions posées en relation avec les faits constatés relatifs à l'émission des gaz rares dans l'atmosphère.

CONCLUSIONS

1° *Distribution inconstante de l'hélium dans la surface terrestre.* — Selon ce que nous avons dit, on peut conclure qu'en admettant la théorie de l'hélium primordial, on devrait supposer des différences du contenu en hélium des roches, dus à des causes purement physiques, telles que la porosité des roches, la capacité d'absorption des gaz de leur part, etc. En admettant au lieu que l'hélium provienne des matériaux radioactifs distribués dans l'écorce terrestre, nous venons à limiter la possibilité de la présence d'hélium dans une couche pas trop profonde de la surface terrestre et à une différenciation logique de la présence du contenu en hélium dans les terrains plus anciens comparés aux plus récents. On vient ainsi déjà à admettre une distribution inconstante des gaz, tout en restant la possibilité de différenciation due à des facteurs physiques.

2° *La distribution stratigraphique* de l'hélium vient donc expliquée dans ses lignes générales. Maints gaz européens, qui pour la plupart proviennent de terrains récents sont relativement pauvres en He; dans les gaz naturels américains cette règle a été amplement confirmée.

3° *Accumulation d'hélium dans certaines manifestations gazeuses.* — Tandis que dans les gaz qui ont été examinés dans ce rapport nous n'en avons pas trouvé de ceux exceptionnellement riches en hélium, dans les gaz des eaux minérales françaises examinées par Moureu et Lepape et dans les gaz naturels américains, on a pu trouver des quantités très remarquables d'hélium et des gaz très riches en cet élément. En ce cas c'est difficile de pouvoir donner une explication moyennant la théorie de l'hélium primordial. Si l'hélium provient des matériaux radioactifs on peut conclure, selon les chiffres que nous avons reportés dans les paragraphes précédents, qu'il y a une très grande quantité présumable

d'hélium qui a été développée dès l'origine de la Terre et que donc on doit logiquement trouver aussi des accumulations de ce gaz. Par contraste, on trouve qu'on ne connaît pas, jusqu'à présent, des concentrations de minéraux radioactifs dans le Globe telles qu'elles puissent expliquer les quantités locales d'hélium si remarquables comme celles qui ont été calculées exister pour certains gaz provenant de gisements de pétrole, ou qui sans doute peuvent exister pour les gaz transportés par les eaux minérales. Dans ce deuxième cas, nous n'avons seulement pas de données suffisantes pour calculer les dépôts d'hélium que les eaux traversent, en vue de la durée de l'émission du gaz difficile à calculer.

On a d'autre part que l'on peut facilement expliquer la présence des plus importantes quantités d'hélium connues, en tenant compte des matériaux radioactifs normalement disséminés dans l'écorce terrestre dans une profondeur de peu de kilomètres (6-8 km.) et pour une période de temps correspondante à l'âge des terrains desquels provient le gaz riche en hélium. Doit-on admettre alors que tout, ou presque tout le gaz émis se soit répandu dans les roches et qu'il se soit occasionnellement accumulé en vertu de certaines conditions physiques des roches.

Comme nous avons vu cette explication se heurte dans la difficulté causée par l'occlusion de l'hélium par les roches et les minéraux, propriété sur laquelle est basée une évaluation de leur âge géologique. Pour certains minéraux cette évaluation peut donner des valeurs de l'ordre de grandeur attendue, mais on trouve en moyenne que cette valeur est à peu près la moitié du rapport correspondant aux substances radioactives présentes et au plomb de désintégration; en certains cas la valeur de l'hélium peut atteindre un dixième de celle attendue. Si toutefois, on ne connaît pas des fortes concentrations de minéraux radioactifs, suffisantes à expliquer par elles-mêmes les fortes accumulations d'hélium, doit-on admettre la possibilité de leur déposition en vastes régions, par différents moyens, en concentrations plus faibles. Doit-on admettre aussi que des quantités très remarquables de matériaux radioactifs circulent activement dans l'écorce terrestre et doivent en partie se déposer, en enrichissant certaines régions, par effet de la circulation des eaux souterraines, quantités au moins du même ordre que celles contenues dans les eaux océaniques, évaluées pour l'uranium à des centaines de millions de tonnes.

Les gisements d'hélium se trouvent également accompagnés à des dislocations tectoniques qui peuvent être liées avec la présence d'une action thermique sensible provenant de l'accumulation des matériaux radioactifs: or, G. E. Van Orstrand (21) a trouvé dans le district du Ranger dans le Texas et à Newkirk dans le Oklahoma un gradient géothermique anormalement haut en voisinage des puissants gisements connus d'hélium.

L'émission des gaz occlus par les minéraux, comme on a vu précédemment, est très facilitée par la chaleur. Nous avons vu que des petites différences de température peuvent notablement influencer sur l'émission d'hélium de la part des minéraux, et qu'aussi pour les météorites pour lesquelles ont été trouvés les «rapports d'hélium» les plus satisfaisants, un chauffage de 5 heures à 500° C. peut produire la perte d'environ 10 % de l'hélium total contenu. Wels a fait noter qu'une température de 200° C. suffirait pour expliquer une remarquable perte d'hélium par les roches; toutefois, on peut supposer que des températures plus hautes aussi puissent entrer en jeu quand les gradients géothermiques sont suffisamment élevés. Nous avons vu l'importance que peut avoir, pour le point qui nous intéresse, la perméabilité des roches aux gaz et leur diffusion: on peut alors concevoir assez facilement la fonction de la chaleur, aussi modérée, sur l'enrichissement des gaz naturels en hélium.

Si l'on admet la théorie du refroidissement discontinu de la Terre et l'hypothèse des cycles thermiques de Joly, ou des conceptions analogues (22), pour laquelle on a des périodes alternatives de chauffage, dû à la présence des éléments radioactifs, et de refroidissement, on peut envisager la possibilité d'un mécanisme *d'émission périodique d'hélium* par les roches chaudes et d'occlusion de ce gaz par les roches froides.

On peut d'ailleurs penser à une *émission continue* de gaz facilement diffusibles par les roches plus chaudes et plus profondes envers celles plus froides superficielles: je pense donc que, tout en n'ayant pas pour le moment des données géophysiques suffisantes pour pouvoir traduire en chiffres ces possibilités, le mécanisme d'accumulation de l'hélium dans les roches puisse venir expliqué par la théorie de l'«hélium radioactif» d'une manière satisfaisante; on doit donc admettre qu'on puisse avoir en *certaines régions, et non seulement en certaines localités*, des enrichissements sensibles

de substances radioactives, tout en n'ayant pas de fortes concentrations de minéraux, phénomène qui doit être lié à la présence de zones de la terre relativement riches en hélium.

4° *La présence constante de l'azote* dans les gaz de la Nature vient facilement expliquée avec la brillante hypothèse de Moureu et Lepape, basée sur leurs recherches sur un grand nombre de sources gazeuses de différente origine, pour laquelle l'azote, en vertu de son inertie relative, doit accompagner les gaz rares partout où ils se trouvent : selon les expériences des deux savants français, et celles désormais nombreuses faites par d'autres auteurs, on peut retenir certain que l'hélium ne présente aucune proportionnalité avec l'azote ou les autres gaz rares. Il reste aussi démontré que, selon l'heureuse expression de Moureu et Lepape, dans tous les gaz il y a toujours une certaine quantité d'«azote brut» et nous pouvons alors convenablement référer la richesse d'un gaz en hélium à l'égard de l'azote contenu par le gaz même. Nous avons fait allusion à la règle que pour rechercher l'hélium on peut se baser sur le contenu en azote d'un gaz, chose qui indirectement confirme la conception maintenant exposée. Nous devons donc admettre que l'azote originaire riche en hélium, se soit mélangé avec les gaz d'autre formation, méthane, anhydride carbonique, etc., et ça est surtout convalidé par le fait, fait constaté par Moureu et Lepape, que les rapports de l'azote avec les autres gaz rares ont été trouvés constants.

Tandis que ça a pu être vérifié pour les sources françaises, les rapports de l'azote à l'argon ont été constatés pour un autre grand nombre de sources (Voir tableau II); pour les nombreuses analyses des gaz pétrolifères américains on n'a pas des données sur l'argon, mais il y a l'affirmation (Rogers) que l'argon a été constaté en beaucoup de gaz en plus petites proportions que l'hélium : ça est naturel, en vue que dans des gaz riches en hélium qui peuvent arriver jusqu'à 10 % d'hélium dans l'azote brut, l'argon devrait être à peu près dans les proportions d'un dixième de l'hélium présent: nous avons donc aussi, pour ces gaz, une évidence indirecte de la proportionnalité entre l'azote et l'argon.

Le fait même, constaté pour les gaz riches en hélium, d'une certaine proportionnalité entre l'hélium et l'azote indique que non dans des gisements peu étendus, mais dans de vastes régions, on

peut avoir la présence d'un azote riche en hélium : ce fait reste à indiquer que ce n'est pas nécessaire de postuler un extraordinaire enrichissement local des matériaux radioactifs, mais que, grosso modo, dans des régions étendues de l'écorce terrestre, peut-il y avoir une accumulation d'hélium qui se mélange à l'azote original, qui, à la fois, se mélange, où il en trouve la possibilité, avec les autres gaz de réaction.

L'azote original, renfermé dans les cavités où une accumulation des gaz est possible, s'est donc enrichi en hélium provenant en plus grande quantité par les terrains plus anciens et il s'est distribué en différente mesure dans les différents dépôts des autres gaz. On pourra donc avoir naturellement des gaz très riches en azote et qui ne contiennent pas d'hélium, ou parce qu'ils appartiennent à des terrains jeunes, ou parce que aussi dans certaines conditions de perméabilité des terrains, on a eu une forte diffusion d'hélium à préférence que les autres gaz : des gaz riches en hélium devront naturellement être trouvés dans les terrains où il a été possible une accumulation des gaz, c'est-à-dire dans des places où il y a une route imperméable.

5° *Accumulation d'hélium au voisinage de la surface terrestre.*
 — Pour la naturelle tendance de l'hélium à se diffuser envers les régions à pression moindre, il est aussi logique qu'il vienne accumulé dans les terrains superficiels ; en base aux expériences de diffusion citées auparavant, on peut expliquer facilement le phénomène, puisqu'on peut avoir, avec des passages successifs de mélanges gazeux contenant de l'hélium, un enrichissement progressif à travers les différentes enveloppes poreuses, du mélange constituant l'azote original. — On aura aussi la possibilité d'une certaine accumulation d'hélium, dans les gaz de terrains relativement jeunes, étant donné la possibilité, comme nous avons vu, d'accumulation de minéraux radioactifs dans ces terrains. Dans le Canada, on a un contenu moyen du 0,25 % d'hélium dans ces gaz naturels, de provenance en genre du crétacé : ces gaz contiennent en moyenne 10 % en azote et on a donc un rapport azote-hélium semblable à celui de quelques gaz riches en hélium : dans le Canada on a découvert, d'autre part, des gisements riches en pechblende. Comme nous avons dit justement, ce sera toujours nécessaire, pour ne pas laisser l'hélium s'enfuir, *la présence d'une couche imperméable* : Lind

affirme, après une expérience faite sur 1.200 échantillons de gaz riches en hélium examinés par le Bureau of Mines américain, qu'une condition nécessaire pour l'accumulation de l'hélium est celle d'une couverture de schiste avec de l'argile.

6° *La radioactivité des gaz* ne présente généralement aucune relation nette avec le contenu en hélium. On peut observer que, pour certaines régions, les gaz pauvres en hélium sont liés par une corrélation entre l'hélium et la radioactivité: les expériences faites en Italie, par exemple, donnent un indice que cette relation existe en certaine mesure: si l'on exclut le gaz de Uliveto, les autres gaz ont un rapport Rn/He (Tableau III) qui varie seulement de 1 à 5,8.

On peut constater d'autre part que pour des gaz fortement radioactifs on trouve une très petite quantité d'hélium. Une relation étroite devrait être trouvée pour les gaz qui contiennent de l'hélium «jeune»: c'est le cas des gaz très pauvres soit en hélium soit en radioactivité.

Pour les gaz contenant de fortes proportions d'hélium devrait-on trouver une augmentation correspondante pour la radioactivité seulement dans les cas où l'hélium avait été accumulé à la présence du matériel radioactif qui l'a originé: ça n'est pas probable, puisque l'hélium a certainement migré et difficilement dans ce cas, devrait-on trouver une relation du genre. Selon la marche parcourue par les gaz nous pourrions aussi avoir des différences tout à fait remarquables à l'égard de la présence de l'émanation radioactive, en espèce pour les gaz transportés par les eaux, étant donné sa vie si courte.

Toutefois, en certains cas, on a pu démontrer un rapport direct de l'hélium avec le radon et avec l'azote, et ça dans un gaz naturel de Pechelbronn qui contenait, au voisinage de la surface, une petite quantité de ces éléments, tandis que dans un puits profond, on constata une augmentation proportionnelle de ces gaz: il semble que le gaz de Pechelbronn de profondeur provienne, au contraire, de celui superficiel, par des terrains de l'ère secondaire. Dans les gaz américains on peut, au lieu constater le contraire: les gaz plus radioactifs contiennent moins d'hélium et sont plus profonds. Nous ne sommes pas au cas de pouvoir discuter plus longuement ici la question.

*

* *

En résumant :

1° Les gaz des sources des eaux minérales de différents pays (hormis la France et Colonies) présentent tous, sauf rares exceptions, des rapports argon-azote voisins à celui de l'air : pour les rapports entre l'hélium et le radon entre eux, avec l'azote et l'argon on peut seulement constater certaines régularités, mais aucune loi générale ne se dégage de ces rapports, conformément à la théorie astrophysique de Moureu et Lepape.

2° On a apporté des évidences pour expliquer le fait que le résidu azoté de la plus grande partie des gaz naturels contient l'hélium en proportions plus grandes que dans l'air (jusqu'à 25.000 fois plus) en se basant sur la théorie que l'hélium de la Terre provient des matériaux radioactifs connus disséminés dans l'écorce terrestre.

3° On est porté à postuler la présence de zones de la Terre plus riches que le normal, mais pas exceptionnellement riches en matériaux radioactifs, et l'on ne croit pas nécessaire de supposer une forte concentration locale de matériaux radioactifs pour expliquer les concentrations locales d'hélium : celui-ci étant un cas particulier d'une zone riche en azote brut à haute teneur en hélium. Cette hypothèse se base sur le fait constaté d'une proportionnalité, pour les gaz riches en hélium, entre cet élément et l'azote.

Il y a encore beaucoup de chemin à parcourir pour que le problème des gaz rares trouve sa résolution d'une façon complète et satisfaisante. Nous devons à un homme de génie, travailleur infatigable à la recherche des secrets dont la Nature se voile, et qu'elle ne décèle qu'à ceux qui méritent sa faveur, Charles Moureu, si les premières théories ont pu être émises en se basant non sur des hypothèses impossibles à vérifier, mais sur des données quantitatives, sur des relations numériques vérifiables. C'est avec la collaboration précieuse et indispensable d'un savant qui est maintenant reconnu Maître dans son domaine scientifique, le Prof. Lepape, que ce travail a pu être accompli, et peut maintenant être continué avec autant de succès.

Le problème vaste et passionnant qui nous intéresse, intimement lié à celui de l'origine de la Terre, offre un champ fertile de collaboration entre les chimistes et les physiciens d'une part, et les géologues et les hydrologues d'autre part. D'une action d'ensemble et bien coordonnée des culteurs de ces disciplines, il en ressortirait un travail du plus haut intérêt et utile pour le progrès de la Science.

LITTÉRATURE

1. Selon cette théorie on doit avoir pour les gaz rares entre eux, hormis l'hélium et le radon, et en certaine mesure pour l'azote, des rapports constants et voisins à ceux de l'air. D'après les nombreuses expériences de Moureu, Lepape et collaborateurs on a trouvé que les rapports des gaz rares et de l'azote entre eux, comparés à la même valeur pour l'air, oscillent dans les limites suivantes: Kr /Ar: 1,1 à 1,8; Xe /Ar: 1,2 à 2,5; Xe /Kr: 0,9 à 1,6; Ar /N₂: 0,26 à 3,39 pour les gaz pauvres et 1,3 à 3,39 pour les gaz riches en azote.
2. F. PANETH, H. GEHLEN, K. PETERS. — *Zeitschr. f. anorg. Ch.* 175, 383, (1926).
3. H. von KLUBER. — Das Vorkommen der chemischen element ten im Kosmos. — Verlags. J. A. PARTH. — Leipzig, 1931.
4. G. MEYER. — *Physik. Zeitsch.*, 22, 583 (1921).
5. J. H. JEANS. — *Nature*, 122, suppl. 689 (1928).
6. J. H. JEANS. — *Nature*, 118, suppl. décembre 29 (1926).
7. Sir E. RUTHERFORD. — *Nature*, 123, 313 (1929).
8. G. S. ROGERS. — U. S. Bureau of Mines; Professional paper 121 (1921).
9. J. H. JEANS. — The dynamical Theory of gases, Cambridge University Press.
10. A. HOLMES. — Radioactivity and geological times, dans *The Physics of the Earth*, IV. Edité par National Research Council of National Acad. of Sciences, Washington, 1931.
11. W. J. Vernadsky. — Geochemie, Akad Verlagsgesellsch, Leipzig 1930.
12. H. V. ELLSWORTH. — Geol. Survey, Summary report 1921: D51-D70 (1922).
13. C. S. PIGGOT. — *Am. J. Sci.*, 5, 17: 13-24 (1929).
14. R. J. STRUTT. — *Proc. Royal Soc. London (A)*, 82, 166 (1909).
15. F. PANETH et K. PETERS — *Zeitschr. f. physik, Ch.* 1 B, 253 (1928).
16. C. A. WILLIAMS et J. P. FERGUSSON. — *J. Americ. Chem. Soc.*, 44, 2160 (1922).
17. R. C. WELLS. — *J. Wasch. Acad. Sc.*, 19, 321 (1929).
18. L. N. POGOJAVLENSKI. — *Comp. rend. Acad. Sci. U. R. S. S. Leningrad*, 14-15, 268 (1928).
19. Dans certains berilles ont été trouvées des quantités remarquables d'hélium.
20. S. C. LIND. — *Proc. Acad. Sci. Wash.*, 11, 777 (1925).
21. E. C. VAN ORSTRAND. — Communication à C. S. Rogers (voir note 8).
22. A. J. BULL. — *Geol. Mag.*, 58, 364 (1921) et *Proc. Geol. Ass. London*, 38, 145 (1927); 40, 105 (1929).

Revista bibliográfica

Progresso da Indústria Química Italiana — *Associazioni Italiana di Chimica.*

Este interessantíssimo livro trata desenvolvidamente dos progressos realizados na Indústria Química italiana, nos últimos 10 anos. Depois de acentuar que os progressos na Indústria Química estão em íntima relação com os progressos realizados na investigação científica, descreve o avanço enorme que sucessivamente se tem observado na Itália nas indústrias seguintes:

Alumínio; zinco; chumbo; amoníaco sintético; explosivos; vernizes de nitro-celulose; indústria fotográfica; indústria da seda artificial; óleos minerais de destilação das rochas asfálticas; indústria das matérias corantes e dos produtos intermédios; as côres minerais; branco de titânio; pigmentos; indústria dos cimentos; indústria do cloro e derivados; indústria do bromo e derivados; indústria do iodo; indústria boracifera; indústria do fósforo; indústria do álcool metílico e do aldeído fórmico; indústria do álcool ordinário; do álcool butílico e da acetona; da fermentação; do ácido acético, ácido fórmico e derivados; dos produtos opoterápicos e biológicos; indústria da química farmacêutica; dos alcalóides, do sulfureto de carbono; da *baquelite* (resina sintética da condensação do fenol, ou homólogos superiores, com o aldeído fórmico, em presença de catalisadores).

A descrição das diversas indústrias é acompanhada de numerosas e esplêndidas fotografuras e, a propósito de cada indústria, citam-se números demonstrativos de como a Itália se torna independente dos países estrangeiros, em relação a um grande número de indústrias, verificando-se que, sobretudo nos últimos 10 anos é que este maravilhoso progresso se tem dado.

A. M.

GEORG KRÄNZLEINA — O clorêto de alumínio na química orgânica (*Aluminiumchlorid in der Organischen Chemie*). (Verlag Chemie, 1932, 2.^a Ed., 143 pág., preço 12 M).

Trata-se da 2.^a edição, consideravelmente aumentada, duma obra em que o autor faz uma revisão muito completa das diversas aplicações do clorêto de alumínio na síntese orgânica, abordando em primeiro lugar o problema da preparação industrial deste sal.

Essas aplicações do clorêto de alumínio estão apenas expostas nos vários casos, muito sumariamente, indicando-se as reacções e a fórmula de constituição atribuída aos diferentes compostos, sem qualquer descrição de métodos operatórios. Este livro destina-se sobretudo àqueles que se desejem orientar nestes assuntos; é que, expostos os diferentes problemas sob uma forma bem ordenada, suscinta e clara, o autor indica, no decorrer dessa exposição e com profusão (faz 469 referências), os trabalhos a consultar para mais amplos conhecimentos desses problemas.

Mostra as aplicações das reacções de Friedel-Craft, nas sínteses de hidrocarbonatos, de aldeídos, de cetonas etc.; de Fries e Scholl nas sínteses por desidrogenisação dos nucleos aromáticos. Trata das aplicações desse sal nas reacções de redução e de adição, nas polimerisações, nas condensações por desidratação e várias outras.

Termina por mostrar os usos que a indústria tem dado a esse sal na síntese de corantes, de perfumes, de produtos farmacêuticos etc. ou simplesmente na preparação de produtos intermediários de outras sínteses.

A. L.

Revista das revistas

A. CASTIGLIONI — **Nova reacção corada dos nitritos.** (Zeits anal. Chem, 1932, 90, 427-429, seg. Journ. de Pharm. et de Chim. T. XVIII, N.º 4, 1933).

Se se junta a uma solução muito diluída dum nitrito alguns miligrs. de pirocatequina ou de sozoidol e se se leva à ebulição, obtém-se uma coloração cereja muito intensa (deve alcalinizar-se o meio, depois da ebulição, se se usa a pirocatequina). A coloração é mais intensa com a pirocatequina e a 4 — metilpirocatequina. *V. S.*

N. GALES e S. PENZA — **Dosagem de pequenas quantidades de ácido cianídrico.** (Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1933, 5, p. 80-81, seg. Journ. de Pharm. et de Chim. T. XVIII, N.º 5, 1933).

O líquido que contém CNH é adicionado de ácido tartárico e destilado, recolhendo-se o destilado em NaOH N/10. Este líquido é, em seguida, adicionado de 20 o/o do seu volume de ClH conc. e submetido à hidrólise, na autoclave a 140-150º, durante 30 minutos e o amoníaco resultante é doseado pelo reagente de Nessler. É um método muito sensível. *V. S.*

R. KEMPF — **Pesquisa microquímica da água oxigenada e doutros peróxidos por meio do sulfureto de chumbo.** (Zeits. anal. Chi., 1932, 89, 88-90, seg. J. de Pharm. et Chim. T. XVIII, N.º 2, 1933).

Princípio: Se se deposita sucessivamente sôbre uma fôlha de papel (de preferência papel gelatinado ou film celuloide-gelatina, chamado «kinofilm») algumas gotas dum soluto de acetato de chumbo de 0,01 a 0,05 o/o e algumas gotas dum soluto saturado de SH₂, obtém-se um pp. negro que se torna branco ou chega mesmo a desaparecer sob a acção da H₂O₂ ou dum peróxido, pela passagem do SPb a SO₄Pb. Pode caracterizar-se por esta reacção 0,0005 mmgrs. de H₂O₂, correspondendo a 0,001 mmgrs. de SPb. *V. S.*

ASTRUC e CASTEL — **A dosagem prática do tanino nos vinhos.** (Ann. Chim. Annalyt., T. 15, N.º 5, 15 de Maio de 1933).

Os A.A., bsseando-se na acção reductora do tanino — acção devida à glicose que serve de suporte aos agrupamentos digálhicos — tiveram a ideia de aplicar o licor de Fehling para o seu doseamento.

Para tal, determinaram o poder reductor, em miligramas de cobre por litro, segundo a técnica de Bertrand

- 1.º do vinho tal qual
- 2.º do vinho depois de defecado
- 3.º dum soluto de tanino puro a 2 o/o

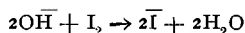
Designando, respectivamente, por A, B e C os valores encontrados nos 3 ensaios, será:

$$\text{Tanino } \text{o/o} = \frac{A - B}{C}$$

A. P.

F. J. WATSON — **A conservação das soluções tituladas de hiposulfito.** (Proc. Soc. Chem. Ind. Victoria, T 32, n.º XI, 2, 3, 4, pag. 679-680, Abril-Junho de 1932; seg. Ann. Chim. Annalyt., T I, n.º 6, 15 de Agosto de 1933).

O emprego do álcool amílico pode convir, mas apresenta o inconveniente de engordurar os recipientes e as buretas. A acção bacteriana, à qual é devida a decomposição, pode ser impedida desde que se torne a solução alcalina. (pH 9 — 10). A adição de 0,2 de Na_2CO_3 por litro é recomendável. Se o pH é de 10,7, a alcalinidade do meio permite a reacção:



Isto é provado por uma série de soluções tampões de borato compreendidas entre pH 9,2 e pH 10,7. É portanto preferível manter o pH a menos de 9,5. Soluções decinormais de hiposulfito contendo uma solução-tampão apropriada de borato foram conservadas durante 690 dias: O pH da solução permaneceu idêntico ao da solução-tampão adicionada. Como a conservação pudesse ter sido atribuída ao radical BO_3 e não ao pH foi feita uma outra solução de ácido bórico de concentração equivalente: a decomposição foi tão grande como numa solução não contendo algum preservativo. A adição de 3,8 de borax por litro é recomendada. Uma tal solução é centinormal em $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e tem um pH de 9,2. Conservou-se durante 3 anos uma tal solução: permaneceu clara e o seu título manteve-se constante.

A. P.

J. GARCIA BLANCO e F. COMESANA — **Método simples para dosear os fenóis no sangue.** (An. Soc. Espanhola Fis. Quim.; seg. Ann. Chim. Annalyt, T. 15, n.º 5, 15 de Maio de 1933).

A 2 c. c. de plasma, adicionar 8 c. c. de água destilada, 1 c. c. duma solução de tungstato de sódio e 1 c. c. duma solução de ácido sulfúrico a 2/3 N. Filtrar; a 6 c. c. do filtrado adicionar 1 c. c. de HCl 5 — 10 0/0 e 1 c. c. duma solução de nitrito de sódio a 1 0/0.

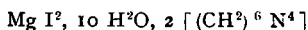
Aquecer a mistura à ebulição; após arrefecimento adicionar 2 c. c. de amoníaco a 10 0/0. Em presença de fenol, vê-se aparecer uma coloração amarela proporcional à quantidade de fenol. Fazer as medidas colorimétricas num colorímetro de Duboscq. Pode-se, segundo este método, apreciar sem dificuldade 1 a 25 mg. de fenol em 100 c. c. de plasma.

A. P.

A. BLANCHETIÈRE & M. ARNOUX — **Um novo método de semi-microdoseamento e de microdoseamento do magnésio.** (Journ. de Ph. et de Chim., T. XVII, N.º 3, 1933).

O A. utiliza a propriedade que tem a hexametilena tetramina de dar, por combinação com os sais dum grande número de metais (e neste caso, do magnésio) compostos de adição muito estáveis e de composição muito constante.

Em presença do iodeto de potássio, os sais de magnésio dão com esse reagente um produto de fórmula:



Feita a reacção em presença dum grande excesso de iodeto de potássio, que insolubilisa o complexo, e lavado o precipitado com acetona e clorofórmio procede a um doseamento do iodo pelo método de Charpentier-Volhard ou da hexametilena tetramina acidimetricamente com ácido sulfúrico (a quente este ácido ataca a hexametilena tetramina com formação de sulfato de amónio e aldeído fórmico) em excesso, e verificação desse excesso com soda titulada.

A. L.

L. FERRE e A. MICHEL — **Dosagem colorimétrica de sais ferrosos e férricos nos vinhos brancos.** (Ann. Fals. Fraud, T. 26, n.º 289, Janeiro de 1933; seg. Ann. Chim. Annalyt., T. XV, n.º 8, Agosto de 1933).

1.º Doseamento dos iontes férricos — em dois tubos de ensaio do mesmo diâmetro, introduzir 1 c. c. de ácido clorídrico a 50 o/o e 5 c. c. de sulfocianeto de amónio a 5 o/o. num dos tubos lançar 5 c. c. de vinho e no outro 5 c. c. de água e III gotas de água oxigenada; estabelecer o equilíbrio de coloração, adicionando, gota a gota, por meio dum conta-gotas dando XX gotas por c. c., uma solução de percloroeto de ferro obtida dissolvendo em HCl 200 miligramas de ferro e completando o volume de 1 litro.

O número de gotas multiplicado por 2 dá a quantidade de ferro no estado de Fe — por litro.

2.º Doseamento dos iontes ferrosos — utilizar o vinho que serviu para o doseamento precedente a que se adicionaram III gotas de água oxigenada; produz-se um aumento de coloração vermelha; estabelecer o equilíbrio por meio da solução de cloreto férrico e calcular a quantidade de ferro segundo o número de gotas empregado sabendo que uma gota corresponde a 2 mgr. de ferro por litro.

A. P.

M. VOLMAR & M. LEBER — **O ácido picrolónico, reagente dos metais alcalinos.** (J. de Ph. et de Chim., T. XVII, N.ºs 8 e 9, 1933).

O ácido picrolónico ou dinitrofenilmetil pirazolona comporta-se como ácido enérgico e é como o ácido pícrico um reagente geral dos alcaloides.

Os A.A. procuraram saber se se poderia utilizar também como reagente dos metais alcalinos, tendo chegado às seguintes conclusões:

O ácido picrolónico precipita os metais alcalino-terrosos e alcalinos com exclusão do lítio.

Na análise sistemática, eliminados os primeiros pelo carbonato de amónio e o amoníaco por calcinação, este reagente permite caracterisar o potássio e o sódio em presença do lítio.

Eliminando o potássio por qualquer dos seus reagentes (ac. pícrico, cloreto de platina, reagente de Carnot) o ácido picrolónico permite caracterisar o ionte sódio, considerando o A. este reagente preferível ao piroantimoniato ácido de potássio por ser mais seguro e de uso mais cómodo.

A. L.

LEO LEHRMAN — **Os ácidos gordos associados ao amido da mandioca.** (J. of Am. Chem. Soc., T. 55, 1932, seg. Journ. de Ph. et de Chim. T. XVII, N.º 2, 1933).

Sabe-se que os amidos dos cereais comuns contém ácidos gordos combinados com o glúcido na fracção α -amilose. O estudo do amido da mandioca permitiu ao autor isolar dêste amido completamente desengordurado, certas quantidades de ácidos palmítico, oleico, linoleico e linolénico.

Êste último é assinalado pela primeira vez num amido desengordurado.

A. L.

M. KAPP — **Sobre o doseamento do ácido sulfúrico nas águas industriais.** (Acad. des Sciences, séance du 10 octobre 1932, T. 195, seg. J. de Ph. et de Chim., T. XVII, N.º 2, 1933).

Com o fim de evitar a oxidação do ácido sulfúrico durante o transporte, o A. junta imediatamente após a colheita um excesso de solução de sulfato de cádmio que dá lugar à formação de sulfureto de cádmio não oxidável. No laboratório procede a uma destilação em presença de ácido sulfúrico e a um doseamento iodométrico no destilado.

A. L.

J. KHOURI — **Sobre a pesquisa qualitativa clínica do ácido β -oxibutírico na urina, e outros líquidos do organismo.** (Journ. de Ph. et de Chim., T. XVII, N.º 4, 1933).

Crítica dos métodos propostos para êsse fim e apresentação dum processo estudado pelo A. que consiste em libertar da urina a acetona e o ácido acetyl-acético por fervura e em presença do ácido fosfórico, e na oxidação do ácido β -oxibutírico pelo bioxido de sódio, pesquisando-se a acetona formada, pelo reagente de Frommer.

O ensaio é feito num tubo de ensaio operando-se em 10 cm³ de urina.

Certas defecações prévias são por vezes necessárias; no caso de urinas muito coradas, com acetato de chumbo; no caso da presença de açúcar, com acetato básico de chumbo amoniacal ou pelo processo de Van Slyke com sulfato de cobre e cal.

Segundo o A. são raros os casos em que a reacção é positiva sem que haja na urina ácido β -oxibutírico tornando-se então necessário operar no destilado.

A. L.

Sociedade Portuguesa de Química e Física

BIBLIOTECA

Livros oferecidos:

- «Apologia da Ciência» (A resolução dos problemas metafísicos) — Oração de sapiência pronunciada na abertura solene das aulas na Universidade do Pôrto em 16 de Outubro de 1931 por Abílio Barreiro.
- «Carbon dioxide assimilation in a higher plant. (Smithsonian Miscellaneous Collection. Vol. 87 — N.º 16 — Public. 3186), por F. S. Brackett, W. H. Hoover e Earl S. Johnston.
- «Os tratados de comércio e a cláusula da nação mais favorecida» por Francisco António Corrêa.
- «Azione di alcuni alcaloidi sullo sviluppo di chlamydomonas e di Euglena» por Giuseppina Dragone-Testi.
- «Gli alcaloidi-I-Notizie storiche sugli alcaloidi-II-Introduzioni allo studio degli alcaloidi» por Giuseppina Dragone-Testi.
- «Smithsonian Physical Tables» (Smithsonian Miscellaneous Collections — Vol. 88 — Public n.º 3.171) por Frederick E. Fowle.
- «Absolute Intensities in the visible and ultra-violet spectrum of a quartz mercury arc» (Smithsonian Miscellaneous Collections — Vol. 87 — N.º 17 — Public n.º 3187) por E. D. Mcalister.
- «Ceuta e a capitania de D. Pedro de Meneses» por Baltasar Osório.
- «Química Práctica» por P. Ignacio S. J. Puig.

Revistas recebidas:

- «Agros» — N.º 1 de 1933.
- «American Journal of Science» — Vol. XXVI — N.ºs 145 a 156 — Janeiro a Dezembro de 1933.
- «Anais da Faculdade de Ciências do Pôrto» — N.º 1 — 1933.
- «Arquivos do Instituto Bacteriológico Câmara Pestana» — Tomo VII — Fasc. I.
- «Boletim da Academia de Ciências de Lisboa» — Vol. V — 1933.
- «Boletim da Escola de Regentes Agrícolas de Coimbra» — Ano 1 — N.ºs 1 e 2 de 1933.
- «Boletim da Sociedade de Geografia» — Série 51 — N.ºs 1 a 12 — Janeiro a Dezembro de 1933.
- «Bollettino Chimico Farmaceutico» — Ano LXXII — Fasc. 1 a 24 — 15 de Janeiro a 30 de Dezembro de 1933.
- «Bulletin des Travaux de la Societé de Pharmacie de Bordeaux» — Ano LXXI — Tomos 1, 3, 4 — Janeiro a Março e Julho a Dezembro de 1933.
- «Giornale di Chimica Industriale ed Applicata» — N.ºs 2 a 12 — Fevereiro a Dezembro de 1933.
- «Industrial and Engineering Chemistry» — Vol. XXV — N.ºs 1 a 9, 11 e 12.
- «Instituto de Climatologia e Hidrologia da Universidade do Pôrto» — Vol. n.º 1 — 1933.

- «Jornal da Sociedade das Ciências Médicas de Lisboa» — N.os 3 a 6 — Março a Junho de 1933.
- «Jornal da Sociedade Farmacêutica Lusitana» — N.os 1 a 11 — Janeiro a Novembro de 1933.
- «Journal (The) of de Society of Chemical Industry, Japan» — Vol. 36 — N.os 6 a 12 — Julho a Dezembro de 1933.
- «Portugal Médico» Vol. XVII — N.os 1 a 8 e 10 a 12 — Janeiro a Agosto e Outubro a Dezembro de 1933.
- «Rendiconti del Seminario della Facoltà di Scienze della R. Università di Cagliari» — Vol. III, n.os 1 a 4 — Janeiro a Dezembro de 1933.
- «Revista Agronómica» — Ano XXI — N.os 1 a 4 — 1933.
- «Revista da Associação dos Engenheiros Civis Portugueses» — Janeiro a Dezembro de 1933.
- «Revista da Faculdade de Ciências de Coimbra» — Vol. III — N.º 1 e 2 — 1933.
- «Revista de Semiótica Laboratorial» — Tomo II — Fasc. I-II — 1932-1933.
- «Trabalhos da Sociedade Portuguesa de Antropologia e Etnologia» — Vol. VI — Fasc. II. — 1933.

ACTAS DAS SESSÕES

Núcleo de Lisboa

Sessão científica ordinária de 14 de Janeiro de 1933

Presidente: Sr. Conselheiro Aquiles Machado.

Secretário: Eng. Saldanha Cardoso Pereira.

Sócios presentes: Srs. Brito e Cunha, Dr. Pereira Forjaz, Dr. Amorim Ferreira, Eng. Marques da Silva, D. Angélica Fortes, Eng. Borges de Almeida, Dr. Coelho Gonçalves.

Foi aprovada a proposta apresentada pela comissão para êsse fim nomeada, no sentido de se pedir ao Governó que faça inscrever nos orçamentos de 1933-34 e 1934-35 a verba necessária para custear as despesas para a reunião em Lisboa, do 13.º Congresso Internacional de Química Industrial.

Para a realização deste Congresso em Lisboa, foi feito convite ao nosso País, pela Direcção Geral dos Congressos Internacionais. A reunião do Congresso em Lisboa é de grande vantagem para Portugal, pois as teses são relatadas sôbre os assuntos industriais escolhidos pelo Governó Português.

Por proposta do professor sr. engenheiro Amorim Ferreira, resolveu-se pedir ao Ministério da Instrução que faça entrar o nosso País na União Internacional da Física, na qual já deram ingresso os outros Países.

Em seguida o sr. dr. Borges de Almeida fêz a sua comunicação sôbre a síntese duma bicyclo-octana-diona, expondo com admirável clareza todo o longo trabalho efectuado até chegar ao fim que tinha em vista. Obteve uma série de produtos intermediários, de que apresentou numerosas amostras.

O sr. presidente felicitou o sr. dr. Borges de Almeida, elogiando-o pela sua notável perseverança e pelo método exemplar que pôs em prática para obter tão numerosas

substâncias, algumas das quais eram desconhecidas, até chegar a conseguir a síntese da biciclo-octana-diona. Classificou de muito importante o trabalho do sr. dr. Borges de Almeida que é assistente da Faculdade de Ciências.

Antes de encerrar a sessão foram propostos e eleitos sócios os srs. drs. Francisco Joaquim Mendes e Amaro Joaquim Monteiro.

Lisboa, 11 de Fevereiro de 1933.

Sessão científica ordinária de 11 de Fevereiro de 1933

Presidente: Sr. Conselheiro Aquiles Machado.

Secretário: Eng. Saldanha Cardoso Pereira.

Sócios presentes: Professores Cirilo Soares, Charles Lepierre, Amílcar de Jesus, Coelho Gonçalves, Bernardino Saraiva, Álvaro de Ataíde, Borges de Almeida e Brito e Cunha.

Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Foi lançado na acta um voto de profundo sentimento pelo falecimento do grande matemático Gomes Teixeira, devendo esse voto ser comunicado à família do falecido e à Faculdade de Ciências do Pôrto.

Na ordem do dia o sr. professor Coelho Gonçalves fez a sua comunicação sobre as constantes criométrica e ebuliométrica e a associação molecular do dissolvente. Procurou mostrar como a consideração da associação molecular do dissolvente, no caso das soluções submetidas a ensaios criométricos ou ebuliométricos, permite dar à fórmula de Raoult um aspecto universal, independente do dissolvente que se considere. Citou, em abôno das considerações expostas, as conclusões de vários métodos apresentados no livro de W. Turner «Molecular Association».

O sr. professor Lepierre fez algumas considerações sobre este assunto. O sr. presidente elogiou o trabalho do sr. professor Coelho Gonçalves, que tem o valor de dar maior generalização às leis da crioscopia e ebulioscopia.

Seguiu-se no uso da palavra o sr. professor Amílcar de Jesus que apresentou uma comunicação sobre a ocorrência duma albite na região de Idenha-a-Nova, facto que reputa importante por essa rocha possuir uma jazida peculiar, que invalida definitivamente a teoria da dessilicatização de Alexis du Foit, aliás já contraditada pelo professor Garten, em 1928.

Lisboa, 20 de Março de 1933.

Sessão científica ordinária de 20 de Março de 1933

Presidente: Sr. Professor Aquiles Machado.

Secretário: Eng. Saldanha Cardoso Pereira.

Sócios presentes: Professor Cirilo Soares, Charles Lepierre Rebêlo da Silva, Álvaro Ataíde, Pereira Forjaz, drs. Hugo Mastbaum, Borges de Almeida, Coelho Gonçalves, D. Angélica Fortes, Marques da Silva, Leão Correia, Bernardino Saraiva e Duarte Silva.

Lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Na ordem do dia, o sr. professor Lepierre fez a sua anunciada comunicação sobre «Vinhos do Pôrto.» Tomaram parte na discussão o sr. dr. Hugo Mastbaum e os srs. professores Pereira Forjaz e Rebelo da Silva. Depois de larga discussão, assentou-se na

necessidade de fixar as bases a que devem satisfazer os genuínos vinhos do Pôrto. Para isso torna-se necessário fazer análises tão completas quanto possível, dos diversos tipos de vinhos do Pôrto, para o que devem ser aproveitados os diversos laboratórios do Estado que se acham aparelhados para os diferentes ramos de análise. Só com os resultados dessas análises poderá a Comissão Oficial dos métodos analíticos fixar as diferentes bases de apreciação.

Ficou nomeada uma comissão composta do sr. presidente, dos professores Lepierre e Pereira Forjaz e do sr. dr. Hugo Mastbaum, para redigir a representação que, nesse sentido, será urgentemente apresentada ao Governo.

Estando a hora adiantada, ficou reservada para a próxima sessão a comunicação do sr. Eng. Saldanha Cardoso Pereira.

Lisboa, 23 de Abril de 1933.

Sessão científica ordinária de 23 de Abril de 1933

Presidente: Sr. Professor Aquiles Machado.

Secretário: Eng. Saldanha Cardoso Pereira.

Sócios presentes: Srs. Drs. Pereira Forjaz, Hugo Mastbaum, Borges de Almeida, Coelho Gonçalves, Leão Correia, D. Angélica Fortes e Bernardino Saraiva.

Foi tomado conhecimento do convite da Sociedade Química da Roménia para a nossa Sociedade se fazer representar na comemoração do cinquentenário da sua fundação. Por proposta do sr. professor Pereira Forjaz, decidiu-se pedir a um sócio da nossa Sociedade que habite na Roménia que represente esta Sociedade naquela comemoração.

O sr. presidente expôs o resultado da conferência que com o sr. Ministro do Comércio, Indústria e Agricultura e com o sr. Secretário do sr. Presidente do Ministério, teve a comissão nomeada na última sessão, sobre a necessidade de se proceder a análises completas dos vinhos do Pôrto.

Também expôs o resultado da conferência que teve a mesma comissão com o sr. Ministro da Instrução e com o Secretário do sr. Presidente do Ministério, sobre a realização em Lisboa em 1934, do XIII Congresso Internacional de Química Industrial.

Por proposta dos srs. Drs. Pereira Forjaz e Hugo Mastbaum, a que se associaram os srs. dr. Borges de Almeida e eng. Cardoso Pereira, tratou-se da conveniência da reunião em Lisboa dos três Núcleos da Sociedade, a-fim-de se concertar nos meios que convém pôr em prática para aumentar o brilho da Sociedade.

Entrando-se na ordem do dia, o eng. Cardoso Pereira fez a sua comunicação «Sobre dois casos de intoxicação profissional», mostrando o cuidado que deve haver para tais intoxicações. O primeiro caso refere-se á respiração de vapores de benzina que numa casa espaçosa e bem arejada produziu uma intoxicação bem caracterizada em que o doente sofreu, uma perda de peso de 7 quilos. O segundo caso refere-se a um operário que por inadvertência meteu um pé numa vasilha com creosote. Embora estivesse calçado e tivesse tirado o pé imediatamente e o tivesse lavado bem, sofreu uma intoxicação que levou muitos dias a curar e que determinou uma perda notável de peso no indivíduo intoxicado.

Lisboa, 22 de Maio de 1933.

Sessão científica ordinária de 22 de Maio de 1933

Presidente: Sr. Conselheiro Aquiles Machado.

Secretário: Professor Cardoso Pereira.

Sócios presentes: Professores Drs. Pereira Forjaz, Charles Lepierre, Wilfrid Bastos, Álvaro de Ataíde, Hugo Mastbaum, Coelho Gonçalves, Bernardino Saraiva, Borges de Almeida, Abel de Carvalho, D. Angélica Fortes, Duarte Silva e Leão Correia.

Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

O sr. presidente deu conta das entrevistas que tem tido nos diversos ministérios sobre a realização em 1934, em Lisboa, do XIII Congresso Internacional de Química Industrial.

Assentou-se em promover o mais breve possível a reunião do Conselho Geral da Sociedade. O Sr. Dr. Hugo Mastbaum falou sobre a conveniência de se fazer em curtos dias essa reunião.

Entrando-se na ordem do dia, o sr. dr. Abel de Carvalho fez a sua anunciada comunicação «Sobre o aguamento do leite», Mostrou como esta falsificação, a mais vulgar do leite, se pode verificar pela determinação do índice de refração e indicou um método muito rápido para obter o soro do leite completamente lípido e levando apenas três minutos a sua preparação, quando o método oficial (empregando o cloreto de cálcio) leva uns quinze minutos.

E' o método de Ambuhl e Weiss, em que se emprega o cloreto mercúrico em solução no ácido clorídrico, e que pôs em prática na ocasião, método que lhe tem dado sempre excelentes resultados.

O sr. Abel de Carvalho foi muito aplaudido no final da sua exposição.

Seguiu-se o sr. professor dr. Artur Cardoso Pereira que falou sobre a história da descoberta do licôr de Fehling, mostrando que esta descoberta é francesa e feita por um químico francês e não por Fehling que só dois anos depois da publicação de Barreswill é que publicou a sua primeira memória sobre o assunto.

Referiu-se também à descoberta de Sertuerner da morfina, descoberta fundamental para a filosofia natural. O orador fez uma rápida análise que será completada no Boletim da Sociedade, da memória de Sertuerner e referiu-se em poucas palavras à vida deste eminente investigador alemão.

O sr. professor Lepierre fez várias considerações sobre o licôr de Fehling. O sr. professor Pereira Forjaz falou também sobre a história da descoberta do licôr de Fehling e sugeriu a ideia de que nos convites para as sessões se especifiquem os assuntos que vão ser tratados o que permitirá uma melhor discussão.

Lisboa, 18 de Junho de 1933.

Sessão científica ordinária de 18 de Junho de 1933

Presidente: Sr. Conselheiro Aquiles Machado.

Secretário: Eng. Saldanha Cardoso Pereira.

Sócios presentes: Drs. Hugo Mastbaum, Coelho Gonçalves, Álvaro de Ataíde, Borges de Almeida, Duarte Silva, Silva Santos. Leão Correia e D. Maria Angélica Fortes.

Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Entrando-se na ordem do dia, a Sociedade resolveu aceitar, em princípio, o convite

feito pela comissão permanente de organização dos Congressos, para que se realize em Lisboa o XIV Congresso Internacional de Química Industrial, em seguida ao IX Congresso Internacional de Química Pura e Aplicada que se efectua em Madrid em Junho de 1934. Esta resolução ficou dependente de acôrdo com os Núcleos do Pôrto e Coimbra.

Resolveu também aceitar o convite da Comissão Espanhola de organização do IX Congresso de Química Pura e Aplicada, para que a Sociedade e mais químicos portugueses, se façam representar nesse Congresso.

A pedido da Comissão espanhola, foi nomeada uma Comissão nacional para favorecer e propagar por todos os meios a concorrência dos colegas portugueses ao referido IX Congresso. Essa Comissão, por parte do; Núcleo de Lisboa, ficou composta pelo Presidente e pelos srs. professores drs. Pereira Forjaz e Charles Lepierre.

Foi resolvido convocar a reunião do Conselho Geral da Sociedade para o dia 26 às 15,5 horas.

O sr. eng. Cardoso Pereira realizou uma comunicação, relativa à pesquisa químico-toxicológica do veronal, que nas vísceras dos cadáveres dos individuos envenenados por aquele hipnótico, se conserva inalterada por muito tempo. Sôbre êste assunto fêz algumas considerações o sr. dr. Hugo Mastbaum.

Lisboa, 22 de Novembro de 1933.

Sessão científica ordinária de 22 de Novembro de 1933

Presidente: Sr. Conselheiro Aquiles Machado.

Secretário: Eng. Saldanha Cardoso Pereira.

Sócios presentes: Profs. Pereira Forjaz, Charles Lepierre, Coelho Gonçalves, Borges de Almeida, dr. Duarte Silva e Silva Santos.

Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Na ordem do dia, o sr. professor Charles Lepierre fêz uma comunicação sôbre matérias corantes nos produtos alimentares. Notou a divergência de critérios existente entre os decretos números 18:186 e 18:348 sôbre géneros alimentícios, dizendo que o primeiro, promulgado pelo Ministério do Interior, permite o uso de certos corantes artificiais na manteiga, ao passo que o segundo, proveniente do Ministério da Agricultura, só admite o emprêgo de corantes vegetais para a margarina e não revoga o primeiro, nem revela as razões higiénicas ou técnicas que determinaram a modificação adoptada. Sôbre o assunto falou o sr. dr. Silva Santos deliberando-se que a Sociedade deve mostrar aos poderes públicos a conveniência de haver uniformidade de critério e da lista dos corantes autorizados ser o mais curta possível, analogamente ao que se pratica em Itália, França, etc. Lisboa, 20 de Dezembro de 1933.

Sessão científica de 20 de Dezembro de 1933

Presidente: Sr. Conselheiro Aquiles Machado

Secretário: Álvaro de Ataíde.

Sócios presentes: Drs. Hugo Mastbaum, Borges de Almeida, Bernardino Saraiva, Duarte Silva, D. M. Angélica Fortes e D. António Pereira Forjaz.

Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Antes da ordem do dia, o sr. Presidente leu um officio do Secretário Geral do «Comité des Tables Annuelles de Constantes» pedindo a nomeação dum delegado para assistir à reunião que se realizará por ocasião do Congresso Internacional de Química em Madrid, no fim de Abril.

Leu em seguida uma carta do sr. 1.º Secretário do Núcleo, professor dr. Cardoso Pereira, em que pede a exoneração do seu cargo, por motivo de falta de saúde. O sr. Presidente recordou os altos serviços que à Sociedade tem prestado, durante muitos anos, o sr. dr. Cardoso Pereira e lastimou que a falta de saúde faça afastar do lugar que com tanto brilho tem exercido, êste considerado professor, que sempre tem trabalhado pelo engrandecimento da Sociedade. Disse que era com grande mágua que via afastar-se do seu lugar quem tantos e tão importantes serviços tem prestado. Nestas palavras foi o sr. Presidente apoiado por tôda a assembleia.

Os srs. professor Rebêlo da Silva e eng. Saldanha Cardoso Pereira justificaram a sua falta à sessão.

Procedendo-se à eleição, foram reconduzidos todos os membros que exerceram cargos no ano que findava e foi eleito 1.º Secretário o sr. professor Coelho Gonçalves.

Lisboa, 20 de Janeiro de 1934.

Núcleo do Pôrto

Sessão ordinária Administrativa de 9 de Maio de 1933

Sob a presidência do Sr. Prof. Dr. Alexandre Alberto de Sousa Pinto, secretariado pelos Srs. Profs. Drs. José Pereira Salgado e Alvaro Machado, reuniu-se no anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências o Núcleo do Pôrto desta Sociedade.

Aberta a sessão às 17 horas e meia, verificou-se, de harmonia com o disposto no artigo 13.º dos Estatutos, não haver o número legal de sócios para funcionar a assembleia. Por êste motivo o Sr. Presidente adiou a sessão definitivamente para o dia, hora e local já mencionados na convocação, isto é para o próximo dia 12 do corrente às 17 horas no anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências.

Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências, 9 de Maio de 1933.

Sessão ordinária Administrativa de 12 de Maio de 1933

(2.ª Convocação)

Pelas 17 horas e meia do dia 12 de Maio de 1933 reuniu-se em Sessão Ordinária Administrativa o Núcleo do Pôrto da Sociedade Portuguesa de Química e Física com a seguinte Ordem do Dia :

- 1.º) Apresentação do Relatório e Contas da Sociedade relativas ao ano de 1932 :
- 2.º) Eleição dos Corpos Gerentes para o ano de 1933.

Presidiu o Ex.º Sr. Prof. Dr. Alexandre Alberto de Sousa Pinto secretariado pelos Ex.ºs Srs. Prof. Dr. José Pereira Salgado e Prof. Dr. Alvaro Machado.

Lidas as actas das duas sessões anteriores foram aprovadas por unanimidade.

Lido o Relatório e apresentadas as Contas da Gerência do ano de 1932, o Sr. Presidente declara que vão ser postos à discussão.

Como ninguém se pronunciasse, o Sr. Presidente procedeu à votação, tendo o Relatório e Contas sido aprovados por unanimidade.

Passa-se em seguida à eleição dos Corpos Gerentes para o ano de 1933, sendo eiteos os seguintes consócios:

Presidente da Direcção, Prof. Dr. Alberto de Aguiar; Vice-Presidentes, Prof. Dr. Álvaro Machado e Prof. Dr. Abílio Augusto da Silva Barreiro; 1.º Secretário, Prof.-aux. Dr. António de Mendonça Monteiro; 2.º Secretário-Licenciado, Alberto Carlos de Brito; Vogais efectivos: Prof. Dr. Alexandre Alberto de Sousa Pinto, Prof. Dr. Tomás Joaquim Dias, Prof.-aux. Eng. Henrique José Serrano; Vogais substitutos: Dr. António Cardoso Fanzeres, Dr. Armando Laroze Rocha, Licenciado; Ilídio Feliz Alves.

Não havendo mais nada a tratar o Sr. Presidente encerrou a sessão.

Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências, 12 de Maio de 1933.

Em tempo se declara que nesta mesma sessão foi eleito tesoureiro o Sr. Eng. José Joaquim Ferreira da Silva.

Sessão científica ordinária de 15 de Junho de 1933

Sob a presidência do Ex.º Sr. Prof. Dr. Alberto de Aguiar, secretariado pelos Ex.ºs Srs. Prof. Dr. José Pereira Salgado e Dr. António de Mendonça Monteiro reuniu-se no anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências o Nucleo do Pôrto da Sociedade com a seguinte Ordem do Dia:

1.º) Expediente.

2.º) Comunicação do Dr. Armando Laroze: «Uma causa de êrro na determinação da ureia sanguínea pelo hipobromito de sódio.»

Aberta a sessão às 17 horas foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Entrando-se na Ordem do Dia foi dada a palavra ao Ex.º Sr. Dr. Armando Laroze que fez a sua anunciada comunicação que será publicada no próximo número do Boletim da Sociedade. Os Ex.ºs Srs. Dr. Pereira Salgado e Presidente fazem várias considerações sobre o trabalho apresentado e felicitam o Ex.º Sr. Dr. Laroze pela comunicação que acaba de fazer.

Não havendo mais nada a tratar foi encerrada a sessão pelo Sr. Presidente.

Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências, 15 de Junho de 1933.

Sessão científica ordinária de 27 de Julho de 1933

Sob a presidência do Ex.º Sr. Prof. Dr. Alberto de Aguiar secretariado pelo Ex.º Sr. Prof. Dr. Pereira Salgado e Licenciado Alberto de Brito, reuniu-se o Núcleo do Pôrto desta Sociedade com a seguinte Ordem do Dia:

Comunicação do Ex.º Sr. Prof.-aux. Dr. Elísio Milheiro «A origem do amoniaco urinário». Presentes os seguintes consócios: Profs. Tomás Dias, Abílio Barreiro, Ta veira Gonçalves, Drs. Cardoso Fanzeres, Elísio Milheiro, Bettencourt Ferreira, Elídio Alves e Álvaro de Aguiar.

Antes da Ordem do Dia o Sr. Presidente deu conta à Assembleia da reunião do Conselho Geral da Sociedade efectuada em Lisboa em que foi eleito Presidente da Sociedade o Ex.º Sr. Conselheiro Prof. Dr. Aquiles Machado e resolvido que êste Conselho se reúna alternadamente em Lisboa, Pôrto e Coimbra.

Por proposta do Ex.^{mo} Sr. Prof. Dr. Pereira Salgado foi deliberado felicitar S. Ex.^a o actual Ministro da Instrução Prof. Dr. Alexandre Alberto de Sousa Pinto, a quem foi enviado o telegrama seguinte: Núcleo do Pôrto Sociedade Portuguesa de Química e Física, hoje reunido, saúda V. Ex.^a seu alto cargo recordando sua passagem Presidência êste Núcleo. O Presidente Alberto de Aguiar. Esta saúdação, por proposta do Sr. Dr. Ilidio Alves, foi votada por aclamação.

Entrando-se na Ordem do Dia foi dada a palavra ao Sr. Dr. Elísio Milheiro, Prof. agregado da Faculdade de Medicina, que expõe a sua comunicação «A origem do amoníaco urinário». Sua Ex.^a dá conta dos seus trabalhos de investigação que serão publicados na Revista da Sociedade. Finda a exposição, o Sr. Presidente felicita e agradece ao ilustre consócio o seu tão interessante trabalho e incita-o a que continue as suas investigações. O Sr. Prof. Dr. Pereira Salgado fêz também várias considerações sôbre êste trabalho felicitando o conferente. Ainda no uso da palavra, pede a todos os sócios que enviem todos os seus trabalhos para que sejam publicados na Revista da Sociedade.

O sr. Presidente agradecendo a presença de todos, encerra em seguida a sessão. Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências, 27 de Julho de 1933.

RELATÓRIO E CONTAS DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

Referentes ao ano de 1932

Ex.^{mos} CONSÓCIOS:

A Direcção que hoje termina o seu mandato vem apresentar a V. Ex.^{as} e submeter à Vossa apreciação o relatório e contas da Gerência relativos ao ano de 1932.

A actividade da Sociedade durante o período a que se refere o presente relatório não foi das mais animadoras por razões de ordem diversa entre as quais devemos salientar como fundamental a carência de trabalhos apresentados pelos Ex.^{mos} Consócios que são, evidentemente, a fonte de vitalidade não só das sessões da Sociedade mas também do seu Orgão «A Revista de Química Pura e Aplicada», espelho fiel da actividade da «Sociedade Portuguesa de Química e Física» no campo das ciências físico-químicas sob todos os seus aspectos.

A Direcção cessante ao depor o seu mandato, calorosamente dirige a todos os Ex.^{mos} Consócios um apêlo, para que a nova Direcção encontre a colaboração dos elementos necessários para realizar a missão científica que deve desempenhar no nosso País a «Sociedade Portuguesa de Química e Física» e o seu Orgão a «Revista de Química Pura e Aplicada», a primeira e única revista portuguesa da especialidade fundada pelo grande Mestre da química

portuguesa que se chamou Ferreira da Silva com a colaboração dos devotados continuadores Professores Dr.^s Alberto de Aguiar e José Pereira Salgado.

Ao apresentarmos o presente relatório desejaríamos que traduzisse uma actividade mais pronunciada da nossa Sociedade que aquela que se verifica, porém confiamos que os diversos elementos que se encontram dispersos e trabalhando em vários departamentos das ciências físico-químicas, acordarão no sentido de prestarem o seu concurso à nossa Sociedade e à sua Revista, tornando desta forma conhecidos os trabalhos dos químicos e físicos portugueses não só dentro do País mas para além das nossas fronteiras.

A actividade da Sociedade no ano a que se refere o presente Relatório depreende-se dos dados seguintes:

Núcleo de Lisboa

Sessões científicas e administrativas: 5

versando os assuntos que constam das respectivas actas publicadas no Orgão da Sociedade.

Comunicações:

«A reacção do caramelo como matéria corante nos vinhos moscateis» pelo Ex.^{mo} Sr. Dr. Hugo Mastbaum. (Sessão de 6-6-932).

«Modificação na técnica da obtenção dos cristais de Strzyowski, para a caracterização das manchas de sangue» pelo Ex.^{mo} Sr. Prof. Dr. Cardoso Pereira. (Sessão de 13-7-932).

«Elementos químicos considerados raros e suas aplicações» pelo Ex.^{mo} Sr. Prof. Charles Lepierre. (Sessão de 10-12-932).

«Emprêgo dos indicadores de adsorção» pelo Ex.^{mo} Sr. Prof. Eng. Herculano de Carvalho. (Sessão de 10-12-932).

«Sôbre a influência do anidrido carbónico na crioscopia das soluções» pelos Ex.^{mos} Srs. Prof. Herculano de Carvalho e Eng. Pio Leite. (Sessão de 10-12-932).

«Notas sôbre a análise química das rochas eruptivas» pelo Ex.^{mo} Sr. Prof. Amilcar de Jesus. (Sessão de 10-12-932).

Núcleo do Pôrto

Sessões científicas e administrativas: 2

versando os assuntos que constam das respectivas actas publicadas no Orgão da Sociedade.

Livros recebidos

Abbot (C. G.) — *Periodicity in solar variation*. (Smithsonian Miscellaneous Collections — vol. 87 — n.º 9 — Public. n.º 3172).

Abbot (C. G.) e Aldrich (L. B.) — *An improved water-flow pyrhelimeter and the standard scale of solar radiation*. (Smithsonian Miscellaneous Collections — vol. 87 — n.º 15 — Public. n.º 3182).

Aldrich (L. B.) — *Supplementary notes on body radiation*. (Smithsonian Miscellaneous Collections — vol. 85 — n.º 11 — Public. n.º 3131).

Bond (Gladys T.) — *Periodicity in solar variation*. (Smithsonian Miscellaneous Collections — vol. 87 — n.º 9 — Public. n.º 3172).

Brackett (F. S.) e Johnston (Earl S.) — *The functions of radiation in the physiology of plants*. I General methods and apparatus (Smithsonian Miscellaneous Collections — vol. 87 — n.º 13 — Public. n.º 3179).

Brackett (F. S.) — *Graphic Correlation of radiation and biological data*. (Smithsonian Miscellaneous Collections — vol. 87 — n.º 8 — Public. n.º 3170)

Brackett (F. S.) e Mcalister (E. D.) — *A spectrophotometric development for biological and photochemical investigations*. (Smithsonian Miscellaneous Collections — vol. 87 — n.º 12 — Public. n.º 3176).

Dunham, Jr. (Theodore) — *Stellar Laboratories*. (Smithsonian Institution — Public. n.º 3148).

Johnston (Earl S.) — *Growing Plants Without Soil*. (Smithsonian Institution — Public. n.º 3156).

Johnston (S. J.) — *The functions of radiation in the physiology of plants*. II — *Some effects of near infra-red radiation on plants*. (Smithsonian Miscellaneous Collections — vol. 87 — n.º 14 — Public. n.º 3180).

Moulton (Forest R.) — *Albert Abraham Michelson*. (Smithsonian Institution — Public. n.º 3168).

Russel (Henry Norris) — *The composition of the sun*. (Smithsonian Institution — Public. n.º 3144).

Revistas de permuta

American Journal of Science.
Anais da Faculdade de Ciências do Pôrto.
Arquivos do Instituto Bacteriológico Câmara Pestana.
Boletim da Academia de Ciências de Lisboa.
Boletim da Sociedade de Geografia.
Bollettino Chimico Farmaceutico.
Bulletin des Travaux de la Societé de Pharmacie de Bordeaux.
Giornale di Chimica Industriale ed Applicata.
Industrial and Engineering Chemistry.
Jornal (The) of the Society of Chemical Industry, Japan.
Jornal da Sociedade Farmacêutica Lusitana.
Portugal Médico.
Revista Agronómica.
Revista da Associação dos Engenheiros Civis Portugueses.
Revista da Faculdade de Ciências de Coimbra.
Trabalhos da Sociedade Portuguesa de Antropologia e Etnologia.

Com o fim de todos os Ex.^{mos} Consócios terem conhecimento dos livros e revistas existentes na Biblioteca da Sociedade será publicado na «Revista de Química Pura e Aplicada» juntamente com o presente relatório o catálogo das publicações recebidas.

A. DIRECÇÃO.

Sociedade Portuguesa de Química e Física, 31 de Dezembro de 1932.

MAPA DO MOVIMENTO DE RECEITAS

1932		RECEITAS	
Janeiro	1	Saldo de 1931	892\$81
Fevereiro	27	Recebido da livraria Simões Lopes	16\$00
»	»	» » J. M. Ribeiro de Carvalho.	20\$00
Abril	7	» » cobrança do Pôrto	468\$00
»	»	» » » de Lisboa	771\$80
Maio	5	» » » » Coimbra	72\$00
»	»	» » » do Pôrto	846\$00
»	18	» de subsídios do Estado (Julho a Dezembro de 1931).	1.800\$00
Agosto	22	Recebido da cobrança de Lisboa	855\$00
Setembro	13	» » » do Pôrto	108\$00
»	24	» » livraria clássica Editora.	40\$00
Dezembro	29	<i>Recebido de subsídios do Estado:</i>	
		Fevereiro a Março de 1931	600\$00
		2.º Semestre de 1932	1.800\$00
		4 meses do 1.º semestre de 1932/1933	1.080\$00
		Sôma — Esc.	9.369\$61

Sociedade Portuguesa de Química e Física, 31 de Dezembro de 1932.

E DESPEZAS NO ANO DE 1932

1932		DESPEZAS	
Janeiro	7	Pago ao cobrador, s/ percentagem.	46\$80
Maio	5	» à tipografia fact. Dez.º (Saldo)	120\$00
»	»	» ao cobrador, s/ percentagem.	84\$60
»	»	» à tipografia fact. de Dezembro	1.060\$00
Agosto	22	» de despesas de cobrança em Lisboa	167\$40
»	»	» por serviço de tipografia (Lisboa)	25\$00
»	»	» de estampilhas.	21\$00
»	»	» de transferência da cobrança de Lisboa.	2\$10
Dezembro	31	» ao empregado s/ ordenados	360\$00
»	»	» de despesas diversas	67\$51
		Saldo para 1933	7.415\$20
		Soma — Esc.	9.369\$61

O 1.º Secretário,
Alvaro R. Machado

O Tesoureiro,
José Joaquim Ferreira da Silva

CATÁLOGO DOS LIVROS E REVISTAS
EXISTENTES NA BIBLIOTECA DA SOCIEDADE
EM 31 DE DEZEMBRO DE 1933

Livros

- 21 — *Abbot (C. G.)* — Periodicity in solar Variation. («Smithsonian Miscellaneous Collections», Vol. 87, n.º 9 — Public. n.º 3172) Washington, 1932.
- 21 — *Abbot (C. G.)* — An improved water-flow pyrheliometer and the standard scale of solar radiation. («Smithsonian Miscellaneous Collections», Vol. 87, n.º 10 — Publicação n.º 3182) Washington, 1932.
- 21 — *Aldrich (L. B.)* — Supplementary notes on body radiation. («Smithsonian Miscellaneous Collections», Vol. 85, n.º 11 — Public. 3131) Washington, 1932.
- 21 — *Aldrich (L. B.)* — An improved-water pyrheliometer and the standard scale of solar radiation («Smithsonian Miscellaneous Collections», Vol. 87, n.º 15 — Publicação n.º 3182) Washington, 1932.
- 19 — *Artom (Cesare)* — L'origine e l'evoluzione della partenogenesi attraverso i differenti biotipi di una specie collettiva (artemia salina L.) con speciale riferimento al biotipo diploide partenogenetico di Sète. (Sep. de «Mem. Real Accad. de Ital.») 1931.
- 20 — *Babcock (H. D.)* — Beyond the red in the spectrum. («Smithsonian Institution». Publicação n.º 3078) Washington, 1931.
- 14 — *Barreiro (Abílio)* — Apologia da Ciência — A resolução dos problemas metafísicos. (Oração de sapiência pronunciada na abertura solene das aulas na Universidade do Pôrto, em 16 de Outubro de 1931) Pôrto, 1933.
- 21 — *Bond (Gladys T.)* — Periodicity in Solar Variation. («Smithsonian Miscellaneous Collections», Vol. 87, n.º 9 — Publicação 3172) Washington, 1932.
- 19 — *Bonino (G. B.)* — Studi sull effetto Raman nei Terpeni. Ricerche su alcuni idrocarburi. («Separata de Memorie della Reale Accademia d'Italia» — Classe di Scienze Fisiche Matematiche e Naturali) 1931.

- 21 — *Brackett (F. S.)* — The functions of radiation in the physiology of plants—1—General methods and apparatus. («Smithsonian Miscellaneous Collections», Vol. 87, n.º 13 — Public. n.º 3179) Washington, 1932.
- 20 — *Brackett (F. S.)* — New researches on the effect of light waves on the growth of plants. («Smithsonian Institution» Publicação n.º 3084) Washington, 1931.
- 21 — *Brackett (F. S.)* — Graphic correlation of radiation and biological data. («Smithsonian Miscellaneous Collections», Vol. 87, n.º 8 — Public. 3170) Washington, 1932.
- 21 — *Brackett (F. S.)* — Carbon dioxide assimilation in a higher plant. («Smithsonian Miscellaneous Collection», Vol. 87, n.º 16, — Publicação n.º 3186) Washington, 1933.
- 20 — *Brackett (F. S.)* — Infra-red absorption bands of hydrogen cyanide in gas and liquid. («Smithsonian Miscellaneous Collections», Vol. 85, n.º 5 — Publicação n.º 3123) Washington, 1931.
- 21 — *Brackett (F. S.)* — A spectrophotometric development for biological and photochemical investigations. («Smithsonian Miscellaneous Collections», Vol. 87, n.º 12 — Public. n.º 3176) Washington, 1932.
- 19 — *Cella (P.)* — Studi sull effetto Raman nei terpeni. Ricerche su alcuni idrocarburi. (Separata de «Memorie della Reale Accademia d'Italia», Classe di Scienze Fisiche Matematiche e Naturali) 1931.
- 15 — *Corrêa (Francisco António)* — Os tratados de comércio e a cláusula da nação mais favorecida. (Academia das Ciências de Lisboa) — 1933.
- 10 — *Costa (Mendes da)* — Lições de topografia mineira. (Professadas no «Instituto Industrial e Comercial do Pôrto») 1930.
- 23 — *Duarte (Cândido)* — Sur les teneurs en eau et en caféine des cafès des îles de S. Thomé et du Prince. (Separata dos «Anais do Instituto Superior de Agronomia», Vol. IV) Lisboa, 1930.
- 21 — *Dunham, Jr (Theodore)* — Stellar Laboratories. («Smithsonian Institution», Publicação n.º 3148) Washington, 1932.
- 1 — *Ferreira (J. Bettencourt)* — Raios Violetas e Ultravioletas. — Lisboa.
- 12 — *Fowle (Frederick E.)* — Smithsonian Physical Tables. («Smith-

- sonian *Miscellaneous Collections*», Vol. 88, Publicação n.º 3171) Washington, 1933.
- 7 — *França (Carlos)* — Subsídios para a história de algumas plantas cultivadas. (Colecção Natural) Pôrto, 1928.
- 23 — *Geraldes (C. de Mello)* — Contribution à l'étude des fruits des variétés de Palmiers à huile et de leurs huiles. (Separata dos «Anais do Instituto Superior de Agronomia», Vol. III) Lisboa, 1929.
- 24 — *Geraldes (C. de Mello)* — Les principaux produits végétaux des Colonies Portugaises. (Separata de «Les Colonies Portugaises» — Publicação do Commissariado geral de Portugal na Exposição colonial de Paris — 1931) Lisboa, 1931.
- 19 — *Grottanelli (F.)* — La determinazione della stabilita delle polveri infumi. (Separata de «Memorie della Reale Accademia d'Italia» — Classe di Scienze Fisiche Matematiche e Naturali). 1931.
- 3 — *Holleman (Dr. A. F.)* — Tratado de Química Orgânica para las Universidades y Escuelas Técnicas Superiores. (Tradução do alemão para espanhol por D. José Biaggi). Barcelona, 1920.
- 9 — *Holleman (Dr. A. F.)* — Tratado de Química orgânica para las Universidades y Escuelas Técnicas Superiores. (Tradução do alemão para espanhol pelo Dr. D. A. Garcia Banus) Barcelona, 1930.
- 21 — *Hoover (W. H.)* — Carbon dioxide assimilation in a higher plant. («*Smithsonian Miscellaneous Collections*», Vol. 87, n.º 16, Publicação n.º 3186) Washington, 1933.
- 20 — *John (Charles E. St.)* — Growth in our knowledge of the Sun. («*Smithsonian Institution*», Publicação n.º 3079) Washington, 1931.
- 21 — *Johnston (Earl S.)* — The functions of radiation in the physiology of plants — I — General methods and apparatus. («*Smithsonian Miscellaneous Collections*», Vol. 87, n.º 13, Publicação n.º 3179) Washington, 1932.
- 21 — *Johnston (Earl S.)* — Growing plants without soil. («*Smithsonian Institution*», Publicação n.º 3156) Washington, 1932.
- 21 — *Johnston (Earl S.)* — Carbon dioxide assimilation in a higher plant. («*Smithsonian Miscellaneous Collection*», Vol. 87, n.º 16, Publicação n.º 3186) Washington, 1933.

- 20 — *Johnston (Earl. S.)* — New researches on the effect of light waves on the growth of plants. («Smithsonian Institution», Publicação n.º 3084) Washington, 1931.
- 21 — *Johnston (S. J.)* — The functions of radiation in the physiology of plants. — II — Some effects of near infra-red radiation on plants. («Smithsonian Miscellaneous Collections», Vol. 87, n.º 14, Publicação n.º 3180) Washington, 1932.
- 20 — *Liddel (Urner)* — Infra red absorption bands of hydrogen cyanide in gas and liquid. («Smithsonian Miscellaneous Collections», Vol. 85, n.º 5, Publicação n.º 3123). Washington, 1931.
- 5 — *Lima (J. A. Pires de)* — As anomalias dos membros nos portugueses. (Colecção Natura) Pôrto, 1927.
- 2 — *Machado (Álvaro R.)* — Liberdade e motilidade dos iões. Condutibilidade dos electrólitos. (Dissertação de concurso para assistente de Física da Faculdade de Ciências da Universidade do Pôrto) Pôrto, 1913.
- 6 — *Machado (Álvaro R.)* — Lições elementares de física experimental para as escolas preparatórias industriais e comerciais. — 3 vol.
- 8 — *Machado (Álvaro R.)* — Elementos de Física geral. — Para uso do Curso complementar de Ciências do Liceu — 6.ª classe. — Pôrto, 1929.
- 4 — *Machado (Álvaro R.)* — A Física do Curso F. Q. N. preparatório para medicina. Programa seguido na «Faculdade de Ciências da Universidade do Pôrto», 1925. Pôrto, 1925.
- 19 — *Malquori (Giovanni)* — La formazione dell'acetone per scissione catalitica dell'acido acetico. (Separata de «Memorie della Reale Accademia d'Italia» — Classe di Scienze Fisiche Matematiche e Naturali).
- 19 — *Marotta (Giuseppe)* — Influenza del glicosio sulla produzione ed azione degli anticorpi emolitici. (Separata de «Memorie della Reale Accademia d'Italia» — Classe di Scienze Fisiche Matematiche e Naturali) 1931.
- 19 — *Maxzucchelli (Arrigo)* — La electrolisi degli ossalati di cromo. (Separata de «Memorie della Reale Accademia d'Italia» Classe di Scienze Fisiche Matematiche e Naturali) 1931.
- 21 — *Mealister (E. D.)* — A spectrophotometric development for

- biological and photo chemical investigations. («Smithsonian Miscellaneous Collections», Vol. 87, n.º 12) Publicação n.º 3186). Washington, 1932.
- 21 — *Mcalister (E. D.)* — Absolute intensities in the visible and ultra-violet spectrum of a quartz mercury arc. («Smithsonian Miscellaneous Collections», Vol. 87, n.º 17, Publicação n.º 3187). Washington, 1933.
- 21 — *Moulton (Forest R.)* — Albert Abraham Michelson. («Smithsonian Institution», Publicação n.º 3168). Washington, 1932.
- A — *Nasini (Raffaello)* — I soffioni e i lagoni della Toscana e la industria Boracifera, 1930.
- 19 — *Natta (G.)* — Dimensione degli atomi e degli ioni monovalenti nei reticoli dei cristalli. (Separata de «Memorie della Reale Accademia d'Italia» Classe de Scienze Fisiche Matematiche e Naturali) — 1931.
- C — *Osório (Baltasar)* — Ceuta e a Capitania de D. Pedro de Meneses — Edição da «Academia de Ciências de Lisboa», 1933.
- 19 — *Piccardi (Giorgio)* — Sopra alcune reazioni semplici decorrenti ad alta temperatura e sopra la composizione chimica delle atmosfere di alcuni corpi celesti. (Separata de «Memorie della Reale Accademia d'Italia» — Classe de Scienze Fisiche Matematiche e naturali) — 1931.
- 20 — *Pitcairn (Harold F.)* — The autogiro; its characteristics and accomplishments. («Semithsonian Institution», Publicação n.º 3085) Washington, 1931.
- 16 — *Puig (P. Ignacio, S. J.)* — Química Práctica. — Barcelona, 1933.
- 19 — *Roberti (G.)* — Esperienze di desolforazione di benzine ed olii mediante idrogenazione. (Memorias da «Reale Accademia d'Italia») — Roma, 1930.
- 21 — *Russel (Henry Norris)* — The composition of the Sun. («Smithsonian Institution», Publicação n.º 3144) Washington, 1932.
- D — *Salle (Antoine de la)* — Consolações dirigidas a Catharina de Neufville, Senhora de Fresne. (Edição da «Academia das Ciências de Lisboa»).
- 11 — *Sanchez (Manuel. Riquelme)* — Tintura de Fibras Textiles

- (Tomo III da Química aplicada a la industria textil) — Barcelona, 1931.
- 6 — *Silva (E. F. dos Santos)* — Lições elementares de Física Experimental para as escolas preparatórias industriais e comerciais. — 3 vol.
- 23 — *Silveira (José Cunha da)* — Mémoire sur la culture et technologie de la canne à sucre dans l'île de Madère. (Separata dos «Anais do Instituto Superior de Agronomia», Vol. IV) Lisboa, 1930.
- 13 — *Sousa (Arnaldo Jesus Madureira)* — Resolução algébrica das equações. — Pôrto, 1932.
- 20 — *Sturmer (J. W.)* — The Modern Sun Cult. («Smithsonian Institution», Publicação n.º 3080) Washington, 1931.

(*) Os números que precedem os nomes dos autores indicam a ordem de colocação na biblioteca.

Revistas (*)

- «Agros» — Anos 1921, 1923, 1926, 1928, 1929, 1930, 1931.
- «American Journal of Science» — Anos 1919 a 1933.
- «Anais da Faculdade de Ciências do Pôrto» — Anos 1927 a 1933.
- «Anales de la Real Sociedad Espanola de Física y Química — Anos 1925a 1929.
- «Anales de la Oficina Química de la Provincia» — Anos 1927-1928.
- «Annales de Chimie Analytique et de Chimie Appliquée» — Anos 1915, 1918, 1919, 1924, 1927, 1928, 1929, 1930.
- «Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie» — Ano 1924.
- «Arquivos do Instituto Bacteriológico Câmara Pestana» — Anos 1928, 1930, 1932, 1933.
- «Boletim da Academia de Ciências de Lisboa» — Anos 1929, 1930, 1931, 1932, 1933.
- «Boletim da Escola de regentes agrícolas de Coimbra» — Ano 1933.
- «Boletim do Instituto Brasileiro de Sciencias» — Ano 1926.
- «Boletim da Sociedade de Chimica de S. Paulo» — Ano 1928.

(*) Algumas das colecções das revistas mencionadas estão incompletas.

- «Bolletín Internacional de l'Academia Polonaise des Sciences et des Lettres» — Ano 1931.
- «Bulletin (The) of Basic Science Research» — Ano 1931.
- «Boletim da Sociedade de Geografia» — Anos 1928 a 1933.
- «Boletim del Instituto de Radioactividad» — Anos 1925 a 1928.
- «Bollettino Chimico Farmaceutico» — Anos 1929 a 1933.
- «Bulletin de la Société Chimique de France» — Anos 1924, 1927 a 1931.
- «Bulletin de la Société Portugaise des Sciences Naturelles» — Tomos X e XI.
- «Bulletin des Travaux de la Societé de Pharmacie de Bordeaux» — Anos 1928 a 1933.
- «Buletinul Societatii de Chimie din România» — Ano 1933.
- «Chimie & Industrie» — Anos 1921 a 1930.
- «Collection des travaux Chimiques de Tchecoslovaquie» — Ano 1929.
- «Giornale di Chimica Industriale ed Applicata» — Anos 1932 e 1933.
- «Industrial and Engineering Chemistry» — Anos 1924 a 1933.
- «Industrial and Engineering Chemistry» (News Edition)—Ano 1925 e 1928 a 1933.
- «Industrial and Engineering Chemistry» (Analytical Edition)—Ano 1929.
- «Instituto de Climatologia e Hidrologia da Universidade do Pôrto» — Ano 1933.
- «Investigacion y Progreso» — Ano 1928 a 1931.
- «Jornal da Sociedade das Ciências Médicas de Lisboa» — Anos 1926, 1927 e 1933.
- «Journal (The) of the Society of Chemical Industry, Japan» — Anos 1928 a 1933.
- «Jornal de Sciencias Matematicas, Fisicas e Naturais» — Anos 1924 a 1927.
- «Jornal da Sociedade Farmacêutica Lusitana» — Anos 1927 a 1933.
- «Memoirs of the Faculty of Science & Engineering, Waseda University». Toquio, Japan — Anos 1927-1930.
- «Portugal Médico» — Anos 1922 a 1933.
- «Rendiconti del Seminario della Facolta di Cienze della R. Università di Cagliari» — Anos 1931, 1932, 1933.
- «Revista Agronómica» — Anos 1924 a 1933.

- «Revista da Associação dos Engenheiros Civis Portugueses» — Anos 1927-1933.
- «Revista da Faculdade de Ciências de Coimbra» — Anos 1932-1933.
- «Revista Brasileira de Química» — Anos 1930 a 1932.
- «Revista das Obras Públicas e Minas» — Anos 1924 a 1926.
- «Revista de Semiótica Laboratorial» — Anos 1916 a 1933.
- «Revue Internationale de Renseignements Agricoles» — Anos 1927-1928.
- «Trabalhos da Sociedade Portuguesa de Antropologia e Etnologia» — Anos 1929 a 1933.