



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



IX Anno - n.º 10

1913

REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA

Editor
A. Cardoso Pereira

Administrador
Dr. HUGO MASTBAUM

Composto e impresso
na Imprensa Libanio da Silva

COMMUNICAÇÕES

Os colloides

**Extracto d'uma lição de concurso
para 2.º assistente
da Escola Superior de Pharmacia da Universidade do Porto**

POR

JOÃO JULIO FRANCHINI

O estudo da chimica colloidal tem dia a dia tomado extraordinario desenvolvimento e interessado no seu estudo, chimicos, physicos, medicos e physiologistas distinctos. Ella é, com effeito, um dos capitulos mais interessantes da chimica geral e em especial da chimica biologica, prestando um extraordinario concurso á explicação da maior parte dos phenomenos que se passam nos sêres vivos.

Quem primeiro fixou a attenção sobre determinadas propriedades que apresentam as soluções de certas substancias e as suas differenças com as verdadeiras dissoluções, foi FRANCISCO SELMI. A GRAHAM cabe, porém, a honra de ter sido o primeiro que aprofundou o estudo sobre estas differenças e deixou antever um estado novo da materia. Este sabio, no decorrer do seu estudo sobre a diffusão das substancias dissolvidas, notou que as substancias que se diffundiam facilmente na agua pura ou que atravessavam rapidamente as membranas animaes, eram precisamente as que crystalisavam com facilidade das suas soluções; e que, pelo contrario as substancias amorphas tinham uma certa difficuldade em se separarem do seu dissolvente e não apresen-

tavam os phenomenos de diffusão e de dialise. Por exemplo: se sobre uma dissolução de albumina e chloreto de sodio se lançar cautelosamente uma columna d'agua pura, notaremos que o chloreto de sodio se diffunde facilmente na agua, enquanto que a albumina fica como que retida na camada inferior. Esta mesma solução, sendo lançada n'um dialisador, notaremos ainda, que o chloreto de sodio atravessa facilmente a membrana e que a albumina é retida. O chloreto de sodio *crystallisa* facilmente das suas soluções o que não succede com a albumina.

Estas differenças notadas sobre um grande numero de substancias, levaram GRAHAM a crear duas classes de corpos cujas differenças se baseiam sobre o que temos exposto, chamando *crystalloides* aos corpos que se diffundem, dialisam e *crystallizam* com facilidade das suas soluções e *colloides* aos corpos de propriedades oppostas.

Não é somente a agua que é capaz de dar soluções *colloidaes*, mas muitas outras substancias como o alcool, a glycerina, o benzol, etc., no-las dão egualmente; d'uma maneira geral, chamam-se ás soluções *colloidaes sol*, e em particular *hydrosol*, *glycerosol*, *benzosol*, etc., segundo o dissolvente é a agua, a glycerina, o benzol, etc.

As soluções *colloidaes* são compostas, pelo menos, de duas partes perfeitamente distinctas e separadas uma da outra; uma parte é liquida, a outra solida ou liquida, que se encontra disseminada, dispersa, no seio da primeira. Estas duas substancias constituem o que se chama as duas *phases* d'um *sol*. A primeira será a *phase dispersante*, a segunda a *phase dispersa*. A penetração reciproca d'estas duas *phases* é de tal forma intima que um *sol* parece-nos á primeira vista homogeneo; veremos que o não é.

A finura de divisão da *phase dispersa*, pode naturalmente ser muito differente e exprime-se indicando o *grau de dispersão*, ou *grau colloidal*.

I — Estado colloidal

Os *colloides* não têm limites fixos, e uma serie de propriedades os ligam, quer ás soluções verdadeiras, quer ás emulsões ou suspensões.

Com effeito, se nós considerarmos as differentes substancias que se podem lançar num liquido, essas substancias podem encontrar-se no seio desse liquido em todos os estados de tamanho ; desde grosseiras agglomerações de muito numerosas moléculas, visiveis a olho nú, até ao estado de simples moléculas e mesmo até ao estado d'iontes.

OSTWALD, considerando que as suspensões, as soluções colloidaes e as soluções verdadeiras, não eram, na realidade, senão divisões da mesma substancia em differentes graus de dispersão, designou estas tres especies de systemas sob o nome geral de *dispersoides*.

Como OSTWALD, distinguiremos :

1.º — Dispersões propriamente ditas, que comprehendem as suspensões e as emulsões.

2.º — Soluções colloidaes.

3.º — Dispersoides moleculares.

4.º — Dispersoides ionticos, admittindo a existencia d'iontes livres.

O 3.º e 4.º correspondem approximadamente ás soluções crystalloides.

Entre estes dois casos extremos, o d'uma substancia que se pode encontrar no estado de suspensão grosseira e no estado de dispersão molecular ou iontica, existem na natureza todos os intermediarios.

Considera-se, porém, que todos os corpos que se encontram n'um solvente no estado de moléculas ou no estado d'iontes, constituem as *soluções verdadeiras* ; e que todos os que formam grossos fragmentos visiveis a olho nú ou ao microscopio, isto é, maiores que $1 \mu^1$, constituem as suspensões ou emulsões.

Resta, entre estes limites, uma zona na qual os corpos constituem no liquido fragmentos menores que 1μ . Estes fragmentos não são visiveis ao microscopio, mas os maiores d'entre elles, os comprehendidos entre 40μ e $\frac{1}{2} \mu$ são visiveis ao ultra-micros-

¹ $\mu = 0\text{mm},001$.

copio ; chamam-se particulas ultra-microscopicas e diz-se que se encontram no *estado colloidal*.

Compreende-se assim facilmente que deve haver um grande numero de corpos que se podem encontrar no estado colloidal e podendo ter com o solvente uma serie de relações diferentes. Assim :

— Ha corpos cujas particulas microscopicas são muito pouco soluveis no liquido e se não deixam penetrar por elle ; é o caso de todas as emulsões ultra-microscopicas de corpos insolueis e em particular as emulsões de metaes.

— Ha-os que são parcialmente soluveis no solvente, dando uma solução verdadeira e uma solução colloidal ; estão n'este caso os saes pouco soluveis, as materias corantes.

— Ha-os ainda que se não dissolvem, mas que se embebem ; como as pastas, os colloides no sentido de GRAHAM, albumina, gelatina, gomma, amido, etc.

II — Ultramicroscopio

A presença das pequenissimas particulas solidas existentes no seio d'um liquido ou d'um gaz são postas em evidencia fazendo atravessar um raio luminoso atravez d'esse liquido ou d'esse gaz.

Sabe-se, conforme a experiencia de TYNDALL, que se n'uma camara escura fizermos penetrar um feixe de luz atravez d'um pequeno orificio, as poeiras em suspensão n'essa camara, diffundindo a luz, tornam-se perfeitamente visiveis para um espectador collocado lateralmente. Foi utilizando esta propriedade, que SIEDENTOPF, COTTON e MOUTON crearam o ultramicroscopio, isto é, um aparelho cujo poder resolvente fôsse além de $\frac{1}{2} \mu$, resolução maxima a que chegava o microscopio.

O aperfeiçoamento mais importante para a visibilidade das particulas ao ultramicroscopio é devido a SIEDENTOPF. Consiste, sobretudo, na introdução da fenda bilateral e no emprego das objectivas microscopicas para a observação. Foi igualmente SIEDENTOPF que formulou a theoria da visibilidade das particulas ultramicroscopicas e que calculou o seu limite provavel.

A razão porque os methodos ordinarios de microscopia nos não permitem deixar ver as particulas isoladas das soluções col-

loidaes, é actualmente evidente. De facto, estes exames fazem-se quasi sempre á luz directa, e o olho do observador offuscado pela claridade, não pode distinguir as minimas differenças de brilho que resulta do desvio da luz pelas pequenas particulas e isto pela mesma razão porque de dia se não podem distinguir, por exemplo, as estrellas. Para tornar visiveis as pequenas particulas, é necessario empregar uma illuminação tão intensa quanto possível, mas de maneira que nenhum raio de luz entre directamente no olho do observador. Não pretendemos dar aqui uma descripção detalhada do ultramicroscopio, mas simplesmente indicar o principio e definir algumas expressões especiaes.

Segundo as particulas ultramicroscopicas se podem tornar visiveis ou não, assim se chamam *submicroscopicas* ou *amicroscopicas*. O campo microscopico d'uma solução colloidal, examinada ao ultramicroscopio, apresenta-se da seguinte maneira: a distancia entre as particulas é, de ordinario, inferior a $\frac{1}{4} \mu$; n'este caso o campo microscopico é mais ou menos claro e homogeneo; a luz é polarizada. Muitas vezes notam-se algumas particulas maiores, que são brilhantes e tiram a uniformidade á imagem microscopica. Para melhor se examinar uma solução colloidal deve diluir-se a 0,001 % ou ainda mais, porque assim as distancias entre as particulas tornam-se sufficientes para que o ultramicroscopio possa resolve-las.

O ultramicroscopio de SIEDENTOPF e ZSIGMONDY compõe-se :

- 1.º D'uma lampada d'arco, cujos carvões são cuidadosamente centrados.
- 2.º D'uma objectiva microscopica que dá no seu foco, uma imagem muito reduzida d'este. E' precisamente n'este foco que se colloca uma fenda bem regulada.
- 3.º D'uma segunda objectiva que reduz a imagem da fenda a proporções determinadas.

Esta imagem cae sobre o eixo d'um pequeno microscopio de projecção e o feixe luminoso, reduzido por si mesmo, vem illuminar a preparação que se quer examinar.

Este systema é ainda hoje o que possui maior poder resolvente. Contudo o dispositivo de COTTON e MOUTON, muito menos complicado, offerece-nos tambem magnificas observações.

Estes auctores collocam a solução a examinar, sobre um prisma de reflexão total. A preparação é coberta com uma lamina; o feixe luminoso incidindo sobre uma das faces do prisma, é reflectido não entrando no olho do observador; somente a preparação é assim illumorada.

As fontes luminosas podem ser de diferente natureza e segundo o seu brilho classificam-se pela seguinte ordem: sol, lampada d'arco, lampada de NERNST, bico AUER, acetyleno e petroleo.

Praticamente a iluminação pelo bico AUER, chega para se examinar ao ultramicroscopio as soluções colloidaes.

Observando com este aparelho uma solução colloidal e uma solução verdadeira, nós notamos que enquanto a segunda se nos apresenta como homogenea, á parte algumas impurezas (poeiras), na solução colloidal nós vemos destacar-se sobre um fundo negro uma multidão de pontos brilhantes que segundo a comparação classica e muito exacta se nos assemelha a um ceu negro constellado de estrellas. Estes pontos brilhantes são as particulas colloidaes em suspensão no liquido. Estes granulos apparecem-nos como pontos desegualmente luminosos e diversamente corados. Uns parecem-nos verdes, outros amarellos, outros vermelhos, sem que até hoje se tenha podido explicar d'um modo satisfatorio a que são devidas estas diferenças de coloração.

Movimento browniano

As particulas da phase dispersa apresentam no liquido dispersante um movimento vibratorio continuo. Estes movimentos foram notados pela primeira vez pelo botanico inglez ROBERT BROWN, que mostrou que as particulas microscopicas das cellulas vegetaes, eram animadas de movimentos muito rapidos a que se deu o nome de *brownianos*. Este movimento oscillatorio produz-se d'ordinario em volta d'uma posição media; raramente segue uma linha recta. As particulas mais pequenas apresentam sobretudo movimentos em zig-zag. Cada partícula move-se sem parecer ser influenciada pelas particulas visinhas.

GOUY mostrou que estes movimentos eram independentes da natureza dos corpos e que não deviam ser attribuidos nem a movimentos de convexão, nem a pressões hydrostaticas, nem a trepidações do solo, nem á energia calorica interna. Emittiu a hypothese, aliás muito criteriosa, de que o movimento das particulas era devido aos choques das moleculas do solvente, tornadas extremamente moveis segundo a theoria cinetica dos fluidos. Esta hypothese foi apoiada com entusiasmo por JEAN PERRIN.

As particulas cujo diametro ultrapassa 3 a 5μ não apresentam este movimento. A viscosidade da phase dispersante e a densidade da phase dispersa tem influencia sobre o movimento browniano.

Estes movimentos brownianos podem observar-se n'uma mesma solução colloidal, durante annos.

Medida do tamanho dos granulos

O aspecto unico dos granulos colloidaes não nos dá nenhuma indicação sobre a sua grandeza real; é absolutamente necessario para se poder fazer uma ideia nitida, recorrer a um processo indirecto, e que consiste em conhecer tão exactamente quanto possivel o peso secco da substancia contida em suspensão n'um certo volume da solução e saber o numero de granulos contidos n'este volume; do peso e da numeração deduzir-se-ha o tamanho dos granulos, admittindo que tem a forma espherica.

Para se fazer a numeração recorre-se a uma pipeta de dupla janella de quartzo ZEISS. Esta pipeta tem a capacidade de 440μ cubicos e pode dipôr-se sobre a platina do microscopio com o dispositivo do ultramicroscopio. Pode-se assim contar o numero de granulos contidos nos 440μ cubicos e procurar a diluição a fazer para que estes 440μ cubicos não contenham mais de 2 a 4 granulos.

SIEDENTOPF e SZIGMONDY contaram 15 milhões de granulos n'um millimetro cubico d'uma solução de prata colloidal preparada pelo methodo de BREDIG e contendo $0,04^{gr}$ de prata por litro. Operando com o ouro colloidal na proporção de $0^{gr},05$ por litro encontrou 1 billião de granulos por millimetro cubico.

O tamanho d'estes granulos é de $15\mu\mu$.

O methodo de diluição empregado por MUCK, SIEBER e ROEMER dá, para as soluções colloidaes de substancias organicas, os seguintes resultados.

Para ter 2 a 4 granulos n'um mesmo campo ocular, é necessario diluir :

Uma solução de gelatina a 10 0/0	4.000 vezes
» » » sabão a 10 0/0	200.000 »
» » » mucina a 10 0/0	300.000 »
O leite	800.000 »

Ha, como se vê, diferenças consideraveis entre estas soluções colloidaes.

SZIGMONDY construiu uma escala partindo da molecula até á suspensão e collocou entre 1 e 3 a dextrina, as côres e o acido molybdico; 5 a albumina crystallizada e o amido soluvel; entre 5 e 80 os metaes, os sulfuretos, os oxidos colloidaes, um certo numero de côres, o glycogeneo e a albumina.

Ha, como se vê, todas as graduações entre as grandezas moleculares que correspondem a 0,14 para o hydrogeneo e as suspensões visiveis a olho nú; os mais pequenos granulos colloidaes, tendo um diametro cerca de 100 vezes maior que o da molecula, o seu volume é, por consequencia, um milhão de vezes maior.

Adsorção

Os granulos colloidaes devido ao seu enorme numero possuem uma superficie consideravel. Segundo calculos de KIRCHNER uma solução colloidal d'ouro, tendo por litro 5 centigramas d'ouro, contém 1 milhão de granulos por millimetro cubico; o diametro de cada granulo colloidal d'ouro é de $15\mu\mu$ e admittindo que a sua forma é espherica, concluimos que a superficie total dos granulos contidos n'um millimetro cubico é de 625 metros quadrados.

Assim se vê que a superficie é enorme em relação com a massa total da substancia que se encontra no estado colloidal. E' assim logico conceber-se que os colloidos devem possuir em alto grau os phenomenos que se passam sobre todas as superficies.

Estes phenomenos foram estudados por DUTROCHET sob o nome de *força epibolica* e mais recentemente sob o nome de *phenomeno d'adsorção*.

BUNSEN mostrou que, se se mergulha na agua uma lamina de vidro e depois se enxuga tão cuidadosamente quanto possivel, a superficie da lamina fica ainda recoberta d'uma pelicula d'agua da espessura de $5\mu\mu$ ($5/100.000$ de millimetro), tão fortemente adherente que, para a destacar, é necessario aquecer a lamina á temperatura de 500° . Este phenomeno é um phenomeno de adsorção e consiste em que na superficie de separação entre o

solido e o liquido existe uma camada, na qual os elementos se encontram ligados d'uma maneira particular. Este phenomeno é irreversivel e muito differente do conhecido sob o nome de absorpção.

Evidentemente, na experiencia de BUNSEN, a quantidade d'agua retida é proporcional ao tamanho da lamina. Se partirmos a lamina em muitos pequenos fragmentos, a superficie total augmentará e, consequentemente, o phenomeno d'adsorpção. Compreender-se-ha assim facilmente o grande poder d'adsorpção dos pó's finos e dos colloidés. Em volta de cada granulo forma-se uma zona, chamada *zona d'adsorpção*, na qual a concentração é muito maior. Supponhamos uma solução de acido acetico de concentração A_1 , na qual se lançou pó de carvão; em volta de cada granulo de carvão forma-se uma zona, na qual o acido acetico se encontra na concentração A_2 ; chega por vezes esta concentração em volta dos granulos a ser dez vezes maior que a dos espaços inter-granulares.

Ha corpos, raros, em que esta concentração é negativa, isto é, em que a concentração do corpo dissolvido é menor em volta dos granulos.

Augmentando a concentração da solução, a concentração da zona d'adsorpção augmenta egualmente, mas este augmento da concentração da zona não é proporcional ao augmento da concentração da solução; a temperatura modifica, quer positiva, quer negativamente a zona d'adsorpção.

Este phenomeno passa-se com todos os colloidés e dá-se entre os colloidés e *crystalloides* e os colloidés entre si; a adsorpção dos colloidés para os colloidés tem uma grande importancia, sob o ponto de vista biologico, como veremos adeante.

Propriedades electricas — Cataphoréses

Sabe-se que, quando se dissolve um electrolyto n'um solvente, elle é dissociado em iontes, é ionizado. Se se faz passar uma corrente electrica a ravez d'esta solução, ha um transporte dos iontes, sendo uns transportados para o polo positivo, são os iontes negativos, outros transportados para o polo negativo, são os iontes positivos.

Sabe-se também que, quando a água contida n'um tubo estreito é atravessada por uma corrente, esta água é transportada. Mergulhando dois electrodos na água contida em dois tubos feitos n'um mesmo bloco d'argila húmida, vê-se a água baixar n'um dos tubos, subir no outro, notando-se, ao mesmo tempo, a deslocação de pequenas partículas d'argila em sentido inverso. A água pode ser arrastada pela corrente eléctrica através de camadas d'areia, ou mesmo de membranas animais. Chama-se a este phenomeno *osmose eléctrica* ou *electro-osmose*, ou ainda *cataphoresis*.

Se n'um liquido considerarmos partículas moveis, ellas deslocar-se-hão, pela corrente eléctrica, em sentido contrario ao da água, porque, devido á electrificação de contacto, terão uma carga de nome contrario.

Este transporte de partículas no campo eléctrico, esta cataphoresis, foi estudada por QUINCKE, COHN, HELMHOLZ, que mostraram que a velocidade do transporte dos póis no campo eléctrico, era função da diferença de potencial e não da intensidade. Convém notar que a cataphoresis só se dá quando os póis estão em suspensão nos liquidos fortemente ionisantes, como a água, a nitrobenzina, os alcooes methylico, ethylico e amylico.

Ora as mais pequenas partículas visiveis ao microscopio ou ao ultramicroscopio comportam-se da mesma maneira.

Com effeito, se se faz passar uma corrente eléctrica conduzida por dois electrodos ás extremidades d'um tubo em U , contendo uma solução colloidal, o colloide é transportado d'um electrodo para outro, isto é, ha transporte dos granulos colloidaes. Este transporte observa-se facilmente, notando-se em volta d'um dos electrodos a formação d'uma zona clara, ficando n'ella a solução completamente isenta de granulos, enquanto que no outro electrodo o liquido escurece cada vez mais, augmenta a concentração em colloide.

O dispositivo de COTTON e MOUTON permite estudar este transporte ao ultramicroscopio: sobre a lamina porta objecto fixam-se duas pequenas laminas metallicas, deixando entre ellas um espaço, no qual se lança a solução colloidal. Cobrem-se o liquido e uma parte das laminas metallicas com a lamella.

As extremidades exteriores das laminas metallicas são munidas d'uns pequenos cubos que se ligam com os polos da fonte eléctrica.

Fazendo passar a corrente eléctrica, nota-se muito nitidamente o transporte dos granulos para um ou outro polo, conforme o signal eléctrico do colloide.

A velocidade d'este movimento para uma corrente de 1 volt é de $(2.4) \times 10^{-11}$, isto é, cerca de 100 vezes menor que o movimento browniano.

Este estudo feito sobre um grande numero de corpos deu colloidos, que são transportados para o polo negativo, são, portanto, colloidos positivos.

Hydrato ferrico	Hydrato de thorio
» de cadmio	Hydroxido de zirconio
» » aluminio	Acido titanico
» » chromo	Oxyhemoglobina
» » cerio	Violete de methylo
	Azul de methylo
	Vermelho de Magdala

Colloidos que são transportados para o polo positivo, são portanto colloidos negativos.

Ouro	Sulfuretos colloidaes
Prata	Iodetos »
Platina	Brometos »
Palladio	Chloretos »
Iridio	Ferrocyanetos de <i>Cu, Zn, Fe</i>
Cadmio	Azul d'anilina
Selenio	Indigo
Tellurio	Verde de methylamina
Enxofre	Fuchsina
Acido silicico	Aureosina
» stannico	Gelatina
» molybdico	Albumina
» tungstico	Amido
» vanadico	Dextrina
	Glycogeneo
	Gommas

Estas determinações fôram feitas com os colloidos em suspensão na agua distillada.

Precipitabilidade. Modificações d'estado

Como propriedades características das soluções colloidaes, poderemos citar as seguintes: sob a influencia d'uma acção mechanica ou d'uma elevação de temperatura, separam a substancia dispersa sob uma forma insolúvel; quando a concentração augmenta, transformam-se n'uma especie de gelea, quer espontaneamente, quer depois d'addição de certas substancias, taes

como os electrolytos; se as soluções colloidaes são diluidas, a addicção de electrolytos precipita a phase dispersa sob uma forma insolúvel. A substancia insolúvel é designada sob o nome de *gel*; se o gel se forma á custa d'um hydrosol e contém agua, o *processus* chama se coagulação, precipitação ou floculação.

Pela coagulação pode obter-se um precipitado solúvel ou insolúvel na agua. Baseando-nos sobre esta differença, poderemos dividir, como HARDIG, as soluções colloidaes em *reversiveis* e *irreversiveis*. Ha um outro grupo de colloides, colloides que addicionados aos colloides irreversiveis os transformam em reversiveis, são os chamados *colloides protectores*.

Por reagentes apropriados, pode-se de ordinario precipitar o colloide do seu hydrosol, sem que perca a propriedade de reformar hydrosol com a agua pura.

Os electrolytos não determinam a coagulação das soluções colloidaes, se não attingirem uma certa concentração minima que se chama *limite inferior*. Acima d'este limite não são capazes de precipitar os colloides.

As differenças do poder de coagulação dos electrolytos exprimem-se em relação ao seu peso molecular. Este poder está na razão directa do numero de moleculas grammas contidas n'um litro de liquido. Se se escolhe o *KI* como unidade, temos os seguintes numeros:

<i>KCl</i>	2,5	<i>ZnSO⁴</i>	60
<i>Na²SO⁴</i>	2,5	<i>Al²Cl⁶</i>	1518
<i>CaCl²</i>	80	<i>Al²(SO⁴)³</i>	957
<i>MgCl²</i>	182		

A acção coagulante d'um electrolyto sobre os hydrosos negativos depende da valencia do cationte, sobre os hydrosos positivos depende da valencia do anionte.

Nas acções dos colloides uns sobre os outros podemos dividir-as em:

- a) Mistura de colloides de signaes electricos oppostos.
- b) Mistura de colloides do mesmo signal electrico.

1.º — Um colloide positivo instavel é precipitado pela addicção bem determinada d'um colloide negativo, e reciprocamente. Os dois colloides precipitam conjuntamente, bastando para obter o

complexo colloidal que as concentrações dos colloidés ultrapassam um certo limite.

Assim :

2 cc. de *Ag* colloidal + 1 gotta de hydrato de ferro (sol A). Não se observa nenhuma mudança apparente.

2 cc. de *Ag* + 3 gottas de hydrato de ferro. Precipitado granuloso.

2 cc. de *Ag* + 5 gottas de hydrato de ferro. Ausencia de precipitado. Mudança de coloração.

2 cc. de *Ag* + 10 gottas de hydrato de ferro. Idem, idem.

Como se vê o precipitado produz-se pela addicção de 3 gottas, mas se se ultrapassa esta quantidade não ha precipitação. Existe, portanto, um certo ponto critico para a mistura dos dois colloidés.

Se a um colloide instavel, se juntam quantidades crescentes d'um colloide de signal opposto e se mede a precipitabilidade da mistura pelos saes, nota-se que a estabilidade do complexo diminue a principio, depois passa por um minimo e augmenta em seguida.

Assim :

2 cc. de hydrato ferrico + 0 gottas amido — precipita por 34^{sr} de $AzO^3 Na$.

2 cc. » » » + 1 » » — » » 30^{sr} » »

2 cc. » » » + 3 » » — » » 20^{sr} » »

2 cc. » » » + 5 » » — » » 15^{sr} » »

2 cc. » » » + 10 » » — » » 10^{sr} » »

2 cc. » » » + 30 » » — impossivel a precipitação.

Este minimo corresponde ao ponto critico da mistura dos dois colloidés.

3.º — O complexo colloidal áquem do minimo, possui propriedades diversas das que se manifestam além do minimo. Assim ; se é o colloide positivo que predomina o complexo é precipitado pelos iontes acidos, se é o negativo que predomina, é precipitado pelos iontes metallicos.

2 cc. de *Ag*. colloidal + 0 gottas de hydrato de ferro, — são precipitados por 10 gr. de $SO^1 Na^2$ a 10^o/_o.

2 cc. de *Ag* colloidal + 1 gotta de hydrato de ferro, — são precipitados por 3 gr. de $SO^1 Na^2$ a 10^o/_o.

2 cc. de *Ag*. colloidal + 2 gottas de hydrato de ferro — são precipitados por 2 gr. de $SO^1 Na^2$ a 10^o/_o.

2 cc. de Ag. colloidal + 5 gottas de hydrato de ferro — são precipitados por 1 gr. de $SO^3 Na^2$ a 10 ‰.

2 cc. de Ag. colloidal + 0 gottas de hydrato de ferro — são precipitados por 5 gr. de $(AzO^3)^2 Zn$ a 2 ‰.

2 cc. de Ag. colloidal + 2 gottas de hydrato de ferro — são precipitados por 15 gr. de $(AzO^3)^2 Zn$ a 2 ‰.

2 cc. de Ag. colloidal + 5 gottas de hydrato de ferro — impossível a precipitação.

Nota-se que á medida que se junta hydrato de ferro á prata colloidal, a precipitabilidade pelo sulfato de soda augmenta e a precipitabilidade pelo sulfato de zinco diminue.

4.º Se se juntam dois colloides do mesmo signal electrico, não se observa precipitação. A mistura assim formada collocada no campo electrico é transportada como o era cada um dos dois colloides.

5.º — Se se misturam dois colloides do mesmo signal electrico, dos quaes, um é facil, o outro difficilmente precipitavel pelos electrolytos, forma-se um complexo colloidal que apresenta as propriedades do colloide mais estavel.

2 cc. de Ag. colloidal são precipitados por 0,013 de $AzO^3 Na$. etc. O amido não é precipitado por este mesmo sal á saturação. Se aos 2 cc. de Ag. colloidal se juntam 2 milligr. d'amido, o complexo não é precipitado pelo $AzO^3 Na$.

6.º As quantidades de colloide estavel, que é necessario juntar a um colloide instavel para obter um complexo estavel, augmentam com a quantidade do colloide instavel.

Assim :

3 cc. d'uma sol. A de Ag. col. é necessario juntar 0,01 d'amido
3 cc. » » $\frac{A}{2}$ » » » » » » 0,0015 »
3 cc. » » $\frac{A}{5}$ » » » » » » » 0,0005 »

Causas da persistencia das soluções colloidaes

A experiencia tem-nos mostrado que uma solução colloidal pode, sem precipitar, persistir durante annos.

De que factores depende esta persistencia, e em que condições os granulos colloidaes são precipitados?

Estas questões implicam com uma serie d'outras.

1.º No caso em que a phase dispersa tem uma densidade superior á da phase dispersante, porque é que os granulos constituintes d'aquella, não precipitam no fundo do vaso? É evidente que a superficie total dos granulos é enorme em relação ao seu volume. Assim, como já vimos, em uma solução contendo $\frac{1}{20}$ de milligramma d'ouro por centimetro cubico, a superficie total dos granulos contidos n'este centimetro cubico é de 625 metros quadrados. A queda d'estes granulos, corresponderia a um deslocamento de uma superficie de 625 metros quadrados, sob a influencia de uma força equal a $\frac{1}{20}$ de milligramma. Facilmente se comprehende que uma tal força não poderia deslocar com uma velocidade sensivel uma tamanha superficie.

Quando se centrifuga uma solução colloidal de granulos relativamente grandes, chega-se a obter um leve precipitado, porque então augmenta-se d'uma maneira extraordinaria a força applicada aos granulos.

2.º Para que a differença de densidade seja sufficiente para provocar a precipitação, é preciso que a superficie total diminua, isto é, que os granulos se juntem formando flocos.

Esta junção explica-se pela existencia d'uma tenção superficial, cujo effeito consiste em reduzir ao minimo a superficie de separação entre as duas phases. A energia correspondente a esta junção dos granulos colloidaes, é equal ao produto da tensão superficial pela differença das superficies antes e depois da junção.

Mas sabe-se que as soluções colloidaes persistem durante annos, sem precipitarem. A que será devida esta estabilidade? Esta só se pode explicar pela existencia de muitas forças antagonistas.

Já dissemos que os granulos colloidaes se podem considerar como sendo portadores d'uma carga electrica que é do mesmo signal para todos os granulos d'um mesmo colloide. Por conseguinte para aproximar estes granulos entre si, visto que elles se repellem por serem do mesmo signal electrico, é necessario um certo trabalho. A força antagonista, que se oppõe á agglomeração, isto é, a tensão superficial, é a repulsão electrostatica.

E' evidente tambem que quanto maior fôr a viscosidade do meio, tanto mais lento será o deslocamento.

Por conseguinte a estabilidade e a persistencia d'uma solução colloidal é funcção de tres factores : a tensão superficial, a carga electrica e a viscosidade do meio.

Em face do exposto podemos dizer

Soluções colloidaes estaveis	Soluções colloidaes instaveis
1.º — Tensão superficial fraca	1.º — Tensão superficial grande
2.º — Carga electrica grande	2.º — Carga electrica pequena
3.º — Meio viscoso	3.º — Meio fluido

Não é comtudo necessario que todas estas condicções se dêem ao mesmo tempo.

Preparação das soluções colloidaes

N'estes ultimos annos, um grande numero de experimentadores deram-nos a conhecer muitos colloides novos assim como as suas preparações.

Conseguiu-se preparar no estado colloidal, muitos crystalloides. Sendo assim, a distincção que GRAHAM fazia entres estas duas classes de corpos, não tinha mais razão de ser. E, com effeito, assim é. Essa muralha tão falsamente supposta solida, desmoronou-se. Hoje não se poderá fallar mais de crystalloides e de colloides mas distinguir tão sômente para uma substancia o seu estado colloidal ou crystalloide.

A chimica colloidal é, pois, o estudo do estado colloidal da materia. Podemos prever que aperfeiçoando a technica de preparação nós chegaremos a obter todas as substancias no estado colloidal e no estado crystalloide; sendo assim podem considerar-se estes dois estados como possiveis da materia.

Methodos de preparação. Existem numerosos methodos para preparar as soluções colloidaes. Limitar-nos-hemos, porém, aos mais importantes; o methodo chimico, o electrico e o methodo optico.

Methodo chimico

Na maior parte das reacções chimicas, os precipitados produzem-se tão rapidamente, que é impossivel obter suspensões.

E' necessario, pois, recorrer a reacções quer natural quer artificialmente lentas, por differentes corpos, viscosos, por exemplo.

E' sobre esta consideração que se funda a maior parte das preparações chímicas das soluções colloidaes.

Podem preparar-se assim as soluções colloidaes de silica, alumina, hydroxido e ferrocyaneto de cobre, hydrato ferrico, sulfureto d'arsenio e os differentes metaes, etc.

Exemplos :

Ferro colloidal

Obtem-se sob a forma d'um hydrosol d'oxido ferrico. Hydrolisa-se o acetato ferrico que se decompõe em acido acetico e hydrato ferrico. Sugeita-se em seguida á ebullicão prolongada, juntando agua á medida que se evapora, para tirar completamente o acido acetico. Obtem-se um hydrosol de cõr cinzenta carregada, perfeitamente limpido á luz directa.

Ouro colloidal

Dissolve-se 1 gr. de chloreto de ouro n'um litro d'agua distillada tão pura quanto possivel e neutralisa-se por uma solução de carbonato de soda a 1:100. Junta-se em seguida, a frio, uma solução diluida de hydrato de hydrazina (1:4000). Depois da addição das primeiras gottas manifesta se a reduccão pela apparição d'uma coloração azul carregada. A reduccão é completa depois da addição d'alguns centímetros cubicos.

Pode substituir-se a hydrazina por uma solução d'acroleina a 35%. O principio da reduccão observa-se pela apparição d'uma magnifica coloração vermelha que augmenta d'intensidade tornando-se finalmente vermelho purpura. A solução obtida é limpida, transparente á luz directa, opaca e fluorescente á luz refletida.

Platina colloidal

25 centímetros cubicos d'uma solução de platina, são diluidos em 100 centímetros cubicos d'agua. Junta-se em seguida 2 cc. d'uma solução a 0,2 por 100 de carbonato de potassa e leva-se á ebullicão. A's primeiras bolhas de vapor, retira-se a chamma e juntam-se por pequenas porções 4 cc. d'uma solução de formol. Concentra-se depois a solução de forma a conter 1% de platina e purifica-se por dialyse.

Obtem-se pelo mesmo processo os hydrosoes de palladio, de rhodio e de iridio.

Prata colloidal

A prata colloidal ou collargol, prepara-se do seguinte modo : a 200 cc. d'uma solução de nitrato de prata a 10%, adicionam-se 200 cc. d'uma solução de sulfato de ferro a 30% e 250 cc. d'uma solução de citrato de soda a 40% que se torna previamente alcalina pela addição de 50 cc. d'uma solução de soda a 10%. Obtem-se um precipitado azulado que se deposita lentamente e que se separa do liquido por decantação e filtração. O precipitado dá com a agua um hydrosol d'uma coloração vermelha escura, que contem ainda como

impurezas saes de ferro e acido citrico de que se pode desembaraçar por repetidas dissoluções na agua e precipitação pelo nitrato de ammonio.

Mercurio colloidal

Obtem-se este hydrosol reduzindo o nitrato mercurioso por uma solução de chloreto estannoso. Fica um liquido opaco de côr cinzenta carregada.

Todos os outros se preparam por processos identicos.

Methodos electricos

Entre os numerosos methodos empregados para preparar as soluções colloidaes ha o que assenta sobre a propriedade que possui a corrente electrica de dividir os metaes em particulas extremamente finas.

E' este processo que nos oferece maiores vantagens quer como puresa quer como efeitos therapeuticos.

Methodo de Bredig

Era já conhecido por RITTER e DAVY que os metaes se pulverisavam em nuvens compostas de particulas extremamente pequenas quando uma descarga electrica se dava entre dois electrodos d'estes metaes.

BREDIG (1898) lançou mão d'este conhecimento para preparar as soluções colloidaes. N'uma capsula de porcellana contendo agua distillada, mergulhou os fios do metal a pulverisar atravez dos quaes produzia o arco voltaico d'uma corrente continua.

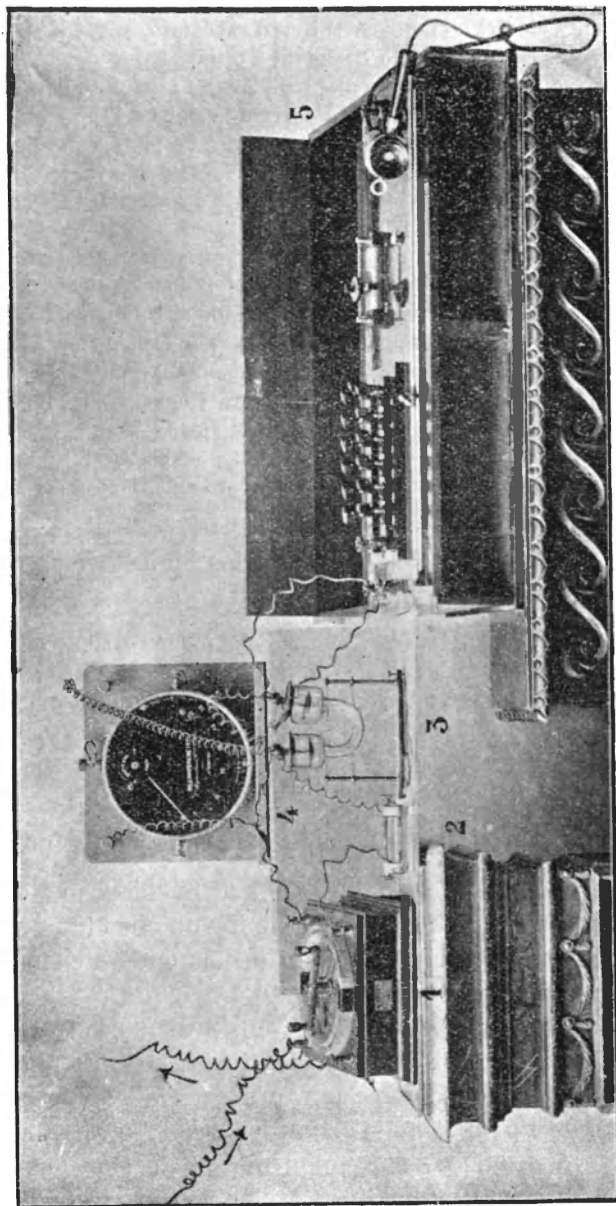
A intensidade da corrente era de 5 a 10 ampères e a tensão variando de 30 a 110 volts. A espessura dos fios metallicos era de 1 mm, e o comprimento de 6 a 8 cm. Approximando os fios, formou um pequeno arco luminoso que produz um silvo dôce. O ouro destaca se do cathodo sob a forma de nuvens espessas, de coloração vermelha purpura. A pulverisação produz-se d'uma maneira mais perfeita se na agua se lançar um vestigio de soda.

Muito recentemente (1910) este methodo foi modificado por Svedberg com grandes vantagens sendo este o hoje adoptado.

O metal a pulverisar sob a forma de folhas é lançado na agua distillada contida em tubos em *U*. Em contacto com a agua estão dois electrodos de metaes que se não deixam facilmente pulverisar, aluminio, por exemplo. Utilisa-se uma corrente muito fraca, 20 a 50 milliamperes.

Na cidade de Lisboa pode servir directamente a corrente usada para iluminação. No Porto, temos de fazer uso d'um transformador visto a d'esta cidade ser uma corrente triphasica e ser indispensavel para estas preparações uma corrente continua.

De forma que necessitamos : d'uma fonte d'energia electrica, d'um transformador Siemens, d'um voltmetro, d'um milliamperometro, d'um rheostato, de tubos em *U* e d'uma caixa de resistencias.



1. Rheostato (1. — 2. Indicador electrico. — 3. Tubo em U. — 4. Milliamperometro.
5. Caixa de resistencia

A indicação das setas está invertida. Estes aparelhos, pertencentes ao Instituto Pasteur do Porto, foram-nos gentilmente cedidos pelo seu illustre Director Dr. Jose Casimiro Carteado de Mena.

A corrente electrica continua, entra no rheostato, passa ao tubo em **U**, á caixa de resistencia e volta pelo rheostato á origem.

O tubo em **U** tem em cada ramo um electrodo em forma de vidro de relogio. O electrodo por onde entra a corrente electrica é do metal de que se pretende obter a solução colloidal. O outro é de platina. Estes electrodos mergulham cerca de 1 cm na agua isotonica contida nos tubos. O milliamperometro está ligado pelos seus dois contactos a cada um dos fios que ligam o rheostato ao tubo em **U**.

A caixa de resistencias dá-nos a percentagem do metal dissolvido. Uma serie de treze parafusos indicam-nos a condutibilidade electrica da solução que é directamente porporcional á quantidade de metal em solução. Logo que a quantidade desejada for attingida, ouviremos por meio do auscultador o som distincto do trembleur. Podemos preparar simultaneamente diversos colloides metallicos dispendo d'uma serie de tubos em **U**. Podem ainda preparar-se, pensando rigorosamente o metal em folhas muito finas e lançando-as no seio do liquido contido no tubo em **U**. N'este caso os dois electrodos são de platina.

O aparelho n.º 2 serve unicamente para sabermos o signal electrico da corrente.

Podem ainda utilizar-se os methodos opticos, mas o seu emprego está ainda pouco aperfeiçoado.

Opera se do seguinte modo. Deposita-se a folha metallica da substancia a empregar no fundo d'uma capsula, de fundo chato. Cobre-se com agua e expõe se á luz d'uma lampada de arco de vidro de quartzo de mercurio.

Sob a acção d'esta luz começa a apparecer no fim de 15 minutos a coloração caracteristica.

Os raios de RONTGEN produzem efeitos analogos.

Aplicações da chimica colloidal

Para mostrar a importancia do estudo da chimica colloidal para a biologia bastará dizer que quasi todos os constituintes dos seres vivos e grande parte das substancias que se encontram nas cellulas vegetaes são colloides.

O transporte das substancias nutritivas no corpo da planta explica-se pela chimica colloidal. De facto, admittindo que a passagem d'estas substancias se faz atravez das paredes cellulares como atravez da membrana d'um dialisador, o assucar passará atravez da parede da cellula, emquanto que as substancias colloidaes, como o amido, a dextrina, a albumina são retidos no interior da cellula.

As trocas nutritivas, assim como as reacções chemicas, produzem-se no interior das mesmas cellulas e no seio dos colloides

Como exemplo, podemos citar as reacções anabolicas e catabolicas, o engrossamento da parede cellular pela formação de cellulose á custa da fecula, a lenhificação da parede pela adsorpção de lenhose, etc.

Em todos os casos as combinações por adsorpção desempenham um papel importante. A silificação, impregnação pela silica, produz-se, porque se dá a adsorpção entre a cellulose e o acido silicico, passando este em seguida ao estado crystallino.

Pelo que respeita ás substancias albuminoides, a importancia da chimica colloidal é grande.

Como propriedade colloidal dos albuminoides, temos as reacções tão sensiveis das proteínas. Mesmo em soluções muito diluidas podem ser precipitadas pelos tanninos; é o caso da gelatina em solução a 1:15000.

O protoplasma é um complexo de soluções colloidales de composição extremamente complicada.

Na physiologia da alimentação tem ainda a chimica colloidal extrema importancia, como o demonstra o exemplo do leite. Este, como se sabe, é modificado no estomago pelo lab do succo gastrico, de tal maneira que a caseina precipita em massa. Mas se se junta ao leite um colloide, a gelatina por exemplo, o colloide actua como protector e a precipitação da caseina é impedida ou pelo menos diminuida.

Assim a digestibilidade do leite deve tornar-se muito maior pela addicção da gelatina. Como as albuminas podem tambem actuar como colloidés protectores, e o leite de mulher contem em media 1,26 % d'albumina, enquanto que o de vacca somente contem 0,53 % d'albumina, resulta que o leite de mulher será melhor protegido no estomago contra a coagulação que o leite de vacca.

Assim se explica o facto dos recém-nascidos supportarem mal o leite de vacca. A acção das diastases, das toxinas, etc., podem tambem explicar-se pelas propriedades dos colloidés.¹

A chimica colloidal e a Pharmacodynamia

A actividade therapeutica de certos medicamentos explica-se pelo seu grau de dispersão, ou pelo seu estado colloidal. Assim

¹ *Contribuição para o estudo das diastases oxidantes e These do auctor.*

temos o *collargol*, *argosol* ou *electargol* (*hydrosol* de prata), empregado no exterior como antiseptico, no interior assim como em injeccão hypodermica e intravenosa, como catalysadores dos processos d'oxidação que devem destruir as toxinas das doenças infecciosas; *mercuriol*, *hyrargol* (*hydrosol* de mercurio recommen-
dado como succedaneo dos mercuriaes); *a collamina*, *aurol* (*hydrosol* d'ouro), *lanthol* (*hydrosol* de thorio), *Martiol* (*hydrosol* de ferro) etc. Podemos ainda citar a *gelatina* que em injeccão subcutanea augmenta a coagulabilidade do sangue nos casos de hemorragias internas (pulmão, estomago, intestino).

Numerosos colloides são ainda empregados nas preparações medicamentosas, como a *gelatina*, a *gomma arabica*, a *gomma adragantha*, o *amarello do ovo*, etc.

A chimica colloidal e a chimica agricola

A chimica colloidal possui bastantes pontos de contacto com a chimica agricola e n'este dominio tem-se prestado a resolver importantes problemas. A terra aravel deve aos *hydrogelos*, representados pelos *hydroxidos* d'aluminio, de ferro e de silicio a propriedade de absorver as materias corantes e as substancias colloidales que penetram no solo. Assim, as substancias nutritivas são aproveitadas para as plantas e não arrastadas profundamente pela agua. As substancias humicas colloidales absorvem, entre os acidos, sobretudo o acido phosphorico, e não os acidos chlorhydrico, nitrico e sulfurico. As bases são ainda mais adsorvidas, mas em graus differentes.

Uma propriedade importante para o crescimento das plantas resulta do poder desigual d'adsorpção que fornece o solo em face dos differentes ingredientes dos adubos.

A planta pôde assim tirar do adubo as substancias nutritivas *crystalloides*, isto é *diffusiveis*, enquanto as substancias complexas coradas que se encontram na urina, nos estrumes e que são a causa do seu cheiro, são fixas pelos colloides do solo.

Os colloides impedem tambem, graças á adsorpção, que os saes soluveis do solo se venham depositar á superficie e sejam assim conservados á disposição da raiz das plantas. De maneira que os colloides tem uma parte importante na fertilidade do solo.

A chimica colloidal e a Mineralogia

A importancia da chimica colloidal para a mineralogia foi reconhecida por CORN. Este sabio fez notar que um grande numero de mineraes naturais eram pelo seu aspecto e propriedades, verdadeiro gels. Entre elles figuram as *porodinas*.

Os numerosos trabalhos de CORN podem resumir-se como segue :

- 1.º Os gels do reino mineral são productos typicos de todos os processos normaes de composição.
- 2.º A todo o mineral crystalloide corresponde na natureza um gel de composição analoga (lei da homoisochimica).
- 3.º Os gels do reino mineral apresentam-se sob formas analogas ás stalactites e ás stalagmites, com quebradura conchoidal, de consistencia saponosa ou terrosa, por vezes gelatiniforme.
- 4.º Por adsorção, substancias relativamente simples tornam-se cada vez mais complexas.

A chimica colloidal presta-se tambem para explicar a coloração dos crystaes. Assim a coloração azulada do sal gemma é determinada pela presença de particulas muito finas de sodio. Os minereos corados pelas particulas colloidaes mudam de côr pelas radiações do radium.

Estas radiações pôdem fazer apparecer colorações que desaparecem sob a acção do calor. O rubi violete apresenta um phenomeno interessante ; torna-se vermelho sob a acção dos raios do radium e violete sob a acção dos raios ultravioletes.

DOELTER admite e com razão, que é necessario n'este caso attribuir este phenomeno a uma dupla causa ; d'um lado, a uma coloração isomorpha e d'outro lado a um corante colloide finalmente dividido. Este ultimo, que é instavel, determina a coloração violete enquanto que o corante isomorpha determina a coloração vermelha. Sob a acção dos raios do radium somente o corante violete é modificado e o rubi torna-se vermelho.

A chimica colloidal e a Meteorologia

O que acabamos de expor para os mineraes pôde ser applicado não somente aos corpos solidos, mas tambem aos corpos liquidos e gazosos.

PAWLOW apresenta-nos uma nuvem como formada pela coagulação da agua colloidal contida na athmosphera.

OSTWALD tinha já assinalado factos e exemplos d'ordem geral, d'onde parece resultar que a materia no estado solido, liquido ou gazoso póde dispersar-se no estado colloidal.

Importancia da chimica colloidal para a industria chimica

As industrias de muitos productos devem a sua existencia ás propriedades particulares das substancias colloidaes ; tal é o caso da industria da fécula, da cellulose, da colla, do couro, das resinas, da borracha, da seda artificial, do papel, das placas e papeis photographicos, etc.

Em resumo, a importancia d'este estudo é excessivamente variada, sendo impossivel medir actualmente toda a sua extensão.

Bibliographia

- ARNDT — Die Bedeutung der Kolloide für die Technik. Dresden, 1911.
 BECHHOLD — Die Kolloide in der Biologie und Medizin. Dresden, 1911.
 COTTON et MOUTON — Les ultramicroscopes et les objects ultramicroscopiques. Paris, 1906.
 HANDOWSKY — Fortschritte in der Kolloidchemie der Eiweisskörper. Dresden, 1911.
 LOTTERMOSER — Anorganische Kolloide. tuttgart, 1901.
 STOECKL et VANINO — Sur la nature des solutions métalliques appelées colloïdales. Paris, 1898.
 — — Étude des solutions métalliques colloïdales. Réponse aux idées de ZSIGMONDY.
 WHETAM — Coagulation des colloïdes par les électrolytes. Chem. Soc., 1901
 WHITNEY et OBER — La précipitation des colloïdes par les électrolytes. Paris, 1910.
 WITT — Sur les ferments inorganiques de BREDIG.
 WYROUBOFF — Quelques remarques sur les colloïdes. Bull. soc. chim., Paris, 1901, t. XXV, pg. 1016,
 ZSIGMONDY — Nature des solutions métalliques colloïdales. Phy. Ch., 1908, pg. 63.
 — Sur les solutions colloïdales. Electr., t. VIII, pg. 684 a 687. Leipzig, 1907.
 STEINKOPF et OSTWALD — Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. (Appareceram já 11 volumes).
 PERRIN — Le mouvement brownien et l'existence des molécules. Journal de phys. et ch., 1905, Vol. 3.°

Bases da organização de um serviço de vigilancia do commercio e da falsificação das materias alimentares

POR

M. J. WAUTERS

Chimico chefe da cidade de Bruxellas

A base de um serviço de vigilancia das subsistencias deve ser organizada pelo governo. Só este póde proceder com uma inteira independencia em face dos productores, dos fabricantes e dos commerciantes dos pequenos concelhos. Um serviço qualquer organizado por estes mesmos concelhos é quasi fatalmente condemnado á impotencia, por causa das influencias pessoas e politicas. Faltam-lhe, além de tudo mais, os recursos para poder remunerar convenientemente o pessoal do serviço, ainda mesmo que este se reduza a um inspector, encarregado de levantar as amostras, após exame preliminar.

Deve, pois, o governo nomear os inspectores em numero sufficiente, para que os generos alimenticios sejam verificados frequentemente em toda a parte onde não ha outro serviço.

A analyse das amostras colhidas por estes inspectores póde fazer-se nos laboratorios creado: pelo Estado e custeados por elle; mas julgo preferivel e de vantagem que se incumbam d'essa tarefa os laboratorios municipaes ou particulares auctorizados pelo Estado. O papel de um laboratorio d'Estado parece-me ser antes o de um «controle» superior e de uma organização scientifica de consultas e de estudos.

Accrescento, sob o ponto de vista da inspecção, que o governo é o unico nos casos de organizar um serviço de vigilancia veterinaria das vaccarias, encarregado de verificar o estado de saude dos animaes productores de leite e as condições hygienicas dos estabulos. É esta uma organização que deveria existir em toda a parte, dada a importancia do leite na alimentação da creança.

A par d'este serviço governamental, os municipios de importancia media deveriam dispor de um inspector encarregado de verificar o estado dos generos alimenticios e colher as amostras dos generos suspeitos.

Como os recursos d'estes concelhos são modestos e a criação de um laboratorio e os vencimentos do pessoal d'este exigem fortes despezas, as analyses poderiam ser confiadas a um laboratorio particular auctorizado pelo municipio, e offerecendo, claro está, todas as garantias necessarias.

Nos municipios importantes um serviço complet), - inspecção, laboratorio de analyses chimicas e bacteriologicas, - deveria funcionar d'um modo regular. Um ou mais inspectores percorreriam diariamente o concelho para colher amostras a submitter á analyse do laboratorio. É esse, parece-me, um dever imperioso, que incumbe ás grandes administrações communaes:—a saude

publica está n'isso em jôgo. Estas administrações teriam a independencia necessaria, perante os seus admini-trados, para crear um tal serviço e não dessemphenariam bem a sua missão, descaçando d'este cuidado no governo.

A criação de laboratorios intercommunes prestaria tambem grandes serviços. Que os concelhos formando grandes agglomerados se entendam entre si para organizar á custa commum um serviço completo, comprehendendo inspectores, chimicos, bacterologistas e veterinarios. Este serviço estenderia a sua acção sobre todos os conselhos federados, vigiaria os estabulos existentes, animaes productores de leite, o modo como é colhido, transportado e fornecido o leite, os mercados publicos, as vendas de generos alimenticios, etc.

Estes serviços intercommunes poderiam proceder, muito mais facilmente do que os pequenos serviços isolados, aos inqueritos necessarios para reconhecer quaes os verdadeiros falsificadores e ajudar a justiça a reprimir effizmente a fraude.

Poderia estabelecer-se um entendimento entre estes diversos serviços communes, intercommunes e governamentaes para proseguir em toda a parte n'estes inqueritos e ajudarem se mutuamente na sua missão.

Que serviços não prestaria a este grave problema de alimentação este conjuncto de instituições podendo recorrer umas ás outras, sem formalidades administrativas para obter esclarecimentos, amostras de contraprova, e para se communicarem umas ás outras as indicações uteis á descoberta das fraudes e das alterações dos generos alimenticios?

Devo ainda examinar alguns pontos especiaes.

O papel dos inspectores nos serviços que acabo de enumerar é dos mais importantes. Qual a entidade que deve assumir esta pesada tarefa? De certo, se se tratasse simplesmente de comprar amostras, e de as colher correctamente consoante as formas fixadas pela lei, não haveria a neçessidade de escolher para desempenhar essas funcções um homem possuindo noções scientificas quaesquer. Mas, no meu modo de pensar, o papel de inspector é inteiramente diverso: deve fazer as apprehensões racionadas, digamos assim, e portanto, possuir noções scientificas sufficientes. Colher amostras a esmo (e outras não pôdem fazer as pessoas sem conhecimentos scientificos) provocaria minuciosas analyses e occuparia em tarefas inuteis um pessoal, cujo tempo poderia ser melhor empregado.

Um serviço completo d'inspecção dos generos alimenticios communal ou intercommunal é um serviço essencialmente scientifico, cuja direcção deve ser confiada ao director do Laboratorio. Certamente ha n'um tal serviço questões administrativas a tratar; mas são pouco importantes. A organização da inspecção, as indicações a dar aos inspectores para a investigação das fraudes, a direcção a dar aos inqueritos para a pesquisa dos verdadeiros falsificadores são questões que não pôdem ser tratadas utilmente senão por um homem de sciencia.

Em resumo, proponho :

1.º Um serviço completo organizado pelo Estado, occupando-se sobretudo das pequenas communes. As analyses seriam feitas de preferencia por laboratorios auctorizados (agrées);

2.º Um serviço de inspecção organizado pelas communas d'importancia media com analyses feitas n'um laboratorio particular, auctorizado, e para isso contractado;

3.º Um serviço completo de inspecção nas grandes communas com laboratorio completo d'analyses, tanto chemicas como bacteriologicas;

4.º A organização de serviços completos de inspecção e analyses communs a todas as communas d'uma grande agglomeração.

Penso tambem:

1.º Que os inspectores dos generos alimenticios devem possuir conhecimentos scientificos;

2.º Que a direcção dos serviços de inspectores communaes ou intercommunaes dos generos alimenticios deve ser confiada ao director do laboratorio.

(*Documents préliminaires du Congrès international pour la lutte contre l'alteration et la falsification des denrées alimentaires*; Gand, 1-2-3 août 1913, p. 67).

Secção de minas

Mez de Outubro

I — Editos de descobridor legal

Estanho. — Álvaro Augusto Dias. Mina do sitio dos Picotes, freg. da Lomba, conc. de Sabugal, distr. da Guarda. 8 d'outubro.

C. O. Winckler. Mina da Quinta da Sequeira, freg. de Cortiço da Serra, conc. de Celorico da Beira, distr. da Guarda. 17 d'outubro.

Uranio. — Frederich Charles March. Mina das Abelhas, freg. do Soito, conc. de Aguiar da Beira, distr. da Guarda. 21 d'outubro.

Volframio. — Hermann Nothdurft. Mina do sitio da Atalaya, freg. de Vilar Formoso, conc. de Almeida, distr. da Guarda. 3 d'outubro.

Paul Stref. Mina de Mendragoso e Monte dos Crastos, freg. da Cerva, conc. de Ribeira da Pena, distr. de Vila Real. 4 d'outubro.

Alberto Martins dos Reis e Alberto Cardoso. Mina da Quebrada, freg. de Cabreiros, conc. de Arouca, distr. de Aveiro. 6 d'outubro.

II — Conferencia de direitos de descobridor legal

Uranio. — Kéver Limitada. Mina da Herdade, freg. de S. Tiago, conc. de Belmonte, distr. de Castello Branco. 17 d'outubro.

III — Concessões

Agua minero-medicinaes. — Empresa das Agua de Casais. Agua dos Casais da Camara, freg. de Belas, conc. de Cintra, distr. de Lisboa. 25 d'outubro.

Uranio. — David Howard e Richard Percy Clowes. Minas da Tapada do Calvario, freg. da Sé, e da Quinta Nova, freg. de S. Vicente, ambas do conc. e distr. da Guarda. 10 d'outubro.

Volframio. — Joaquim Pinto da Fonseca. Minas do Ribeiro do Salgueiro, freg. de Arga de Cima, e da Tapada e Gesteira, freg. de Arga de Baixo, conc. de Caminha, distr. de Viana do Castelo. 11 d'outubro.

IV — Transferencia de direitos

Agua mineral-medicinaes. — Herdeiros de José Viana da Silva Carvalho para Faust. Cardoso de Figueiredo. Agua do Estoril, freg. de N. Senhora da Assunção, conc. de Cascais, distr. de Lisboa. 11 d'outubro.

Carvão. — Hastings & Tait para a Empresa Carbonifera de Gondomar. Minas do Ribeiro de Belvi, Gens, Midões e Covelo, Quinta da Varziela, Fontainhas e Vale de Cavalos, freguezias de Melres e S. Pedro da Cova, conc. de Gondomar, distr. do Porto. 27 d'outubro.

V. — Desistencia dos direitos de descobridor legal

Estanho. — Juan Salinas. Mina do sitio da Pimenta, freg. de Maçainhas, conc. de Belmonte, distr. de Castelo Branco. 31 d'outubro.

Secção de patentes

Patentes de invenções solicitadas em Portugal, em Outubro de 1913, referentes a industrias quimicas ¹

N.º 8:944.

De Nordiske Fabriker De, Nio, Fa Aktieselskap, com sede em Crístiânia, Noruega, requereu para: «Processo para transformar ácidos gordos não saturados, e os seus ésteres, em combinações saturadas».

«Processo para transformar ácidos gordos não saturados, e os seus ésteres, em combinações saturadas, pela adição de hidrogénio em presença de sais de ácidos orgânicos, caracterizado pelo facto de se empregarem, como productos de adição, sais básicos de metais pesados e de ácidos gordos com

¹ Esta lista foi fornecida pelo agente oficial de patentes J. A. da Cunha Ferreira, rua dos Capelistas, 178, 1.º

um peso molecular elevado, que são difficilmente solúveis nas matérias primitivas a tratar, a fim de se efectuar a hidratação a 100° ou 180°».

Diario do Governo, n.º 262, de 8 de Novembro de 1913¹.

8:959.

Samuel Goldreich, residente em Londres, requereu, para : «Aperfeiçoamento em processos e aparelhos para extrair borracha das matérias que a contêm».

«1.º Processo para extrair borracha de matérias que a contêm num estado de coagulação, e, particularmente, da casca concentrada da Landolphia, que consiste em fazer rolar, isto é, em fazer girar as matérias sem as pisar ou moer, e com ou sem a adição de água, entre e ao longo de duas superficies de fricção, girando relativamente uma à outra com uma grande velocidade, até que a matéria seja separada em massas de material aderente, consistindo na sua maior parte, em borracha coagulada em forma de hélices e em partículas da casca mais ou menos estéreis ou semelhantes».

Seguem mais 7 reivindicações com a descrição de aparelhos próprios para a execução do processo.

Diario do Governo, n.º 263, de 21 de Novembro de 1913.

N.º 8:962.

Companhia Himalayite, com sede em Lisboa, requereu para : «Processo para fabricar pólvoras chloratadas».

«1.º Processo para fabricar pólvoras chloratadas, caracterizado pelo facto de se misturar perchlorato de ammonio e dinitro ou trinitrotoluol, ou na sua falta, outros *nitrocarbonetos sólidos* e eventualmente *óleo ou cs seus equivalentes*, mistura que seguidamente é encascada, granulada e encartuchada como ficou descripto».

Seguem mais 8 reivindicações com variantes de processo.

Diario do Governo, n.º 275, de 24 de Novembro de 1913.

N.º 8:974.

Sociedade Iberica dei Azoe, com sede em Madrid, Espanha, requereu para : «Processo para a concentração do ácido nítrico diluído».

¹ Da data de publicação no *Diario do Governo* da solicitação de patentes começa a contar-se o praso de tres meses para a apresentação na Repartição da Propriedade Industrial das reclamações de quem se julgue prejudicado pela concessão destas patentes.

«1.ª Um processo para a concentração contínua, por evaporação do ácido nítrico diluído, caracterizado pelo facto de que a concentração se realiza por partes em muitos aparelhos de evaporação, em cuja saída os vapores que saem e contêm ácido nítrico, são conduzidos a um aparelho de deflegmação».

Seguem mais 4 reivindicações com formas de aplicação e variantes do processo.

Diário do Governo, n.º 281, de 2 de Dezembro de 1913.

Patentes de invenção concedidas em Portugal, em Outubro de 1913, referentes a indústrias químicas

N.º 8:791, em 13 de Outubro de 1913, a **Aires Baptista & Comandita**, com séde em Lisboa, para: «novo aparelho destilador de líquidos».

Vejá *Revista de Química Pura e Aplicada*, 9.º ano, N.º 6, Pag. 224.

N.º 8:801, em 28 de Outubro de 1913, a **Louis Frederick Bul-lôt**, residente em Sydney, Nova Gales do Sul, Australia, para: «processo e aparelho aperfeiçoados para a conservação de substancias alimenticias, tais como carne, peixe, aves, caça e analogas».

N.º 8:810, em 28 de Outubro de 1913, a **Vincent Valles**, residente em Bruxellas, Belgica, para: «processo para a confecção duma colla liquida chimico-vegetal imputrescível».

Idem. N.º 6, Pag. 225.

Diário do Governo N.º 273, de 21 de 1913¹.

Bibliographia

DR. ALVARO MACHADO — **Estudo da fisica medica na actual organização universitaria.** É' um pequeno folheto de 31 pag., separata do *Jornal dos medicos e pharmaceuticos*. O A., medico, professor do lyceu no Porto e assistente na Faculdade de Sciencias d'aquella cidade, propõe algumas reformas no ensino actual

¹ Da data de publicação no *Diário do Governo* das patentes concedidas começa a contar-se o praso de 3 mezes para a interposição do recurso para o Tribunal do Commercio de Lisboa de quem se julgue prejudicado pela concessão d'estas patentes.

da physica universitaria. E' de opinião que o curso deverá ser annual, em vez de semestral. O A., pela pratica que tem de ensino, está, evidentemente, em condições de ter auctoridade para fazer uma tal proposta. Pela nossa parte, sem querer metter foice em seára alheia, parece-nos que, se o ensino do Lyceu fôr bem dado, poderá a cadeira de physica ser, sem inconveniente, semestral.

Diz o A. que a preparação *que os alumnos trazem do Lyceu é irrisoria*. E' evidentemente um exagero. E o A. será o primeiro a reconhecê-lo, cremos nós. Mas supponhamos que o curso fica sendo annual. Aproveitarão mais os alumnos? Mas o A. é o primeiro a confessar que as aulas ficam vãs e que não ha interesse pelos trabalhos praticos. Que se adiantava, portanto, em obrigar a 2 semestres de frequencia, em vez de 1? O A. vê o remedio n'uma fiscalisação mais apertada do alumno, *estreitando*, como o A. diz, *a collaboração do alumno e professor*. Isto quer dizer que o Professor precisa de tomar directo, immediato e seguido interesse pelo trabalho dos alumnos. Estamos absolutamente d'accordo.

Que elles frequentem ou não as aulas theoricas, isso pouco importa ao contrario do que o A. julga. Um illustre professor francez, o DR. GRASSET, de Montpellier, diz com muita razão, que ha hoje livros tão bem feitos que supprem o ensino oral. N'uma hora de leitura aproveita-se mais do que com muitas horas de ensino de cathedra. E é sabido que em França, por ex., ha muito estudante de medicina — dos mais distinctos, note-se bem! — que não põem pé nos cursos. Entendem que é perder tempo escusadamente. De resto, com o curso livre — cremos nós — o professor não tem de estudar, oralmente, toda a materia do programma e que é exigida no exame. Em França e na Allemanha o Professor limita-se a estudar um capitulo da sciencia que professa, em lições d'um semestre ou anuaes. O curso livre veio dar entre nós uma grande liberdade aos estudantes, mas ainda a deu maior aos professores, porque lhes facultou o *fazer sciencia*. Diz FOUILLÉE que a sciencia não se aprende, *faz-se*. ARISTOTELES tinha razão em dizer que n'este caso *conhecer é fazer*. E não foi coisa de pequena monta o ter promulgado uma medida que permite, largamente, que o professor *conheça* o que deseja ensinar...

Outro tanto não se poderá dizer, é claro, com os chamados trabalhos praticos. Não será indifferente frequental-os ou não. Mas tudo depende do professor, o tornar esses trabalhos uteis e attrahentes. A quantidade não faz ao caso, mas sobretudo a qualidade. Por isso, nos parece, repetimos, que o curso semestral é sufficiente. Em algumas escolas inglezas tambem o ensino da physica e de chimica é semestral para os medicos. Para *educar* physicamente um estudante de medicina, é bastante. E educar e não simplesmente instruir deve ser o mais alto intuito do ensino superior, educação que póde ir até despertar vocações de investigadores. Dizia recentemente SIR LODGE na *British Association* que KEPPLER não teria descoberto as suas leis se conhecesse a physica moderna. E' possível. Na collaboração de que o sr. dr. MACHADO falla entre mestre e discipulo ha muito a contar com a parte d'este. E póde muitas vezes ser uma parte tão grande que o mestre poderá desaparecer, sem que a obra final se modifique em qualidade e quantidade. Mas o geral dos homens não são KEPPLER, nem NEWTON, nem DARWIN e a obra do mestre tem, portanto, de contar. Em geral, tudo ou quasi tudo depende d'elle.

Muito agradecemos ao A. o seu livrinho, revelador d'um consciencioso trabalhador, compenetrado das difficuldades e da gravidade do seu cargo, o que é sempre para louvar, sobretudo n'um portuguez. — C. P.

Kalender für das Gas-und Wasserfach (*Almanach para as industrias do gaz e da agua*). 37.^o anno, 1914, Munich e Berlim. R. Oldenbourg editor. O almanach é composto de duas partes sendo a segunda a que é de especial interesse para os chimicos e engenheiros que se occupam de questões de gaz e agua. Sob a secção de Hydraulica encontra-se um capitulo resumido sobre a analyse das aguas, e sob a da industria do gaz, noções bastante desenvolvidas sobre a determinação do peso especifico do gaz, a photometria, a analyse dos combustiveis, e a dos gazes por meio da bureta de Bunte e sobre algumas determinações especiaes (ammoniac, cyanetos, etc.).

O facto do util livrinho já se encontrar no 37.^o anno de publicação dispensa qualquer recommendação ulterior. — H. M.