

Para partículas esféricas de raio r , temos:

$$C = 2r = r_0;$$

A r_0 chama Smoluchowsky «raio de acção das partículas». A superfície de coagulação é uma esfera de raio $2r$. O coeficiente de difusão relativo é igual ao dôbro do coeficiente de difusão livre, pois representa a velocidade com que as partículas se movem em relação umas às outras. Temos então:

$$dN = 8\pi N_0 r_0 D dt$$

em que D é o coeficiente de difusão livre.

Para soles polidispersos, o coeficiente de difusão relativo não é D , mas é dado, para partículas de raios R e r , por:

$$D_r = \frac{kT}{6\pi\eta} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{R} \right);$$

temos:

$$W = \frac{kT}{3\eta} \left(\frac{R+r}{Rr} \right) C.$$

Para partículas esféricas, quando a partícula central tem o raio R e as partículas que se unem, o raio r , a superfície de coagulação é uma esfera de raio $R+r$. Temos:

$$W = \frac{kT}{3\eta} \frac{(R+r)^2}{Rr}$$

Quando $R=r$ temos:

$$W_0 = \frac{4kT}{3\eta}$$

isto é, para soles homodispersos, a velocidade da coagulação numa partícula central, é independente do raio da partícula. Para soles polidispersos temos:

$$W = W_0 \frac{(r+R)^2}{4Rr} = W_0 \gamma$$

Se a relação $\frac{R}{r}$ for muito grande, a probabilidade é muito maior do que para partículas de raios iguais.

O cálculo da variação do número de partículas com o tempo foi feito por Smoluchowsky, para soles homodispersos, a partir dos valores da velocidade de coagulação referida a uma partícula central. Supôs que tôdas as partículas do solé se comportavam da mesma maneira, e então o número de partículas primárias que desaparece por choques com outras partículas primárias, é dado por:

$$\frac{dN_1}{dt} = 8\pi r_0 D N_1^2$$

Designamos o número de partículas primárias, secundárias, etc., por c. c., pelos símbolos $N_1, N_2, N_3, \dots, N_n$, em que os índices representam o número de partículas primárias que forma a partícula de ordem mais elevada. O número de partículas primárias que desaparece por choques com partículas de outras ordens, é:

$$\frac{dN_1}{dt} = 8\pi r_0 D N_1 \left(\sum N - N_1 \right)$$

e, assim, o número total de partículas primárias que desaparece, é dado por:

$$\frac{dN_1}{dt} = 8\pi r_0 D N_1 \sum N.$$

Na mesma ordem de ideias, o número de partículas de ordem n que desaparece, é dado por:

$$\frac{dN_n}{dt} = 8\pi r_0 D \left(\sum_{i=1}^{i=n-1} N_i N_{n-i} - N_n \sum N \right)$$

A solução do sistema de equações diferenciais, correspondentes às partículas de diferentes ordens, é dada por:

$$N_n = \frac{N_0 (\beta t)^{n-1}}{1 + (\beta t)^{n+1}}$$

e

$$\sum N = \frac{N_0}{1 + \beta t}$$

sendo

$$\beta = 4\pi r_0 D N_0 = W_0 N_0$$



Como se vê, $\frac{1}{\beta}$ é o tempo necessário para que o número total de partículas se reduza a metade.

Seguindo uma marcha semelhante à de Smoluchowsky, calcula Mueller que, para um sole com partículas de raios R e r , as partículas de raio maior R tem uma velocidade de coagulação normal e praticamente independente da existência de partículas de menores dimensões, mas que estas desaparecem rapidamente segundo a equação:

$$\sum n = \frac{N_o}{1 + \frac{t}{T}} \cdot \frac{\lambda n_o}{(N_o \lambda + n_o) \left(1 + \frac{t}{T}\right)^\lambda - n_o}$$

com

$$T = \frac{1}{N_o W_o}$$

N_o = número de partículas com raio R

n_o = " " " " " " r

$\sum n$ = " " " " no tempo t

e

$$\lambda = 2 \gamma - 1$$

Comparando esta velocidade de coagulação com a correspondente à ausência de partículas com maiores dimensões, vê-se que as partículas pequenas desaparecem porque se unem rapidamente às grandes.

Mueller calculou também a velocidade de coagulação dum sole polidisperso a partir da curva de dispersão. Os cálculos são muito complicados e não nos interessam especialmente.

Smoluchowsky supõe na dedução mencionada que a probabilidade correspondente à coagulação em volta das partículas de ordem n , é igual à probabilidade de coagulação em volta das primárias, o que já vimos não ser verdade. Pelos cálculos de Mueller, caso a coagulação se dê com uma velocidade suficientemente pequena, quando o número de partículas de ordem elevada fôr apreciável, estas devem eliminar rapidamente as partículas de dimensões menores; a coagulação deverá ter uma marcha autocatalítica. Quando a velocidade de coagulação é grande, a primeira fase evoluciona tão rapidamente que não a notamos.

Para partículas não esféricas, a velocidade de difusão é dada pela lei de Stokes-Einstein, mas r não é o raio, mas sim uma função das dimensões a que se chama raio equivalente. A probabilidade de coagulação é dada por uma expressão semelhante à que deduzimos para soles polidispersos, mas, em vez dos raios, devemos usar os valores dos raios equivalentes das diferentes partículas.

Suponhamos que se trata de partículas com a forma dum elipsoide de revolução, em que o eixo de rotação é muito grande em relação ao outro eixo. O número de partículas, que no tempo dt toca o elemento ds da superfície de coagulação, é dado por:

$$dN = D_r \text{ grad } N \, ds \, dt$$

mas, como $\text{grad } N$ é igual a $\text{grad } \Phi$, e como este gradiente aumenta com a curvatura da superfície de coagulação (numa superfície carregada o valor absoluto do campo é máximo nas regiões de maior curvatura), devemos concluir que as partículas se acumulam nas regiões, desta superfície, em que a curvatura é máxima. Nesta ordem de ideias, Mueller supõe que as partículas se unem, à partícula central por uma extremidade; assim, a superfície de coagulação é um elipsoide com o eixo de rotação igual ao dôbro do eixo de rotação da partícula, e com o eixo menor igual àquele eixo. Temos para o valor da capacidade eléctrica:

$$C = 1,49 a$$

em que a é o eixo de rotação da partícula. Para as partículas que se depositam, Mueller calcula como raio equivalente o que corresponde ao movimento na direcção do eixo de rotação; para a partícula central, calcula um raio equivalente, que corresponde a um valor, compreendido entre o anterior e o que corresponde a um movimento na direcção do eixo menor. Chega assim à expressão:

$$W = \gamma W_0 = 0,56 \log \frac{2a}{b} s, \quad 1,5 < s < 2 \quad b = \text{eixo menor da partícula}$$

Vemos, portanto, que a velocidade de coagulação deve ser muito maior do que a de partículas esféricas. A expressão anterior só é válida quando a relação entre o eixo de rotação e o eixo menor, é muito grande.

A cinética da coagulação lenta é mais complicada, pois o número de choques eficazes pode não depender só do potencial ζ , mas ainda da distribuição das cargas à superfície da partícula secundária, da hidratação da partícula secundária, etc.

Freundlich ⁽¹²⁾ procura calcular o número de choques eficazes a partir do potencial ζ . Supõe que, num choque desta natureza, a

soma das energias cinéticas das partículas excede um certo limite, directamente proporcional ao potencial ζ . Assim a relação entre os choques eficazes e não eficazes será dada por:

$$\varepsilon = e^{-K\zeta}$$

A probabilidade de coagulação teria de ser multiplicada por êste número. A marcha da coagulação seria a prevista por Smoluchowsky, com o valor de β multiplicado por ε . A velocidade de coagulação seria menor.

As previsões de Freundlich não estão sempre de acôrdo com os factos e, muitas vezes, nota-se uma diminuição de ε com o tempo. Kruyt (¹³) explica êste facto supondo que a carga não está uniformemente distribuída à superfície, e que a união se dá necessariamente pelas regiões descarregadas; o número destas regiões diminui à medida que a coagulação segue, e a aderência é mais difícil.

Nota-se muitas vezes que a marcha da coagulação lenta é auto-catalítica, o que está em desacôrdo com as teorias de Freundlich-Smoluchowsky (¹⁴). Vimos que o estudo mais profundo de Müller pode prever esta marcha, principalmente quando se trata de evoluções lentas. Freundlich (¹⁵) procura explicar esta marcha supondo que, à medida que as partículas se vão unindo, o electrólito das superfícies desaparecidas se acumula no líquido intermicelar e provoca uma descarga; teríamos assim um aumento de velocidade, que depois diminuiria novamente devido ao desaparecimento das partículas. Quando estudamos a teoria da estabilidade dum coloide vimos que poderíamos explicar uma diminuição de velocidade por acumulação de cargas, mas nunca um aumento.

Ghosh (¹⁶) admite uma adsorção lenta e, portanto, um processo lento de descarga; ao princípio, como o número de partículas descarregadas é pequeno, a velocidade de coagulação é pequena, mas aumenta à medida que prossegue a descarga.

A marcha auto-catalítica é, muitas vezes, aparente, pois os métodos até hoje usados para medir a velocidade de coagulação nem sempre são seguros; há contudo casos em que esta marcha é indiscutível.

Segundo as equações de Smoluchowsky, a velocidade do coagulação, para um mesmo potencial ζ , é proporcional ao quadrado da concentração inicial do sole; para soluções contendo quantidades

importantes de electrólito, a velocidade aumenta rapidamente com esta concentração, como prevê a teoria de Freundlich.

A concentração do electrólito no líquido intermicelar, quando a um mesmo volume da solução juntamos quantidades iguais de electrólito, varia com a concentração do sole. Assim, para obter uma mesma velocidade de coagulação, é preciso, quando se trata de electrólitos muito adsorvidos, que coagulam em pequenas concentrações (electrólitos com iões polivalentes ou facilmente adsorvidos), à medida que a concentração do sole aumenta, aumenta a quantidade de electrólito; quando se trata de iões em que a quantidade adsorvida é desprezível em relação à quantidade total (iões monovalentes), para obter a mesma velocidade de coagulação, é preciso diminuir a concentração do electrólito. Há aqui um concurso entre duas causas que se contrariam, uma é o aumento de velocidade devido ao aumento de concentração do sole, e a outra é a diminuição da concentração do líquido intermicelar, devida ao aumento de substância adsorvente (17).

A coagulação pode ainda ser influenciada por factores de acção exteriores, e tem para nós especial importância os que provocam um movimento das partículas em relação umas às outras, como são o campo da gravitação e a força centrífuga para soles polidispersos, e a agitação desordenada para qualquer sole.

A coagulação por agitação foi estudada por Smoluchowsky (18) e depois por Tuorila (19) e Mueller (20). O estudo d'este último autor é o mais rigoroso. Na coagulação com agitação, o número de partículas que se depositam na superfície de coagulação, é dado, como para o repouso, por:

$$dN = \int_s \text{grad } N \, ds \, dt$$

Os valores de $\text{grad } N$ são diferentes, pois são calculados a partir da equação diferencial:

$$0 = D_r \text{div} (\text{grad } N) + \nu \text{grad } N$$

em que ν é o vector velocidade da partícula central, em relação às partículas que se depositam. Este vector não é, nas vizinhanças da partícula em movimento, igual à velocidade em relação a partículas afastadas, pois é dado pelas leis de Stokes; a partícula arrasta no seu movimento as porções vizinhas de líquido. Para uma

partícula central de raio R e para partículas que se depositam, de raio r , quando v é a velocidade em relação a um sistema de eixos fixos em partículas afastadas, temos:

$$dN = 4 \pi N_o (R + r) D \frac{\text{senh } C}{C}$$

em que C é dado por:

$$C = \frac{v}{D} \left[r + R \left(\frac{r}{4} \frac{(2R + r)}{(R + r)^2} - \frac{3}{2} \log \frac{R + r}{r} \right) \right].$$

Como $4 \pi N_o (R + r)$ é a probabilidade de coagulação, quando as partículas não se movem em relação umas às outras, temos:

$$\frac{W_v}{W_o} = \frac{\text{senh } C}{C}$$

Esta expressão tem para $C=0$ o valor 1 e para $C=10$ o valor 1100. A velocidade de coagulação deve aumentar com a velocidade relativa, mas vê-se que o efeito é tanto mais evidente quanto maior for r .

Quando se trata duma centrifugação ou duma sedimentação, chamando γ à aceleração do movimento das partículas em relação a eixos fixos no vaso que as contém, temos, para valores de $\frac{r}{R}$ suficientemente baixos, e quando ρ é a densidade de partícula:

$$C = \frac{2 \pi \gamma \rho}{3 k T} r^2$$

A velocidade de coagulação aumentará com a velocidade de centrifugação, (a aceleração é $\omega^2 r$), e o aumento faz-se sentir apenas para partículas com raios suficientemente grandes.

A coagulação por agitação é um fenómeno corrente, e todos os analistas empregam este meio para obter precipitados que filtrem bem. Experiências por nós realizadas sobre a precipitação de vestígios de metais do grupo do sulfídrico, demonstraram-nos a vantagem de provocar a precipitação numa corrente rápida deste gás, pois, saturando a solução sem agitação, obtinhamos sempre soluções coloidais. O fenómeno foi estudado por Freundlich e colaboradores, em soluções

coloidais de cobre e de hidróxido férrico. Os resultados levaram-nos à conclusão de que não se tratava só dum efeito da agitação, mas também dum efeito da formação de superfícies de contacto entre a solução e o ar. Caso o fenómeno fôsse um efeito da agitação, a velocidade de coagulação, desprezando a coagulação normal, seria proporcional à queda de velocidade, e, portanto, nas experiências de Freundlich, proporcional à velocidade de rotação do agitador; Freundlich (21) observou que o aumento de velocidade era proporcional ao quadrado da velocidade de rotação. Isto só se pode explicar admitindo que a coagulação é devida ao aumento da superfície da solução que, como se sabe, aumenta com a fôrça centrífuga devido à depressão que se forma. Trata-se da adsorção das partículas na superfície de separação de duas fases.

Uma agitação violenta pode também causar uma peptização por simples efeito mecânico, e a agitação na preparação de soluções coloidais é muitas vezes necessária.

Outros factores de acção podem actuar sobre a coagulação, mas, como não interessam aos nossos trabalhos, não nos referiremos a elas; só se manifestam em circunstâncias muito especiais.

Estudo experimental da coagulação.

Para compararmos a acção dos diferentes electrólitos na coagulação, é preciso que possamos definir bem um estado inicial e um estado final, o que nem sempre é fácil. O método mais simples, mas também o mais grosseiro, consiste em determinar a quantidade de electrólito que, num determinado tempo, provoca a coagulação completa da solução. Da mesma natureza é aquele que toma como estado final o comêço do aparecimento de flóculos, e ainda o que utiliza o aparecimento duma turvação visível. A observação pode ser feita com a vista desarmada ou com o auxilio do microscópio.

Os métodos mais rigorosos, e susceptíveis duma valorização quantitativa, são os que se fundam na determinação do tamanho ou número das partículas; podemos, portanto, medir a extensão e a velocidade da coagulação: realizando medidas de turvação, medidas colorimétricas, medidas de velocidade de sedimentação, contando o número de partículas, etc. (22).

O estudo da viscosidade (23) tem sido por vezes empregado, mas, como não se conhece a variação desta grandeza com o tamanho da partícula, os resultados são incertos. Se as partículas secundárias se

depositam com velocidade suficiente, e mesmo auxiliando o depósito com uma ligeira centrifugação, podemos, por simples análise da parte não depositada, medir a velocidade de coagulação.

Particularmente interessantes são os métodos de Zsigmondy (²⁴) e Tuorila (²⁵). Zsigmondy provoca a coagulação, deixa passar um certo tempo e interrompe-a juntando um coloide protector; uma contagem de partículas dá a velocidade de coagulação. Tuorila conta periodicamente o número de partículas. Vejam-se também os trabalhos de Wiegner (²⁶).

Os estudos feitos por estes métodos confirmam as teorias já referidas. Uma concordância absoluta não se pode esperar, não só devido à falta de precisão dos métodos experimentais, como também devido a defeitos inerentes à dedução das fórmulas.

Uma imagem simples e elucidativa das influências que actuam na coagulação é a que dão as experiências de Buzagh (²⁷) sobre a aderência, das partículas microscópicas de quartzo, a uma lâmina da mesma substância. Êste investigador realizou as suas determinações deixando depositar a suspensão sobre o fundo dum vaso de quartzo, invertendo êsse vaso e contando ao microscópio o número de partículas aderentes, ou então inclinando o vaso e determinando o ângulo a que as partículas se desprendiam. Definiu assim o «número de aderência» ou percentagem de partículas que adere ao fundo depois da inversão, e o «ângulo de aderência». Juntando à suspensão electrólitos, comparou os números definidos com a mobilidade medida microscopicamente.

Os resultados de Buzagh mostram que, para concentrações de electrólito pouco elevadas, o número de aderência e o ângulo de aderência diminuem quando a mobilidade aumenta. Para concentrações de electrólito mais elevadas, a aderência diminui quer a mobilidade aumente quer diminua. Para a mesma mobilidade, obtida com electrólitos diferentes, os valores não concordam.

As conclusões a tirar das experiências são dificultadas pela falta dum conhecimento exacto da relação entre a mobilidade e a energia da dupla camada, mas, como já foi dito, devemos esperar que uma seja uma função crescente da outra, e até uma proporcionalidade. Admitindo isto, somos levados à conclusão de que não só a energia da dupla camada influi na aderência, mas que temos de contar com outros factores: solubilidade própria ou hidratação. Buzagh atribui o aumento de aderência à diminuição de espessura da camada de hidratação, provocada pelo aumento de concentração do electrólito.

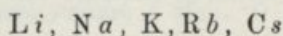
Os resultados experimentais da coagulação fazem sempre prever, além do factor energia da dupla camada, um outro factor, e os resultados são semelhantes aos das experiências de Buzagh.

É hoje muito difícil esclarecer teòricamente a coagulação, pois tôdas as hipóteses sôbre hidratação e solubilidade própria não teem valor nenhum enquanto estas grandezas não possam ser previstas teòricamente, ou medidas, o que ainda se não consegue.

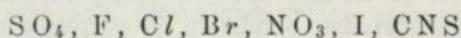
É preciso notar que o poder coagulante dum ião não depende só da sua valência, mesmo para iões em que devemos contar com potenciais de adsorção muito próximos. Na coagulação de soles hidrófilos e, principalmente, na coagulação de soles de transição, podemos formar a chamada série liotrópica dos iões, em que estes são aproximadamente colocados pela ordem da sua hidratação. Para um sole positivo a série liotrópica manifesta-se num determinado sentido, e para um sole negativo em sentido contrário, como succede na coagulação das proteínas.

Kruyt⁽²⁸⁾ explica a influência da hidratação do ião contando com dois efeitos possíveis: se o ião é adsorvido, a hidratação da partícula aumenta tanto mais quanto maior é a hidratação do ião; se o ião não é adsorvido pode roubar água à partícula. Fajans⁽²⁹⁾ fala na deformação da camada de hidratação.

A série, determinada a partir da influência dos sais sôbre a tensão superficial da água, é a seguinte:



e



Como se vê, corresponde, com pequenas diferenças, à série de hidratação dos iões.

A série liotrópica não se manifesta apenas na coagulação e nestes fenómenos, mas também na influência sôbre a solubilidade de não electrólitos, na peptização das proteínas, na imbibição, etc.

Quando uma solução coagula, alguns iões de sinal contrário ao da partícula devem ser arrastados pelo coágulo, mas daí não se segue que o ião arrastado seja necessariamente um ião do electrólito coagulante, pois êste pode ser adsorvido ou actuar apenas sôbre a espessura da dupla camada, ou então concorrerem os dois processos. Se a coagulação fôsse apenas devida à adsorção, as quantidades de ião coagulante arrastadas deviam ser equivalentes, o que

nem sempre se dá. É natural que, para íões fortemente adsorvidos e que actuam em pequenas concentrações, se note a equivalência, como experimentalmente se tem verificado ⁽³⁰⁾. Muitas vezes até a quantidade de ião arrastado é maior do que a necessária para a descarga, como se nota na coagulação do sol de hidróxido de ferro, em que as quantidades, de sulfato-ião, citrato-ião, ferrocianeto-ião, arrastadas são equivalentes ao cloro total da solução, e não apenas ao cloreto-ião livre. Como os potenciais de adsorção dos íões referidos são muito grandes, o cloreto-ião é deslocado, mas o mesmo não sucede quando o ião coagulante é o nitrato-ião ⁽³¹⁾. As trocas de íões durante a coagulação são importantes porque modificam a aderência, ou solubilidade própria, da partícula.

A coagulação por misturas de electrólitos é por vezes difícil de esclarecer teoricamente, pois não podemos bem prever o poder coagulante da mistura a partir do poder coagulante dos componentes; dão-se impedimentos e por vezes também acelerações ⁽³²⁾.

Seria muito interessante estudar um outro processo de coagulação, em que se empregam colóides ou misturas de colóides e electrólitos, mas, como tanto este assunto como o anterior não interessam especialmente ao nosso trabalho, e como não introduziriam nenhuma idea teórica nova, limitamo-nos a fazer-lhes referência. A protecção e a sensibilização dum colóide por outro colóide são capítulos de extraordinário interesse para a biologia, não só porque são fenómenos correntes nos organismos, mas também são a base de reacções características de algumas doenças ⁽³³⁾.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Marsh. Koll. Zeit. 45-97-1928.
- 2) Gyemant. Grundzüge der Kolloidphysik.
- 3) Debye. Polare Molekeln.
- 4) Veja-se Gyemant. loc. cit.
- 5) Veja-se Müller. Kolloid Symposium Monograph. 1934.
- 6) Perrin. Journ. Chim. Phys. 2-601-1904.
- 7) Gyemant. Loc. cit.
- 8) Krut. Colloids. Trabalhos posteriores em Koll. Beih. de 1929 em diante.
- 9) Smoluchowsky. Phys. Zeit. 17-557-1916, Zeit. Phys. Chem. 92-129-1918.
- 10) Fuchs. Zeit. Phys. Chem. A-171-199-1934.
- 11) Müller. Koll. Beih. 26-257-1927, 27-223-1928.

- 12) Freundlich. Kapillarchemie.
- 13) Kruyt. Koll. Zeit. 41-61-1930.
- 14) Veja-se Ghosh Koll. Zeit. 68-316-1934.
- 15) Freundlich. Loc. cit.
- 16) Ghosh. Loc. cit.
- 17) Burton and Bishop. Journ. Phys. Chem. 24-701-1920, Chatterjee. Koll. Zeit. 52-214-1930. Ghosh. Loc. cit.
- 18) Smoluchowsky. Zeit. Phys. Chem. 1917.
- 19) Tuorila. Koll. Beih. 24-1-1927.
- 20) Mueller. Loc. cit.
- 21) Freundlich e colaboradores. Zeit. Phys. Chem. A-115-203-1925, A-124-155-1926, A-139-368-1928, A-157-325-1931.
- 22) Ver Pallman em Kolloidchemisches Taschenbuch.
- 23) Gann. Koll. Zeit. 8-63-1916, Freundlich. Kapillarchemie.
- 24) Zsigmondy. Zeit. Phys. Chem. 92-600-1918.
- 25) Tuorila. Koll. Beih. 22-191-1926, 24-1-1927, 27-44-1928.
- 26) Wiegner. Koll. Zeit. 58-157-1932. Resumo de trabalhos do lab. do autor.
- 27) Buzagh. Koll. Zeit. 47-370-1929, 51-105-1930, 52-46-1930, 53-294-1930.
- 28) Kruyt. Colloids.
- 29) Fajans. Zeit. Phys. Chem. 97-478-1921.
- 30) Weiser. J. Phys. Chem. 35-1-1931, Rabinowitsch. Gen. Discus. Far. Soc. 1935, Wintgen. Koll. Zeit. 66-1-1932.
- 31) Duclaux. Journ. Chim. Phys. 5-29-1907, 7-405-1909.
- 32) Krestinkaja. Koll. Zeit. 69-68-1932, Ganguli. Koll. Zeit. 64-65-1933.
- 33) Ver Freundlich. Kapillarchemie, Pauli. Elektrochemie der Kolloide.

VIII) Geles.

Sobre a estrutura dos geles (soluções coloidais sólidas) estão as opiniões muito divididas, e o mais razoável é admitir com Wo. Ostwald que nem todos tem a mesma constituição.

Se concentrarmos uma solução coloidal líquida de maneira que as regiões de acção das partículas se cortem, e se essas partículas se atraírem ou se ligarem por meio das suas camadas de solvatação, ficamos com um sistema que tem as propriedades dum sólido: temos um gele. Da mesma maneira, se por qualquer outro processo provocarmos uma penetração das regiões de acção, temos também um gele. Á passagem duma solução coloidal de líquida para sólida, chama-se gelatinização.

As partículas podem conservar a sua individualidade, e estarem separadas por camadas de líquido, ou então fundirem-se e formarem

um sistema semelhante a um favo de mel, em que o líquido está contido nas células; a fusão pode não ir tão longe e formar-se, ou um sistema sulcado por capilares cheios de líquido, ou cada uma das partes formar um todo aberto (isto é, podemos passar de um ponto para outro de uma das partes sem passar pela outra, e havendo uma comunicação com o exterior).

Katz ⁽¹⁾ considera os geles como sistemas homogêneos com dispersão molecular no sentido clássico da palavra, mas o fenómeno de Tyndall que se observa em alguns geles, as observações roentgenoscópicas e o envelhecimento dos geles, não se acomodam com esta hipótese. A dispersão pode ser molecular, mas as moléculas tem dimensões coloidais.

O estudo ultramicroscópico ⁽²⁾ dos geles é difícil, pois as partículas estão muito próximas e não nos permitem, a maior parte das vezes, decidir qual das modalidades de estrutura corresponde a um determinado gele. O estudo roentgenoscópico ⁽³⁾ é mais seguro; permite mesmo dizer, caso uma das partes seja cristalina, qual o seu estado de divisão. O estudo da anisotropia ótica do gele ⁽⁴⁾ pode também dar indicações sobre a sua constituição.

Sobre o assunto pode consultar-se com vantagem *Kolloid-Zeitschrift*, 16-1928, que relata uma discussão sobre esta parte da Química coloidal. Nomeadamente, o relatório de Wo. Ostwald expõe o assunto primorosamente.

Entre o estado de sole e o estado de gele há tôdas as transições, e muitos soles apresentam certas propriedades que geralmente atribuímos aos sólidos, como é a elasticidade. As partículas movem-se ainda com uma certa liberdade, mas as suas acções fazem-se já sentir fortemente ⁽⁵⁾.

Sobre a partícula do gele podemos dizer o mesmo que dissemos sobre a partícula do sole. A coagulação do gele corresponde a sine-rese, em que as partículas se aproximam muito e expulsam o líquido que as separa. As condições de estabilidade dum gele devem, pelo menos num grande número de casos, ser governadas pelos mesmos princípios que estudámos para os soles, embora as acções entre as partículas compliquem bastante o problema; isto para os geles em que a fusão das partículas não foi muito longe.

Nos geles formados por tixotropia ou por arrefecimento temos de admitir uma estrutura muito semelhante à do sole, pois a variação de propriedades durante a solidificação é contínua. Sirvam de exemplo as experiências de Mc. Bain ⁽⁶⁾ sobre os geles de sabões, em

que êste investigador verificou que, se abstrairmos da rigidez, tôdas as outras propriedades sofrem variações quási insensíveis, durante a gelatinização.

Os fenómenos de difusão em geles mostram bem que estes sistemas podem ser abertos, e que uma molécula pode difundir através do líquido que separa as partículas. Dificilmente poderíamos conceber uma difusão através duma gelêa de agar-agar se esta fôsse formada por um favo com paredes de agar-agar sólido.

Os trabalhos de M. H. Fischer (7) levam, contudo, à conclusão de que, em alguns casos, é preciso admitir uma estrutura fechada, mas êste investigador supõe que a fase dispersa pode corresponder a um ou outro componente (fase dispersa é a que apresenta a superfície convexa).

Uma ideia também muito espalhada supõe que os geles são organismos precursores da coagulação, e a formação de geles que rapidamente se transformam em numerosos coágulos é um fenómeno correntemente observado (8). Nos geles formados por tixotropia tudo leva a crer, como veremos, que esta ideia é verdadeira.

É bom não confundir um gele com os aglomerados que se formam na coagulação, pois a diferença é a mesma que existe entre uma solução coloidal líquida e uma suspensão grosseira. Os coágulos são misturas heterogêneas formadas por pequenas porções de gele.

Um gele não é necessariamente formado a partir dum sole, e podemos prepará-los directamente a partir de estados de dispersão maior, ou então a partir de misturas de divisão grosseira.

Nos geles aquosos nem toda a água está no mesmo estado; podemos distinguir: água ligada por combinação ou adsorção, água retida por capilaridade e água retida mecanicamente (favo de mel). A distribuição da água pelas diferentes partes é determinada por processos semelhantes aos referidos a propósito dos soles (9).

Muito há de interessante e importante a dizer sôbre as propriedades dos geles, mas limitamo-nos a citar o que directamente interessa aos nossos trabalhos. Os geles que nos interessam são tixotrópicos e, portanto, teem propriedades muito semelhantes às dos soles. Serão estudados mais adiante.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Katz. Die Quellung. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. 1924-25 Band III und IV.
- 2) Zsigmondy. Kolloidchemie.
- 3) Ver Koll. Zeit. 69-1934.
- 4) Ambronn-Frey. Das Polarisations-Mikroskop; Zoehner, em Kolloidchemisches Taschenbuch.
- 5) Freundlich. Kapillarchemie.
- 6) Mc. Bain. Soaps.
- 7) M. H. Fischer. Koll. Beih. 40-241-1934.
- 8) Hatschek. Koll. Zeit. 51-44-1930.
- 9) Ver Kolloid Symposium Monograph. Jan. 1932.

IX) Envelhecimento dos soles e dos geles. Adaptação.

Os sistemas coloidais sólidos ou líquidos nem sempre formam sistemas de entropia máxima e, portanto, estão muitas vezes em estado de evolução mais ou menos lenta. A esta evolução costuma chamar-se envelhecimento, embora certos autores empreguem esta palavra apenas quando à evolução corresponde uma diminuição de estabilidade.

O envelhecimento pode ter várias causas como são: a modificação da natureza da partícula, as trocas de íões com o líquido intermicelar e ainda o aumento do tamanho da partícula. O envelhecimento pode levar à coagulação.

Examinando um sole pelos processos de caracterização a que nos referimos, podemos dizer qual a modificação sofrida com o tempo, mas o processo mais usado é estudar a variação duma propriedade. Desde que a relação, entre esta variação e qualquer dos processos de envelhecimento, seja conhecida, resolve-se bem o problema, mas é geralmente difícil decidir a partir duma só propriedade.

O envelhecimento do sole de pentóxido de vanádio, um dos mais bem estudados, tem para nós um interesse especial e será estudado mais adiante; aqui apenas nos referiremos a algumas investigações recentes sobre outros soles.

Jablczynski⁽¹⁾ estudou a variação de absorção da luz no sole de

hidróxido de ferro, e estudou também a variação da velocidade de coagulação. O sole torna-se mais instável, e o autor admite que isso é devido à eliminação do cloro micelar.

Nichols⁽²⁾ estudou o envelhecimento dum sole, também de hidróxido de ferro, preparado por hidrólise e não dialisado. Usou nas suas investigações a ultracentrifugadora e o fotómetro, e analisou o ultrafiltrado. Os seus trabalhos mostram que o tamanho da partícula varia pouco, mas que a hidrólise retrocedeu apreciavelmente, aparecendo ferro-ão no líquido intermicelar.

Preis⁽³⁾ estudou a variação da intensidade da luz de Tyndall duma solução coloidal de colofónia, e conclui que as partículas de raio menor se fundem com as maiores.

Krestinkaja⁽⁴⁾ baseou os seus estudos na composição química da micela. Conclui que numa solução de sulfureto arsenoso há uma hidrólise do sulfureto, e a micela apresenta quantidades crescentes de ácido arsenoso; no líquido intermicelar aparecem ácidos oxigenados do enxôfre, resultantes da oxidação do ácido sulfídrico. A luz activa o envelhecimento.

Uma outra espécie de envelhecimento é a que encontramos no pentóxido de vanádio e que, como indicaremos, consiste na formação de partículas cristalinas, a partir duma partícula amorfa. O envelhecimento dos soles de hidróxido de ferro também, como demonstrou Zoher⁽⁵⁾, é acompanhado de formação de lamelas cristalinas a partir de partículas amorfas. No envelhecimento do sole de AgI parece que há uma mudança de sistema cristalino, como demonstrou Kruyt⁽⁶⁾ com raios X.

Um fenómeno curioso e que muito se relaciona com o envelhecimento dos soles é a transformação que sofrem, com o tempo, as soluções de sais hidrolisáveis.

Para estudarmos as sensibilidades de algumas riscas espectrais, preparámos soluções diluídas de sais de vários metais, que, ainda alguns meses depois de preparadas, estavam absolutamente límpidas; com o tempo observámos uma turvação crescente, e hoje quasi tôdas teem um depósito abundante. Com as soluções de cloreto estânico fizemos, em dias sucessivos, dosagens pelo método iodométrico, e verificámos que, mesmo com o intervalo de um dia, havia baixa apreciável no título da solução; isto é devido a que o hidróxido de estanho, formado por hidrólise e que está no estado coloidal, não é reduzido pelo ferro. Numerosos estudos teem sido feitos últimamente por métodos mais rigorosos; e com as mesmas conclusões qualitativas⁽⁷⁾.

O fenómeno é conhecido há muito; já Kohlrausch notou anomalias na conductibilidade do cloreto estânico.

Assim como os soles envelhecem, o mesmo sucede com os geles, e nota-se muitas vezes a tendência para a transformação de partículas amorfas em cristalinas, para o aumento do tamanho das partículas, para reacções químicas e trocas de substâncias com o meio exterior. O envelhecimento leva por vezes à sinerese (8).

Um fenómeno muito relacionado com o envelhecimento é a adaptação. Entende-se por adaptação a propriedade, que tem alguns colóides, de apresentar valores de coagulação que dependem da velocidade com que se junta o electrólito coagulante. A adaptação pode corresponder a uma instabilização ou a uma estabilização. As causas são semelhantes às que estudámos a propósito do envelhecimento.

A importância que os fenómenos que acabamos de estudar tem para a biologia, é manifesta, pois a evolução e a adaptação dos colóides fazem lembrar o que se passa com os organismos vivos.

Referir-nos-emos apenas a um trabalho recente de Dumanski (9) onde há referências extensas à literatura sobre o assunto.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Jablczynski. Roczniki Chemji (Varsovia) 254-58-1931.
- 2) Nichols. Journ. Phys. Chem. 36-505-1932.
- 3) Preis. Koll. Zeit. 64-36-1933.
- 4) Krestinkaja. Koll. Zeit. 65-187-1933.
- 5) Zocher. Koll. Beih. 28-167-1929, Zeit. an. Chem. 186-75-1930.
- 6) Kruyt. Zeit. phys. Chem. 167-137, 149, 312-1934.
- 7) Meunier. Chim. et. Ind. 27-1017-1932, Jander Chem. Zeit. 58-247-1934, Guéron. Bull. Soc. Chim. de France. (5) 1-573-1934, 5 (1) 561-1934.
- 8) Lottermoser. Koll. Beih. 38-1-1933.
- 9) Dumanski. Koll. Zeit. 59-314-1932.

X) Tixotropia

A tixotropia foi, pela primeira vez, bem caracterizada por Szegvari e Schalek (4), que trabalharam com soles de hidróxido de ferro preparados segundo Graham. Consiste na transforma-

ção dum gele em sole por simples agitação; o fenómeno é reversível e o sole em repouso solidifica novamente.

Já muito mais cedo se tinham observado fenómenos que hoje reconhecemos como tixotropia, mas o assunto não tinha ainda sido tratado com a devida atenção. Assim, já von Kuhne em 1863 (2) observou que um nemátodo atravessa com facilidade o tecido muscular da rã; as fibras desaparecem à sua passagem para depois se formarem novamente. Em 1898 Barus (3) obteve com gelatina fenómenos tixotrópicos, e o mesmo sucedeu a Svedberg em 1921 (4) com uma solução coloidal de *CdO*. Examinando com cuidado a literatura antiga, encontram-se freqüentes vezes casos de tixotropia que passaram despercebidos.

A sensibilidade à agitação pode não se manifestar por liquefação, e Ulman (5) demonstrou que soluções de acetil-celulose em ácido acético glacial tinham, depois de agitadas, uma pressão de vapor maior que a do ácido; deixando repousar a solução, a pressão de vapor baixa e toma valores menores do que os correspondentes ao solvente; a experiência pode-se repetir quasi indefinidamente. Herzog (6) e colaboradores verificaram que soluções de derivados da celulose mostram, antes e depois duma agitação, valores diferentes da despolarização da luz de Tyndall; a transformação mostrou-se também reversível.

Chama-se também tixotropia à diminuição de viscosidade por agitação; o sole pode não solidificar.

O número de geles tixotrópicos que hoje conhecemos é extraordinariamente grande (7), e podemos com confiança falar num estado tixotrópico, pois parece que um gele com uma concentração suficiente de fase dispersa, pode ser levado a êste estado.

Muitos geles, como a argila, o mel, a pasta de cimento, as tintas de óleo e os geles de borracha, podem ser levados ao estado tixotrópico. Como notamos, não só os geles num estado de divisão já muito avançado, são tixotrópicos, mas também os de divisão mais grosseira, ou pastas.

As aplicações da tixotropia são já hoje numerosas: o fabrico de artigos de borracha moldados é feito com pastas tixotrópicas (8); a obtenção de pastas de porcelana plástica depende, em parte, das propriedades tixotrópicas (9); uma boa tinta de óleo deve ser tixotrópica, com tempo de solidificação compreendido entre valores bastante próximos (10).

Muitos geles que formam os organismos vivos são tixotrópicos, e o estudo desta propriedade deve dar resultados importantes. O nome tixotropia deve-se ao biólogo Peterfi (41).

A reprodução exacta dos objectos depositados, por certos terrenos, depende, muitas vezes, das propriedades tixotrópicas dos geles formados por êsses terrenos quando misturados com água. Freundlich (42) estudou os xistos de Solnhofen, que mostram com grande nitidez a forma de animais marinhos. Estes xistos foram formados por depósitos de poeiras, em regiões muitas vezes cobertas pela água do mar. Verificou Freundlich que o xisto, pulverizado e misturado com água, dava uma pasta tixotrópica que se prestava extraordinariamente bem para a moldagem; as impressões digitais eram reproduzidas com perfeita fidelidade. Os escorregamentos, como o que recentemente se deu em Lyon, podem ser explicados pela tixotropia dos geles que formam os terrenos; estes seriam liquefeitos por um abalo sísmico.

O estudo da tixotropia tem sido feito pela medida duma grandeza a que se chama tempo de solidificação. O processo mais simples de fazer esta medida consiste em colocar o sole num tubo de ensaio, agitar bem e deixar repousar até que o gele não se deforme por inversão do tubo; o tempo de repouso necessário para obter êste resultado é o chamado tempo de solidificação. Foi êste o método usado pelos descobridores da tixotropia e por Freundlich e colaboradores (43). Êste autor usou ainda um outro método, que consiste em colocar no sole uma esfera de vidro ou de outra substância e verificar se a esfera se desloca por inversão do tubo.

O método não é seguro, pois, como Freundlich demonstrou, o estado inicial do sole parece bem definido, mas não o estado final; um gele que esteve em repouso durante um certo tempo é mais difficil de liquefazer do que o mesmo gele com um tempo de repouso menor. O tempo de solidificação aumenta com o diâmetro do tubo empregado na medição (44), e para obter resultados comparáveis é preciso usar tubos com diâmetros diferentes de menos de meio milímetro.

Podemos facilmente explicar a variação do tempo de solidificação com o diâmetro do tubo, se entrarmos um pouco mais a fundo no fenómeno da tixotropia. Consiste êste não só num aumento de viscosidade com o tempo, mas também no aparecimento de propriedades características dos sólidos, como a elasticidade.

Num líquido perfeito, a força que actua sobre a unidade da superfície de separação de duas camadas de líquido, é dada por:

$$\tau = \eta \frac{du}{dy};$$

em que $\frac{du}{dy}$ é o componente, do gradiente de velocidade, perpendicular à superfície no ponto y . Uma força infinitamente pequena provoca o deslocamento de camadas de líquido em relação umas às outras e, quando a força é nula, o gradiente é também nulo. Se collocarmos num tubo de ensaio um líquido muito viscoso, e se, depois de atingida a posição de equilíbrio do líquido, o invertermos, nunca conseguimos colocar a superfície do líquido bem horizontal; o peso duma camada, paralela à superfície, tem um componente segundo o plano desta, que tende a fazê-la escorregar sobre as vizinhas; a força que assim actua é dirigida dos pontos mais altos para os pontos mais baixos da camada e é tanto maior quanto maior for o seu peso e, portanto, o diâmetro do tubo. Um líquido pode num tempo fixo sofrer uma deformação apreciável num tubo dum certo diâmetro e isto não acontecer em tubos de menor diâmetro; o tempo de solidificação aumentará com o diâmetro do tubo.

A viscosidade de todos os soles tixotrópicos, e de alguns outros, é anómala; a força tangencial é dada pela equação: ⁽¹⁵⁾

$$\tau = \eta \frac{du}{dy} + \eta_0,$$

isto é, para que o gradiente seja diferente de zero, é preciso que a força tangencial tenha um valor finito e maior que η_0 . A este valor mínimo η_0 chama-se elasticidade de escorregamento; quando a força tangencial tem valores mais baixos, produz-se uma deformação elástica. A elasticidade de escorregamento encontra-se sempre nos sólidos. As teorias de Kuhn e Eischitz atrás referidas preveem, para $\frac{du}{dy} = 0$, $\tau = 0$, e não se devem confundir as duas anomalias.

Para que num líquido com viscosidade anómala, haja escorregamento, nas condições acima referidas para um líquido per-

feito, é preciso que o peso das camadas paralelas à superfície ultrapasse um certo limite; o escorregamento poderá ser possível só para tubos que ultrapassem um certo diâmetro. Nos soles tixotrópicos o valor de η_0 aumenta com o tempo, como demonstrou Freundlich, e, portanto, o tempo de solidificação aumentará com o diâmetro do tubo. A inclinação do tubo deve também influir.

As experiências de Deutsch mostram bem que, de facto, a variação do tempo de solidificação é apenas um efeito mecânico, e que de maneira nenhuma corresponde a variações do estado do sole, com as dimensões do vaso que o contém. Assim, colocou um gele tixotrópico de hidróxido de ferro num recipiente de secção rectangular, em que os dois lados do rectângulo diferiam muito; conseguiu obter geles que se deformavam quando o recipiente tinha o lado maior vertical e que não se alteravam quando o lado menor estava na mesma posição.

As medidas de Freundlich e colaboradores determinam grosseiramente o tempo necessário para que η_0 atinja um certo valor.

Um método usado por Szevgari e Schalek (¹⁶) consiste em determinar, no ultramicroscópio, o tempo necessário para que num sole bem agitado cesse o movimento Browniano. Por agitação, este começa novamente e, para os soles de hidróxido de ferro, obtiveram, estes autores, tempos concordantes com os achados pelo método de Freundlich. O resultado não é evidente.

A tixotropia pode ser estudada com métodos mais exactos, e Freundlich usou para isso um viscosímetro do tipo de Couette. O valor de η_0 foi determinado por Freundlich a partir da torção do fio necessária para iniciar um movimento relativo e permanente dos dois cilindros, ou começando a medida com o fio já torcido e vendo qual era o ângulo de torção com que o movimento relativo dos cilindros cessava. A partir destes números, conhecendo as constantes do aparelho, é fácil determinar η_0 . Usando soles com vários tempos de repouso, é possível ver como varia η_0 , com o tempo. O tempo de solidificação será o tempo necessário para que esta grandeza atinja um valor arbitrariamente fixado. Freundlich verificou que η_0 aumentava ainda, muito depois de, pelo método do tubo invertido, se verificar solidificação.

De Waele (¹⁷) usou também viscosímetros do tipo de Couette, mas as suas medidas foram conduzidas dum maneira que se não

presta a determinar tempos de solidificação. Assim verificou num sole bem agitado, que, para uma velocidade do cilindro exterior de 50 rotações por minuto, o ângulo de torsão do fio era de 50° ; quando o sole repousava dois minutos, o ângulo de torsão era ao princípio de 60° e voltava, depois de algum tempo, ao valor que tinha quando o sole era agitado; deixando repousar dez minutos, o ângulo de torsão era de 70° e voltava com o tempo a 50° . Trata-se duma tixotropia nítida. De Waele estudou também, com um viscosímetro do tipo Ostwald, o valor de η_0 e a sua variação com o tempo.

Mc. Millen ⁽⁴⁸⁾ usou um viscosímetro de Kampf (tipo Couette), mas calculou as viscosidades pela lei de Newton e observou a variação da grandeza assim calculada (que não é a viscosidade) com o tempo de repouso. Observou casos de tixotropia nítida em tintas de óleo.

O aparelho mais engenhoso é certamente o tixotómetro de Pryce Jones ⁽⁴⁹⁾. A construção baseia-se no princípio de Couette, mas o cilindro interior é movido por um grupo astático de dois magnetes que estão ligados ao fio de torsão; um destes magnetes é actuado por um electro-íman que provoca a torsão do fio, e, regulando convenientemente a corrente eléctrica, podemos levá-la a um valor desejado. O fio de torsão tem um espelho que projecta a imagem duma pequena lâmpada sobre um cilindro com o eixo perpendicular ao fio. Êste cilindro pode ser animado dum movimento de rotação por meio dum motor, e êste movimento liga e desliga automaticamente o circuito do electro-íman. Para isso envolve-se o cilindro, junto à base, com um anel que cobre metade da circunferência. Uma das extremidades do circuito liga-se a êste anel e a outra liga-se a uma mola que assenta no anel para certas posições do cilindro. O anel metálico tem uma gradação; para uma velocidade de rotação correspondente a uma volta em dez minutos, o tempo, que decorre entre o início do movimento do cilindro e a interrupção do circuito electromagnético, é dado por leitura directa da posição da mola no início. A posição do fio e a torsão máxima provocada pelo circuito electromagnético, são reguladas de tal maneira que, quando o ângulo de torsão é nulo, a imagem da lâmpada cai junto à outra base. Êste cilindro é envolvido em papel fotográfico e o quarto é iluminado a vermelho. Veja se a figura 3.

Para fazer uma medida, coloca-se a mola numa divisão da

escala e assim se provoca a torsão do fio; deita-se a solução bem agitada no viscosímetro e liga-se o motor, que actua o cilindro coberto de papel sensível, e a lâmpada que se reflecte no espelho. Assim, depois de decorrido um tempo conhecido, o circuito electromagnético é desligado e o cilindro interior do

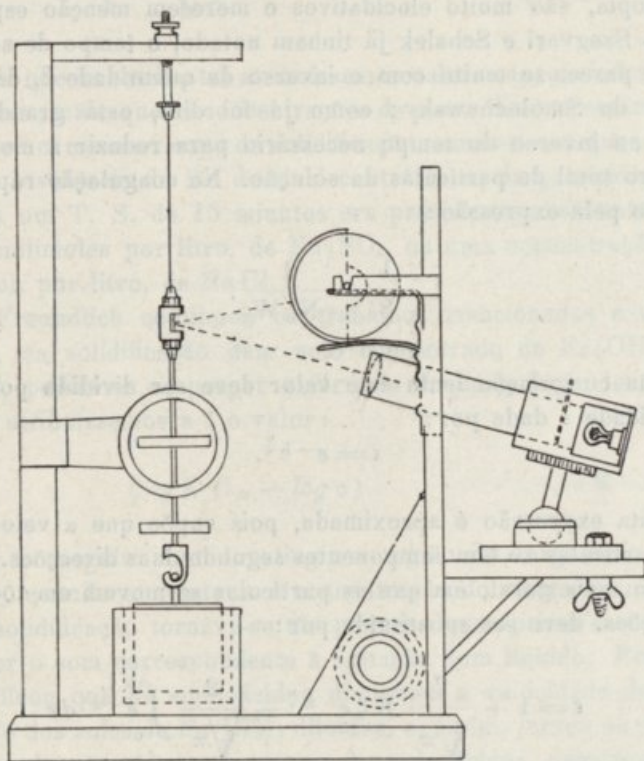


FIG. 3

viscosímetro volta à posição de equilíbrio; a imagem da lâmpada traça uma curva no papel sensível. O cilindro interior, quando se trata de soles tixotrópicos, não volta à posição que corresponde a um ângulo de torsão nulo, mas à que corresponde ao valor de η_0 do sole. Um exame da curva mostra-nos então as anomalias da viscosidade do líquido e o valor de η_0 . Para vermos como o repouso influi nas propriedades do sole, basta repetir a experiência, com a mola assente em diferentes pontos da escala; a solução que se coloca no viscosímetro deve,

antes de cada medida, ser bem agitada. A determinação de tempos de solidificação, com este aparelho, faz-se como foi indicado por Freundlich, pois o método é um aperfeiçoamento do já usado por este autor. Os estudos de Pryce Jones referem-se principalmente a tintas de óleo.

Os estudos de Freundlich e dos seus colaboradores, sobre tixotropia, são muito elucidativos e merecem menção especial. Como Szegvari e Schalek já tinham notado, o tempo de solidificação parece-se muito com o inverso da quantidade β , das fórmulas de Smoluchowsky; como já foi dito, esta grandeza é igual ao inverso do tempo necessário para reduzir a metade o número total de partículas da solução. Na coagulação rápida, β é dado pela expressão:

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{N_0 W},$$

mas na coagulação lenta este valor deve ser dividido por uma quantidade ε dada por:

$$\varepsilon = e^{-K\zeta}.$$

Esta expressão é aproximada, pois supõe que a velocidade das partículas só tem componentes segundo duas direcções. Para o caso mais geral, em que as partículas se movem em tôdas as direcções, deve ser substituída por:

$$\varepsilon = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} K\zeta e^{-K\zeta} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{K\zeta} e^{-x^2} dx$$

β toma então a forma:

$$\beta = v_s = N_0 W \left(1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} K\zeta e^{-K\zeta} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{K\zeta} e^{-x^2} dx \right).$$

Szegvari e Schalek applicaram, para calcular o potencial ζ , uma fórmula empírica proposta por Freundlich:

$$\zeta = K_1 \log \frac{\gamma}{c},$$

c = concentração do electrólito
 K_1 e γ = constantes

e verificaram que o inverso do tempo de solidificação ou, como lhe chamaram, a «velocidade de solidificação» era dada pela expressão:

$$v_s = N_o W \left(1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} K_3 \log \frac{\gamma}{c} e^{-K_s \log \frac{\gamma}{c}} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{K_s \log \frac{\gamma}{c}} e^{-x^2} dx \right),$$

desde que às constantes atribuíssimos valores apropriados. Verificaram, mais, que as concentrações de electrólito necessárias para obter um mesmo tempo de solidificação, aumentavam quando diminuía a valência do ião de sinal contrário ao da partícula: assim, para um T. S. de 15 minutos era precisa uma concentração de 11 milimoles por litro, de Na_2SO_4 , ou uma concentração de 67 mmol. por litro, de $NaCl$.

Freundlich continuou os trabalhos mencionados e verificou que, na solidificação dum sole concentrado de $Fe(OH)_3$, com KCl , podíamos empregar a fórmula da coagulação lenta desde que atribuíssimos a ζ o valor:

$$\zeta = K (\lambda_u - \log c) \quad \lambda_u \text{ e } K = \text{constantes}$$

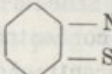
Não conseguiu contudo atingir a região de coagulação rápida, pois, quando aumentava a concentração do electrólito, o tempo de solidificação tornava-se tão pequeno que apenas se conseguia obter o som correspondente à agitação dum líquido. Freundlich verificou que os aminoácidos diminuem a velocidade de coagulação dos soles de $Fe(OH)_3$ diluídos, e, assim, juntou ao sole concentrado quantidades pequenas de aminoácidos, para aumentar o tempo de solidificação. A experiência foi coroada de sucesso e conseguiu atingir a região de coagulação rápida. Para essa região, a velocidade de solidificação é dada por:

$$v_s = N_o W$$

e os números achados estão de acôrdo com os calculados. Num outro trabalho repetiu as experiências de Schalek e Szegvari; achou que, quando a concentração do electrólito com ião negativo monovalente tinha o valor 50 mmol. por litro, para obter o mesmo T. S., eram precisas, de electrólitos com iões negativos

di e trivalentes, respectivamente, as concentrações 10 e 7 mmol. por litro. As diferenças são menores do que no caso da coagulação, mas a marcha é a mesma. Muitos outros factores influem na velocidade de solidificação, mas a influência manifesta-se sempre no sentido em que é actuada a coagulação.

O estudo dos soles de hidróxido de alumínio⁽²⁰⁾ deu os mesmos resultados na acção dos electrólitos; verificou-se, além disso, que a birrefringência de corrente era favorecida nas mesmas condições do que a tixotropia. O mesmo foi verificado por Zocher e Albu⁽²¹⁾ para os soles tixotrópicos de dibenzoilcistina e malonato de bário, e por Recklinghausen⁽²²⁾ para o com-

posto  $\text{posto } \begin{array}{c} \text{---N} \\ \text{---S} \end{array} \text{C} \text{---SH} .$ Papkowa-Kwitzel⁽²³⁾ verificou

que, na benzopurpurina e crisofenina, a tixotropia era também favorecida pela presença de varetas. As pastas tixotrópicas, em que as partículas são pelo menos microscópicas, são quasi sempre formadas por partículas alongadas (varetas).

Em todos os casos, quando o excesso de electrólito é muito grande, desaparece a tixotropia e dá-se, muitas vezes, a sinerese. É freqüente obtermos um gele que, depois de poucas agitações, entra em sinerese. Pode também acontecer, obtermos um sole não tixotrópico, ou termos um T. S. mais elevado do que os correspondentes a quantidades de electrólito mais baixas; para estas concentrações de electrólito, os sistemas, geles ou soles, são instáveis; uma agitação leva à sua destruição. Temos o estado tixo-instável segundo a expressão de Heller⁽²⁴⁾. Este investigador verificou que podíamos obter um gele tixotrópico de hidróxido de ferro, descarregando as partículas por diálise.

A variação de T. S., com a concentração da fase dispersa, pode dar-se, como no caso da coagulação, nos dois sentidos, mas é sempre difícil obter geles tixotrópicos com concentrações de fase dispersa muito baixas, pois as partículas estão a distâncias muito grandes. É muito mais vulgar uma diminuição de T. S.

Um caso, em que a tixotropia parece não depender da carga da partícula, é o da bentonite⁽²⁵⁾. Este mineral, que se encontra nos Estados Unidos, tem a propriedade de formar, com a água, uma pasta tixotrópica, mas perde a tixotropia quando eliminamos, os metais alcalinos, por electro-diálise. Se formarmos pastas com a substância assim obtida e soluções de electrólitos, podemos nova-

mente reproduzir uma tixotropia. O estudo do T. S. levou à conclusão de que não era o potencial ζ o factor mais importante, mas sim a aptidão da substância para a imbibição; assim o demonstrou o estudo do volume do sedimento obtido a partir das suspensões diluídas, e a determinação da água absorvida por grama da substância quando em contacto com soluções salinas. Aos mesmos resultados chegou Jeppersen ⁽²⁶⁾ pelo estudo das pastas formadas por certas argilas.

Interessantes experiências fez Werner ⁽²⁷⁾ com suspensões de Bolus Alba ($H_4Al_2Si_2O_9$). As suspensões d'este mineral em água, formam flóculos quando adicionadas de electrólitos; os flóculos são destruídos por agitação, para se formarem novamente durante o repouso. A quantidade de água nos flóculos aumenta quando aumenta, dentro de certos limites, a concentração do electrólito. A água está intimamente ligada, pois flóculos obtidos numa solução de permanganato de potássio, separados desta solução e suspensos em água pura, não coram esta. As camadas de solução aderente, são destruídas por agitação, pois a suspensão acima obtida, depois de agitada, dá um líquido corado. As partículas de Bolus, nos flóculos, estão separadas por camadas de líquido visíveis ao microscópio e da ordem de grandeza de 3μ .

Á volta de superfícies macroscópicas também se formam camadas de líquido que aderem com rigidez; assim o demonstram as experiências de Ettisch e Zwanzig sobre a variação aparente do potencial ζ , com a velocidade da corrente que atravessa o capilar. Haller ⁽²⁸⁾ agitou diversos líquidos com substâncias grosseiramente pulverizadas (as partículas tinham dimensões muito superiores às coloidais) e verificou que o volume do sedimento, mesmo depois de longo tempo de repouso, variava com a natureza do líquido; por centrifugação o volume diminuía apreciavelmente; não se podia atribuir o fenómeno a uma sedimentação incompleta, pois os líquidos mais viscosos eram, muitas vezes, aqueles com que se obtinham menores volumes.

A tixotropia não é mais do que uma gelatinização, e este fenómeno é conhecido há muito tempo; é sabido que alguns soles de proteínas, sabões, agar-agar e muitos outros, gelatinizam por arrefecimento; a preparação das geleias comestíveis data de tempos remotos. A gelatinização não é instantânea, e podemos obter soles sobrearrefecidos que evoluem lentamente para o

estado de gele. A descoberta de Szegvari e Schalek consistiu em verificar que a agitação podia liquefazer um gele.

Já falámos na constituição dos geles, e vimos que se pode provocar uma gelatinização: valorizando as forças de atracção, diminuindo as forças de repulsão e criando novas forças que mantivessem unidas as partículas. Segundo este esquema podemos, mais ou menos como Ostwald (29), concluir que uma gelatinização pode ser provocada por:

a) Aumento de concentração da solução (valorização de forças de atracção).

b) Descarga das partículas (diminuição de forças de repulsão).

c) Variação de temperatura (explicitamente, variação da energia cinética das partículas).

d) Aumento de volume das partículas $\left\{ \begin{array}{l} 1) \text{ variação de constituição.} \\ 2) \text{ formação de solvatos.} \end{array} \right.$

e) Orientação das partículas.

Estas causas não são absolutamente independentes em todas as condições, mas podem ser tomadas como variáveis independentes.

A gelatinização por orientação das partículas compreende-se bem quando examinamos as figuras 4 e 5. Uma assimetria



Fig. 4



Fig. 5.

na hidratação, como supôs Bungenberg de Jong (40), ou uma assimetria na distribuição da carga, como supôs Thiessen (38), favorecem muito este processo de gelatinização, só possível com partículas não esféricas.

Vimos que a tixotropia era, como devemos esperar, favorecida: por um aumento de concentração do sole, por uma descarga

das partículas, pela imbibição da substância que forma a fase dispersa e quando a forma das partículas difere da esférica.

A concentração, só por si, não pode explicar a solidificação e a liquefacção, pois a concentração do sole e gele são iguais; o mesmo podemos dizer da descarga. Uma orientação destrutível por agitação, ou uma camada de líquido rígida e também destrutível por agitação, podem explicar a tixotropia. Uma concentração muito baixa ou uma carga excessiva, podem evitar a solidificação.

Os dois mecanismos referidos são os que até hoje tem sido propostos para explicar a tixotropia. O primeiro é o adoptado por Freundlich, Zoher (30), Bary (31) etc.; o segundo é adoptado por Ostwald (29), Hauser (32), Kistler (33), Deutsch (34) e outros.

Não nos parece fácil explicar, com o primeiro mecanismo, a tixotropia de partículas esféricas; o segundo não está de acôrdo com observações, feitas por Kistler (35), Fricke (36), Kallman e Kreidl (37), sobre a variação da constante dielétrica, durante a solidificação; para os soles de pentóxido de vanádio e de hidróxido de alumínio a variação é muito pequena; não temos acôrdo com a formação de camadas de dipolos de água, não orientáveis pelo campo eléctrico.

No primeiro mecanismo, o aumento do tamanho das partículas pode favorecer a tixotropia, pela formação de partículas ainda mais alongadas; no segundo, a tixotropia deve ser desfavorecida, pois a distância entre as partículas torna-se maior. Isto, está claro, supondo a carga das partículas constante.

A relação entre a tixotropia e a coagulação explica-se perfeitamente no primeiro mecanismo, pois a formação do esqueleto rígido é já um princípio de coagulação. Pode-se ainda admitir que o tamanho da partícula aumenta durante a solidificação, e que depois se forma o esqueleto rígido.

Um estudo feito por Thiessen (38) sobre a gelatinização dos soles de sabões, parece-nos dar uma imagem exacta dêste fenómeno. Êste autor verificou que a partícula dos soles de sabão tem a forma de varetas, e por estudos roentgenográficos demonstrou que, na vareta, as unidades, correspondentes à molécula de sabão não polimerizada, estão dispostas perpendicularmente ao eixo maior; a densidade da carga é, portanto, maior nas faces alongadas do que nas que correspondem às extremidades da vareta. Num outro trabalho, foi preparado um sole a uma temperatura elevada, sobrearrefecido e estudada, durante a

solidificação, a variação da conductibilidade eléctrica e da birrefringência de corrente; a primeira grandeza variou muito pouco e a segunda aumentou muito. Este resultado só pode ser explicado por uma ligação de partículas ponta a ponta, pois a birrefringência aumentaria com o alongamento e a conductibilidade manter-se-ia praticamente constante; a carga das extremidades é pequena e não sofre uma variação apreciável, e, como as partículas no seu movimento se orientam na direcção do campo eléctrico, não há variação apreciável de mobilidade. Nos geles notou, o autor, a existência de esqueletos formados pelo entrelaçamento de partículas com dimensões relativamente grandes.

Podemos supor que a gelatinização do sole tixotrópico tem o mecanismo de Thiessen, e então as relações com a coagulação são evidentes. Quando agitamos, como as extremidades duma partícula podem ficar situadas em regiões do líquido com velocidades diferentes, há forças que tendem a dividi-la, como demonstrou Kuhn⁽³⁹⁾; se as ligações entre as partículas não são muito sólidas, temos a divisão, e o sistema volta ao estado líquido. Uma assimetria na distribuição da carga, como supõe Thiessen⁽³⁸⁾, ou uma assimetria da hidratação, como supõe Bungenberg de Jong⁽⁴⁰⁾, facilitarão muito a formação de esqueletos, que podem espalhar-se por toda a solução.

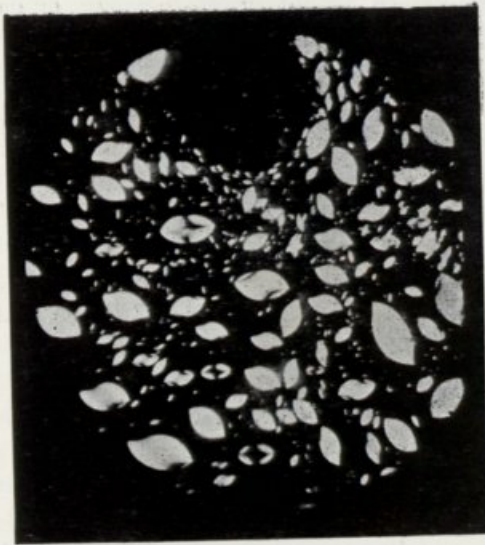
Quando a coagulação fôr desordenada, as partículas tendem a tomar a forma esférica e a tixotropia será evitada. Um excesso muito grande de electrólito, ou uma concentração excessiva do sole, podem provocar a coagulação desordenada, não só por desaparecimento das assimetrias da carga (a partícula está completamente descarregada), como também pela rapidez com que o sistema evoluciona. Assim se explica o aumento do tempo de solidificação, quando a quantidade de electrólito excede um certo limite. Também podemos concluir que, quando a concentração do sole fôr muito pequena, se devem formar estruturas muito abertas e que o líquido contido nos poros se deve eliminar facilmente; foi o que observaram Papkowa-Kwitzel⁽⁴¹⁾ e Rabinerson⁽⁴²⁾.

O segundo mecanismo é o que devemos aplicar à bentonite e a casos semelhantes, pois parece que neste caso o ótimo de tixotropia coincide com o ótimo de imbibição e, portanto, com uma maior tendência para formar camadas, de líquido, ligadas à partícula. É preciso também não haver uma carga excessiva, pois



FIG. 6

Tactóides num sole de hidróxido de ferro.

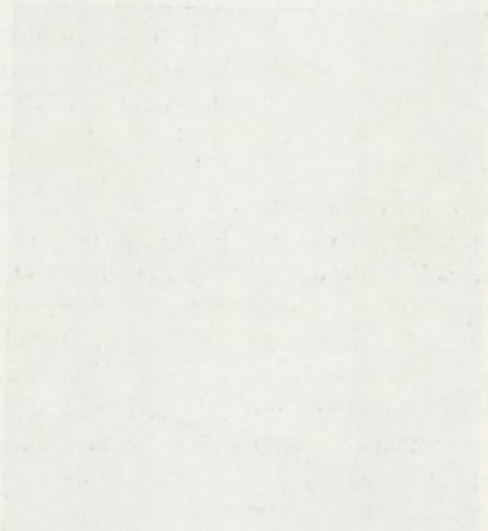


Tactóides num sole de pentóxido de vanádio.

The first of these is the fact that the majority of the cases of this disease are reported from the United States and Europe. It is not known whether this is due to a higher prevalence of the disease in these countries or to a higher incidence of reporting. The second fact is that the disease is more common in the young than in the old. This is probably due to the fact that the young are more likely to be exposed to the disease. The third fact is that the disease is more common in the male than in the female. This is probably due to the fact that the male are more likely to be exposed to the disease.



The fourth fact is that the disease is more common in the winter than in the summer. This is probably due to the fact that the disease is more likely to be spread by contact with the disease carrier in the winter. The fifth fact is that the disease is more common in the city than in the country. This is probably due to the fact that the city are more likely to be exposed to the disease.



The sixth fact is that the disease is more common in the winter than in the summer. This is probably due to the fact that the disease is more likely to be spread by contact with the disease carrier in the winter. The seventh fact is that the disease is more common in the city than in the country. This is probably due to the fact that the city are more likely to be exposed to the disease.

isso aumentaria as forças de repulsão. Uma descarga completa, como a produzida por um grande excesso de electrólito, levará à união das partículas e, portanto, ao desaparecimento da tixotropia. Os estudos de Freundlich confirmam este modo de ver. Aqui, como no caso anterior, a tixotropia é precursora duma coagulação completa.

O estudo das pastas de bentonite e Bolus Alba demonstrou que das partículas irradiam forças com um raio de acção muito grande ($120\ \mu\mu$ para as primeiras e $3\ \mu$ para as segundas); de maneira nenhuma podemos supor que se trata de forças de afinidade química ou de forças de Van der Waals. A origem destas forças tem sido explicada de variadas maneiras; Haber⁽⁴³⁾ fala em forças de polarização da dupla camada, comparando a união das partículas com a união dos átomos segundo o esquema de Kossel e Lewis; Ostwald⁽²⁹⁾ fala em orientação de dipolos, mas, como vimos, estas forças não diferem necessariamente das de Van der Waals. Recentemente, London, a partir de mecânica ondulatória, previu a existência de forças de grande raio de acção, que podem explicar a estabilidade dum gele⁽⁴⁴⁾.

Forças da natureza mencionada, foram também notadas, por Zocher⁽⁴⁵⁾, nas ilhas anisotrópicas, que se formam nos soles de pentóxido de vanádio e benzopurpurina, a que chamou tactoides; recentemente, no nosso Laboratório, Coper⁽⁴⁶⁾ conseguiu obtê-los, também, em soles de hidróxido de ferro (fig. 6). Estas ilhas são formadas por aglomerações de partículas orientadas e separadas por distâncias apreciáveis. Zocher observou, também, em soles velhos de hidróxido de ferro, a formação de camadas anisotrópicas paralelas (Schillerschichten) e separadas por camadas de sole isotrópico; a distância entre as diferentes camadas é constante para um mesmo sole e diminui com a quantidade de electrólito que juntamos; as distâncias observadas por Zocher são da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz visível; dão-se fenómenos de interferência.

O estudo das forças, que actuam entre as partículas, tem extraordinária importância não só para os problemas que referimos, mas também no estudo da coagulação lenta, que tem ainda muitos pontos escuros. É destas forças que depende a aderência; esta é representada pelo factor γ da nossa dedução.

Um método elegante para liquefazer os geles tixotrópicos consiste no emprêgo das ondas ultra-sonoras; estas podem ser

obtidas com um quartzo piezoelétrico. Freundlich⁽⁴³⁾ verificou que o tempo de solidificação dum sole liquefeito por êste processo, coincidia com o obtido depois duma agitação mecânica. É possível que isto nem sempre suceda, pois a agitação mecânica forma superfícies de contacto entre o sole e o ar, o que pode alterar a marcha da solidificação. Uma das virtudes da agitação por ondas pode ser a eliminação desta complicação.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Szegvari e Schalek. Koll. Zeit. 32-318-1923, 33-326-1923.
- 2) Von Kuhn. Virchows Arch. 26-222-1863.
- 3) Citado em Pryce Jones. Journal of Oil Paint. Ass. Chemists. 17-305-1934.
- 4) Svedberg. Koll. Zeit. 28-218-1921.
- 5) Ulman. Zeit. Phys. Chem. 166-147-1933.
- 6) Herzog e col. Trans. Far. Soc. 29-60-1933.
- 7) Ver Freundlich. Kapillarchemie.
- 8) British Patent. 342-469-1931.
- 9) Jeppersen. Koll. Zeit. 57-175-1931.
- 10) Pryce Jones. Loc. cit.
- 11) Peterfi. Arch. für Ent. Mechan. der Organ. 112-660-1927.
- 12) Freundlich. Trans. Far. Soc. 30-333-1934.
- 13) Freundlich. Koll. Zeit. 27-129-1925, 40-19-1926, 41-102-1927, 44-309-1928, 45-348-1928, 46-289-1928. Zeit. Phys. Chem. 121-463-1926, 131-278-1928, A 160-469-1932. Koll. Beih. 25-231-1927, 36-43-1932, 37-223-1933. Trans. Far. Soc. 31-769-1935.
- 14) Deutsch. Zeit. Phys. Chem. A 150-161-1930.
- 15) Hastchek. Die Viskosität der Flüssigkeiten. Reiner. Koll. Zeit. 65-45-1933.
- 16) Szegvari e Schalek. Loc. cit.
- 17) De Waele. Journ. of Rheology. 3-76, 163, 180-1932.
- 18) Mc. Millen. Journ. of Rheology. 3-76, 163, 180-1932.
- 19) Pryce Jones. Loc. cit.
- 20) Aschenbrenner. Zeit. Phys. Chem. 127-415-1927.
- 21) Zocher e Albu. Koll. Zeit. 46-27-1928.
- 22) Recklinghausen. Koll. Zeit. 60-34-1932.
- 23) Papkowa-Kwitzel. Koll. Zeit. 69-57-1934.
- 24) Heller. Koll. Zeit. 50-125-1930.
- 25) Freundlich. Koll. Beih. 36-43-1932, Buzagh. Koll. Zeit. 47-223-1929, Hauser. Koll. Zeit. 48-57-1929.
- 26) Jeppersen. Koll. Zeit. 57-175-1931.
- 27) Werner. Ber. der Deutsch. Chem. Gesellsch. 62-1525-1929.
- 28) Haller. Koll. Zeit. 48-366-1928.

- 29) Ostwald. Koll. Zeit. 46-248-1928.
- 30) Zocher. Zeit. an. allg. Chem. 147-91-1925.
- 31) Bary. Comp. rend. 186-1539-1928, 187-538-1928, 196-183-1933.
- 32) Hauser. Koll. Zeit. 48-57-1929, Journ. of Rheology. 2-5-1931.
- 33) Kistler. Journ. Phys. Chem. 35-85-1931, 36-2948-1932.
- 34) Deutsch. Loc. cit.
- 35) Kistler. Loc. cit.
- 36) Fricke. Zeit. an. allg. Chem. 196-120-1931.
- 37) Kallman e Kreidl. Zeit. Phys. Chem. A 159-322-1932.
- 38) Thiessen. Zeit. Phys. Chem. A 156-457-1931.
- 39) Kuhn. 62-269-1933.
- 40) Bungenberg de Jong. Zeit. Phys. Chem. 30-205-1927.
- 41) Papkova-Kwitzel. loc. cit.
- 42) Rabinerson. Koll. Zeit. 68-305-1934.
- 43) Haber. Journ. of Franklin Instit. pág. 437-1925.
- 44) Ver Freundlich. Thixotropy. Actualités Scientifiques et Littéraires.
- 45) Zocher. Loc. cit.
- 46) Coper. Revista da Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra 3-304-1935.

PARTE II

Tixotropia do pentóxido de vanádio

1) O sole de pentóxido de vanádio

Os soles de pentóxido de vanádio por nós estudados, foram sempre obtidos pelo método de Biltz⁽¹⁾: a quatro gramas de metavanadato de amônio (Merck, puro, pro analisi) juntam-se 30 cc. de HCl a 3,7^o%, pouco a pouco, e triturando sempre num almofariz. Separa-se o precipitado vermelho acastanhado de V_2O_5 *aq.*, da solução de HCl, por filtração através dum filtro de Iena; lava-se com água fria, não deixando nunca secar o precipitado (isto pode provocar o entupimento do filtro). Quando o filtrado tomar uma côr vermelha, lava-se mais uma ou duas vezes e esgota-se bem a água do precipitado; remove-se este para um frasco com rôlha de vidro, bem estanque, e previamente bem lavado com água quente. Agita-se durante duas horas (a agitação mecânica é muito conveniente para obter soles com propriedades comparáveis) com um volume de água que depende da concentração do sole que queremos obter (75 cc. no nosso caso) e deixa-se depois em repouso durante umas doze horas. Centrifuga-se para depositar a parte não peptizada, convindo não usar uma velocidade de rotação superior a 2000 voltas por minuto.

Caso as operações sejam bem conduzidas, obtemos um líquido vermelho acastanhado, sendo a côr muito intensa; a formação dum líquido amarelado significa uma peptização incompleta, e o sole deve ser rejeitado. A preparação precisa duma certa prática não só na junção de HCl ao metavanadato, como também na apreciação do momento em que se deve acabar a lavagem. Uma lavagem pouco prolongada provoca a formação dos soles amarelos atrás referidos; uma lavagem prolongada demais só tem como conseqüência a obtenção de soles muito diluídos, pois o amônio não se consegue eliminar completa-

mente, o cloro está praticamente eliminado quando o filtrado é vermelho, e o filtrado arrasta quantidades apreciáveis de V_2O_5 . Para outros métodos de preparação veja-se, por exemplo, Gessner (2).

A análise do sole assim obtido, é fácil, pois, além dos compostos de vanádio e água, só contém quantidades pequenas de sais de amônio. Certificámo-nos, sempre, de que não havia cloretos, dissolvendo 5 c. c. do sole em HNO_3 , e juntando $AgNO_3$ *aq.*; como esta reacção tem uma sensibilidade de $1/5000000$, podemos supor que as soluções não contem cloretos, pois nunca obtivemos precipitado.

Para dosear o vanádio, evapora-se a solução, à secura, em cadinho tarado, e calcina-se até um comêço de fusão; uma simples pesagem dá-nos o V_2O_5 que corresponde aos compostos que existem na solução. Para dosear o amoníaco usámos uma variante semi-microquímica do método corrente: a 10 c. c. do sole juntava-se um excesso de soda e destilava-se até um terço do volume; o destilado era recebido em H_2SO_4 N/20, e uma dosagem do ácido não neutralizado, dava-nos o amoníaco que corresponde aos compostos existentes na solução.

A composição de alguns soles por nós obtidos, encontra-se na Tabela I.

TABELA 1

N.º do sole	Grs de V_2O_5 por 100 c. c.	Grs. de NH_3 por 100 c. c.	Relação $\frac{NH_3}{V_2O_5}$
1	2,46	0,09	0,036
2	2	0,074	0,037
3	2,6	0,080	0,031
4	1,9	0,073	0,038
5	2,16	0,08	0,037
6	3,4	0,129	0,037
7	4,1	0,148	0,036
8	2,54	0,087	0,034
9	2,54	0,089	0,035
10	2,54	0,079	0,031

Como se vê, a-pesar-de haver uma grande diferença entre as concentrações do V_2O_5 , a relação $\frac{NH_3}{V_2O_5}$ mantém-se dentro dos limites 0,031-0,037. Parece tratar-se dum composto que está contido na partícula, pois caso contrário deveríamos esperar variações muito maiores. As relações obtidas por Gessner ⁽²⁾ e Van der Lee ⁽³⁾ concordam com as nossas, a-pesar-de usarem soluções muito mais diluídas.

Não levámos mais longe a caracterização dos soles, pois, como Van der Lee demonstra, usando as precauções por nós observadas, obtém-se soles com propriedades comparáveis, se bem que não iguais. É absolutamente impossível obter dois soles que se assemelhem como, por exemplo, duas soluções de glicose, com a mesma concentração; trata-se de sistemas tão sensíveis, que uma variação ligeira e inevitável no processo de preparação, provoca variações de propriedades. Experiências, feitas por nós, com soles preparados tanto quanto possível nas mesmas condições e com a mesma concentração, mostraram que, para uma mesma quantidade de electrólito, obtinhamos tempos de solidificação muito diferentes. Por exemplo, com os soles 8 e 9 obtivemos geles tixotrópicos juntando, a 2 c. c., 0,6 c. c. de água e 0,4 de $NaClN/10$, mas com 8 o tempo de solidificação era 2 minutos e com 9 era de 4 minutos. Contudo, como veremos, a marcha de tixotropia era suficientemente constante para podermos tirar conclusões.

As determinações quantitativas de carga e constituição da partícula não estão ainda feitas. As tentativas de Dumanski ⁽⁴⁾ para fazer estas determinações não teem base segura. Este autor mediu o abaixamento de ponto de fusão e a conductibilidade eléctrica, mas, como não contou com o líquido intermicelar, que é o que mais influi nestas propriedades; os seus resultados não são aceitáveis.

O que há de seguro é, em primeiro lugar, que a carga da partícula é negativa, como facilmente se verifica por cataforese. Podemos ainda dizer que o líquido intermicelar contém quantidades importantes de ácidos, derivados do pentóxido de vanádio, com pesos moleculares baixos (ou, seja, perfeitamente dissolvidos), e que a maior parte do NH_4 está ligada à partícula.

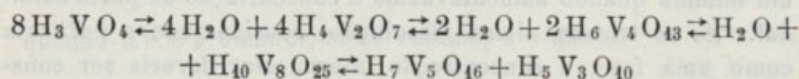
Podemos verificar estas conclusões por estudos do ultrafiltrado ou do líquido que se obtém coagulando a solução e fil-

trando; como Van der Lee (3) verificou, os dois líquidos têm a mesma concentração de V_2O_5 , mas não de NH_4 , que é parcialmente deslocado, da superfície da partícula, pelo ião coagulante; a concentração de V_2O_5 é sempre apreciável, mas varia com a idade e concentração da solução, como veremos; a cor do líquido é amarela. O ultrafiltrado e o líquido que se obtém dialisando a solução contra água pura, têm uma fracção insignificante do amónio total da solução; assim dialisando 300 c. c. duma solução de V_2O_5 contra o mesmo volume de água e analisando a solução coloidal antes e depois da diálise, a quantidade total de amoníaco era no primeiro caso 0,02538 e no segundo 0,02470; no ultrafiltrado ainda os resultados são mais favoráveis (2 e 3).

Em experiências feitas por nós, deixámos sedimentar, num tubo com 1^m de altura, uma solução coloidal de V_2O_5 , e separamo-la em porções que correspondiam a diferentes alturas. Embora a relação entre as concentrações da parte mais alta e da parte mais baixa fôsse de $\frac{0,12}{0,052}$, a relação entre as concentrações de NH_3 era de $\frac{0,035}{0,030}$. Se o amónio-ião estivesse no líquido intermicelar, deveríamos esperar relações muito diferentes.

A composição do líquido intermicelar é difícil de precisar; as indicações que encontramos na literatura dizem unicamente que se trata de ácidos derivados do V_2O_5 .

Sobre as condições de existência dos diferentes ácidos possíveis, temos alguns estudos feitos por Jander e col. (5), e Jahr. (6). Jander demonstrou por medidas difusiométricas de peso molecular que, quando a uma solução de Na_3VO_4 juntávamos um ácido, à medida que o P_H desce, se vão formando os ácidos:



As transformações nem sempre são instantâneas, mas as velocidades são grandes. Jahr confirmou os resultados de Jander e verificou que, à medida que o peso molecular do ácido ia aumentando, a absorção da energia radiante deslocava-se para comprimentos de onda maiores e, assim, o H_3VO_4 é incolor, o $H_7V_5O_{16}$ é amarelo e o $H_{10}V_8O_{25}$ é vermelho alaranjado.

Dullberg (7) já há muito tinha preparado sais derivados de diferentes ácidos polivanádicos.

Lange (8) estudou fotométricamente a velocidade com que diminuía a parte coloidal duma solução de pentóxido de vanádio, quando juntava água, e chegou à conclusão de que não seguia a lei de Noyes:

$$\frac{dX}{dt} = K(s - x) \quad ; \quad K = \frac{1}{t} \log \frac{s}{s-x} \quad \begin{array}{l} s = \text{solubilidade} \\ K = \text{constante.} \end{array}$$

Dai conclui que não se trata duma simples dissolução, mas também dum fenómeno químico, lento. O estudo da variação do P_H com a diluição do sole, feito por Rabinowitsch (9), leva à conclusão de que, na dissolução, há formação de ácidos vanádicos mais hidratados do que a partícula.

Do que fica atrás dito temos de concluir que o líquido intermicelar é formado por ácidos vanádicos condensados; a condensação deve, pelo menos, corresponder ao ácido pentavanádico, visto que este, segundo Jahr, tem a cor amarela. A partícula pode ser considerada como um ácido fortemente condensado, pois, como vimos, a cor é tanto mais escura quanto maior for a condensação. Se assim pensarmos, aquilo a que atrás chamámos uma dissolução, deve ser considerado como uma despolimerização. Isto não introduz dificuldade nenhuma, pois a dissolução do NaCl pode também ser considerada uma despolimerização, sem que por isso tenhamos de alterar as leis que segue.

Um outro fenómeno estudado por Freundlich (10), Gessner (2), Van der Lee (3) e Lange (8) foi a variação, da concentração de V_2O_5 no líquido intermicelar, com a concentração do coloide. Verificaram estes autores que aquela concentração passava por um mínimo quando aumentavamos a concentração da parte coloidal. Se se tratasse duma dissolução, considerando a partícula como uma fase, a concentração intermicelar deveria ser constante; nas soluções obtidas por diluição duma solução mais concentrada, a partícula é menor, e a concentração intermicelar deveria aumentar com a diluição da parte coloidal. Nenhum destes modos de ver é correcto, pois despreza-se a energia que corresponde ao movimento Browniano da partícula; o tratamento correcto da questão é o que segue:

Seja N o número de partículas por c. c., suponhamos que uma

massa de coloide dm se dissolveu, e que o raio das partículas diminuiu de dr ; seja c a concentração, em grammas por c. c., do líquido intermicelar. A variação de energia livre correspondente à transformação, é dada por:

$$\Delta H = (kT \log N + K') dm + \gamma \frac{dMS}{dm} dm - (kT \log c + K'_1) dm$$

em que S é a superfície por grama de V_2O_5 ; k_1, K', K'_1 referem-se a um grama; γ é a energia livre dum cm^2 ; M é a massa total do coloide em 1 c. c.. Esta expressão é nula quando há equilíbrio. Se atendermos a que:

$$MS = 4 \pi r^2 N,$$

temos:

$$\frac{dMS}{dm} = 8 \pi r N \frac{dr}{dm},$$

e como:

$$dm = 4 \pi r^2 dr \rho,$$

em que ρ é a densidade da partícula, temos para o equilíbrio:

$$kT \log N + K' + \gamma \frac{2}{r \rho} = kT \log c + K'_1$$

Para vermos como varia a solubilidade em função da diluição basta que derivemos esta expressão, relativamente a N . Temos

$$\frac{kT}{N} - \frac{2\gamma}{r^2 \rho} \frac{dr}{dN} = kT \frac{d \log c}{dN}.$$

O valor de $\frac{dr}{dN}$ determina-se atendendo a que:

$$-dm = c dV = -4 \pi r^2 \rho N dr,$$

quando dV é a diminuição de volume, e a que:

$$\frac{dN}{N} = -dV.$$

Temos então para a variação de solubilidade:

$$\frac{kT}{N} - \frac{\gamma c}{2 \pi r^4 \rho^2 N^2} = kT \frac{d \log c}{dN}.$$

Esta tem um mínimo quando fôr :

$$N = \frac{\gamma c}{2 \pi r^4 c^2} \cdot \frac{1}{kT} ;$$

γ é dada pela expressão :

$$\gamma = \frac{\zeta \omega}{2} + \sigma,$$

em que σ é a tensão superficial e ω a densidade superficial da carga eléctrica. A concentração que corresponde ao mínimo é tanto mais elevada quanto maior fôr ζ e quanto menor fôr r . Até que ponto esta dedução pode explicar o mínimo de solubilidade do pentóxido de vanádio não podemos dizer, pois desconhecemos o valor das grandezas que entram na equação. Caso a dissolução seja acompanhada dum fenómeno químico, que não seja a despolimerisação, já esta dedução não é válida, mas nunca podemos explicar o mínimo supondo a existência de fenómenos químicos.

Até agora considerámos o sole de pentóxido de vanádio como tendo atingido o equilíbrio, mas isto não é verdadeiro, pois está evolucionando constantemente ou, segundo a expressão consagrada, envelhecendo. Este envelhecimento foi estudado por Zsigmondy e col. (11), Gessner (2), Van der Lee (3), Errera (12), Lange (13), Boehm (14) e outros. Dado o interesse que tem para nós, vamos tratá-lo com uma certa extensão.

Zsigmondy e col. verificaram com o ultramicroscópio, assim como Gessner (2), que, no dia seguinte à sua preparação, o sole continha partículas grandes com forma irregular; com o tempo estas partículas desapareciam e notava-se apenas o campo iluminado com a luz de Tyndall devida a pequenas partículas. Deixando o envelhecimento seguir, notaram a formação de pequenas partículas animadas de movimento Browniano; estas, para idades ainda maiores, tomavam a forma de varetas, chegando o comprimento, depois de alguns anos, atingir alguns μ . Antes de se verem as varetas já o sole agitado mostra estrias, quando examinado com luz reflectida, o que se não nota no sole novo. Este fenómeno foi observado em todos os nossos soles, e todos investigadores o assinalam.

Gessner (2) estudou a variação de viscosidade com a idade do sole; para soles diluídos, esta aumentava, com o tempo, primeiro rapidamente e depois devagar; para soles concentrados, a

viscosidade passa primeiro por um mínimo e depois por um máximo. Com a conductibilidade eléctrica verificou que esta, em geral, passa por um máximo; este, em soles diluídos, desaparece, verificando-se apenas uma diminuição. O poder absorvente (para a energia radiante) passa geralmente por um mínimo. Van der Lee ⁽³⁾ fez observações semelhantes e confirmou os resultados de Gessner.

Outros trabalhos de Van der Lee ⁽³⁾ dirigem principalmente a atenção para o líquido intermicelar; observou que a quantidade de V_2O_5 , neste líquido, passa por um máximo quando aumenta a idade do sole. Achou valores compreendidos entre 1 gr. e 0,1 gr., correspondendo o primeiro número a soles novos e o segundo a soles velhos.

Freundlich e col. ⁽¹⁰⁾ estudaram a birrefringência de corrente do sole, e verificaram que esta grandeza aumentava com o tempo, assim como o dicroísmo provocado pela mesma causa. Quando observamos o sole em rotação, entre nicois cruzados, o ângulo, que forma a cruz negra com o traço dos planos de polarização dos nicois, vai diminuindo, para uma mesma velocidade angular, com a idade do sole. Uma observação interessante de Freundlich foi que a velocidade de envelhecimento era fortemente diminuída quando ao sole juntávamos pequenas quantidades de As_2O_5 ; estas quantidades eram insuficientes para influenciar um processo de coagulação por descarga.

Lange ⁽⁸⁾ estudou a variação da despolarização da luz de Tyndall com a idade do sole, e verificou que esta aumentava; o As_2O_5 também diminuía a velocidade de envelhecimento. A variação da constante dieléctrica foi estudada por Errera ⁽¹²⁾, e aumenta com o tempo; este aumento só pode ser atribuído à existência de partículas orientáveis pelo campo eléctrico, isto é, de dipolos, e estes podem formar-se por polarização da dupla camada duma partícula alongada ⁽¹⁵⁾. Boehm estudou as fotografias, com raios X, dum sole que se esgotava por um tubo; verificou que, para soles velhos, obtinha diagramas de varetas orientadas, o que não sucedia com os novos. Hüttig e Koenig ⁽¹⁶⁾ estudaram o envelhecimento de geles; verificaram que, com o tempo, se formavam compostos cristalinos. Rabinerson ⁽¹⁷⁾ notou que as anomalias da viscosidade se acentuavam à medida que o sole ia envelhecendo. A anisotropia magnética foi recentemente estudada por Zoher ⁽¹⁸⁾.

Uma conclusão evidente do que acabamos de dizer é que, quando o sole envelhece, se vão formando varetas, tanto mais compridas quanto maior é a idade; estas devem ser muito menos solúveis do que a forma amorfa.

O mecanismo da formação das varetas foi atribuído por Zocher a uma coagulação ordenada (geordnete Koagulation), e, então, a diferença de solubilidade seria explicada pela diferença de tamanho. Esta explicação foi abandonada, mesmo por Zocher⁽¹⁹⁾, pois Freundlich e colaboradores verificaram que a velocidade de formação das agulhas era independente da quantidade de electrólito, o que já não sucedia com a benzo-purpurina. Zsigmondy notou o desaparecimento de certas partículas e a formação de outras, o que não seria aceitável, caso fôsem formadas pela mesma substância.

A variação de solubilidade com o raio aparente, é dada pela fórmula de Ostwald⁽²⁰⁾:

$$\log \frac{s_2}{s_1} = \frac{3\gamma}{\rho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right),$$

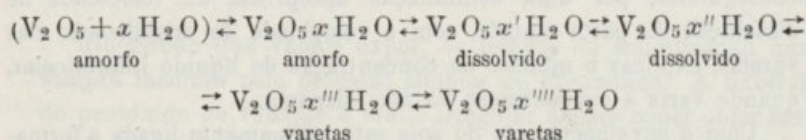
s_1 e s_2 = solubilidades que correspondem aos raios r_2 e r_1
 ρ = densidade de substância
 γ = tensão superficial de partícula

e, se considerarmos a tensão superficial da ordem de grandeza da determinada, por Hullett⁽²¹⁾, para o gesso (136 ergs), temos que admitir, para explicar as diferenças de solubilidade, relações, entre os raios aparentes, extraordinariamente grandes; para o gesso uma relação, entre os raios, de $\frac{1}{100}$ corresponde a solubilidades que estão

na relação $\frac{18}{15}$. Necessariamente, a tensão superficial de contacto da partícula com o líquido intermicelar, é muito mais pequena, pois noutro caso a solução seria instável; não podemos, de maneira nenhuma, por êste processo, explicar as diferenças de solubilidade.

A melhor maneira de explicar o envelhecimento do sole de V_2O_5 , é supor que as partículas do sole novo são as partículas primárias que se formaram quando juntámos o HCl ao NH_4VO_3 (como foram formadas durante uma precipitação muito rápida, são amorfas); o sagregados que se agitam com água, são peptizados, e assim obtemos o sole novo. As partículas amorfas hidratam-se e uma parte dos hidratos é dissolvida, subindo a concentração, do líquido intermicelar, em V_2O_5 . Quando a concentração dêste atinge um certo valor, o líquido está fortemente sobresaturado relativamente à forma estável, que constitui as varetas, e formam-se germens destas;

à volta destes germens deposita-se o $V_2 O_5$ dissolvido, que vai sendo regenerado à custa das partículas amorfas. Quando a velocidade de dissolução destas já não pode compensar a perda resultante da cristalização nas varetas, a concentração do líquido intermicelar vai diminuindo até atingir o valor correspondente à solubilidade da forma estável. Possivelmente, depois, as varetas que foram formadas a partir de compostos mais hidratados, vão-se desidratando. Esta série de transformações é explicada pelo esquema semelhante ao de Van der Lee (³):



Com este esquema explicamos a variação de propriedades que acompanha o envelhecimento. A viscosidade aumenta não só devido à hidratação, mas também devido à formação de partículas alongadas, e pode diminuir devido à diminuição da parte coloidal, por dissolução ou pela desidratação das varetas. Assim temos uma diminuição seguida dum aumento e, depois, duma nova diminuição; uma evolução muito rápida pode eliminar alguma destas fases. O poder absorvente passa por um mínimo quando a parte coloidal é mínima, isto é, quando a parte amorfa se dissolve e ainda não há formação de varetas. A conductibilidade é máxima, quando o poder absorvente é mínimo, pois nessa altura é máxima a concentração da parte dissolvida; esta é a que mais contribui para a conductibilidade. O aumento de birrefringência e a variação das outras propriedades, não precisam de esclarecimento especial. A concordância não se limita a este aspecto qualitativo, mas os números achados pelos autores referidos acomodam-se bem com a teoria.

Como vimos, a evolução da solução é lenta e devemos atribuir a lentidão a uma, pelo menos, das transformações referidas. Freundlich e colaboradores (¹⁹), Van der Lee (³) e outros supõem que se trata da velocidade de cristalização das varetas, e assim o efeito do $As_2 O_5$ seria diminuir esta velocidade; este efeito observa-se, muitas vezes, quando se provoca uma cristalização em presença duma substância facilmente adsorvida (²²). Dullberg e Jander (^{5 e 7}), verificaram que os fenómenos que se passam em solução, embora não instantâneos, não tem evolução de meses, como as soluções

coloidais de pentóxido de vanádio; isto favorece a hipótese referida. Contudo, Lange, estudando a velocidade de dissolução das partículas dum sole muito velho (alguns anos), verificou que a velocidade de dissolução era independente da concentração do As_2O_5 ; isso levou-o a supor que êste composto actuava sôbre os fenómenos químicos em solução perfeita. Os dois resultados estão em contração, a não ser que se suponha que o sole velho contém ainda partículas amorfas, pois então eram estas que se dissolviam. Se supusermos que todos os soles teem partículas amorfas e cristalinas, conseguimos, por uma combinação apropriada da velocidade de dissolução da parte amorfa, com a velocidade de cristalização das varetas, explicar o mínimo da concentração do líquido intermicelar, quando varia a concentração da fase dispersa.

Com o envelhecimento do sole está intimamente ligada a formação de tactoides (²³), que, como já dissemos, são formados por aglomerações de partículas alongadas, orientadas segundo certas direcções. Estes formam-se logo no dia imediato à preparação do sole; na presença de As_2O_5 só aparecem depois de algumas semanas. Um estudo destas ilhas anisotrópicas é feito pelo nosso colaborador Lacerda, num trabalho que aparece brevemente.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Biltz. Ber. Deut. Chem. Ges. 37-1095-1904.
- 2) Gessner. Koll. Beih. 19-2-1924.
- 3) Van der Lee. Onderzoeking over het Vanadium-pentoxyde-sol.
- 4) Dumanski. Koll. Zeit. 33-147-1923.
- 5) Jander. Zeit. an. Chem. 211-49, 212-1-1933, 217-63-1934.
- 6) Jahr. Zeit. phys. Chem. A1 68-283-1934.
- 7) Dullberg. Zeit. phys. Chem. 45-129-1903.
- 8) Lange. Koll. Zeit. 59-162-1932.
- 9) Rabinowitsch e Kargin. Zeit. phys. Chem. 152-24-1931.
- 10) Freundlich e col. Zeit. phys. Chem. 114-161-1924; 119-87-1926, Koll. Zeit. 38-48-1926.
- 11) Zsigmondy e col. Zeit. phys. Chem. 101-292-1922.
- 12) Errera. Koll. Zeit. 51-104-1930.
- 13) Lange. Zeit. phys. Chem. 132-1-1928.
- 14) Boehm. Koll. Zeit. 42-276-1927.
- 15) Bikerman. Journ. Chim. phys. 32-285-1935.
- 16) Hüttig e Koenig. Zeit. an. allg. Chem. 193-81-1930.
- 17) Rabinerson. Koll. Zeit. 69-66-1934, 71-87-1935.
- 18) Zocher. Zeit. phys. Chem. A1 64-55-1933.

- 19) Zoher. Zeit. phys. Chem. 98-293-1921.
- 20) Ostwald. Zeit. phys. Chem. 84-503-1900.
- 21) Hullett. Zeit. phys. Chem. 87-885-1901.
- 22) Ver Freundlich Kapillarchemie I vol., pág. 476.
- 23) Zoher. Koll. Beih. 28-167-1929; Freundlich. Protoplasma. 17-489-1933.

II) Estudo experimental da tixotropia do pentóxido de vanádio.

No estudo que vamos expor, os tempos de solidificação foram sempre medidos pelo processo simples de Freundlich. A tixotropia do pentóxido de vanádio é muito irregular e, para poder obter resultados comparáveis, é preciso tomar grandes precauções: os frascos em que conservamos os soles devem ser lavados, repetidas vezes, com água quente, sem prejuízo das precauções correntes; os tubos em que medimos a tixotropia, também, depois de tratados pelo método corrente, são tratados com vapor de água durante um quarto de hora; as rólhas devem ser fervidas com água durante duas horas e, neste intervalo, a água mudada repetidas vezes. Como a temperatura influi na velocidade de solidificação, os tubos devem ser conservados num termostato e retirados apenas o tempo preciso para agitar e verificar a solidificação.

Usámos um termostato de Ostwald; o aquecimento era feito com uma lâmpada eléctrica de filamento de carvão, e a regulação de temperatura, com um regulador de tolueno, do tipo corrente. A disposição que empregámos está representada na fig. 7. Quando o mercúrio sobe no regulador, o circuito do acumulador é fechado, e, portanto, desligada a lampada; uma diminuição de temperatura restabelece o aquecimento.

O interruptor do circuito da lâmpada improvisa-se muito bem com uma campainha eléctrica para corrente contínua: isola-se o martelo, do circuito das bobines, e põem-se estas em série com o circuito regulador-acumulador. Um dos polos da lâmpada liga-se ao martelo e o outro polo à rede de iluminação; liga-se o parafuso, que faz o contacto com o martelo, com o outro polo da rede. Em derivação com o circuito do acumulador, convém pôr um condensador do tipo usado para impedir os ruídos radiotelegráficos provocados pelas campainhas eléctricas; assim evitamos a faísca de rotura, que suja a superfície do mercúrio. O aparelho funcionou sempre com

uma regularidade extraordinária, mantendo a temperatura constante, a menos de um décimo de grau, durante semanas seguidas; trabalhou quasi sem interrupção durante seis meses, sendo apenas parado uns instantes em cada semana, para limpar a superfície do mercúrio. A corrente pedida ao acumulador não excedia 0,3 ampéres.

Para fixar os tubos no termostato, usámos uma tábua semicircular, bastante espessa e munida de furos que deixavam passar os

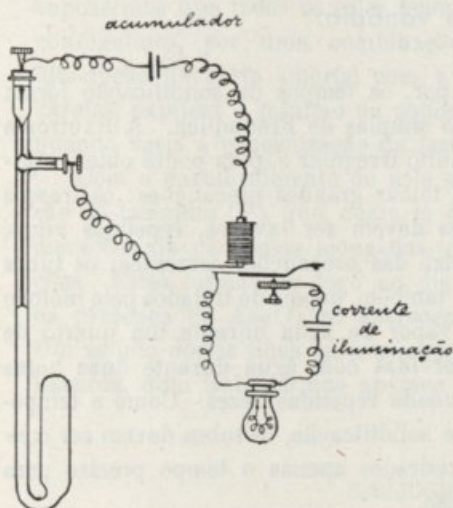


FIG. 7

tubos com pequeno atrito. Esta tábua é colocada sobre o termostato e fixada de maneira que os furos estejam bem verticais; verifica-se isto, facilmente, deixando solidificar um sole tixotrópico, pois quando o tubo está vertical a superfície do gele é perpendicular ao eixo.

Empregámos sempre tubos de vidro da mesma origem; os diâmetros eram de $8 \text{ mm.} \pm 0,5 \text{ mm.}$ Para obter os soles tixotrópicos deitávamos, com uma pipeta, dois c. c. do sole, num tubo e, depois, com uma microbureta, a água e o electrólito necessários. Por exemplo, para obter os nossos tubos com $13 \mu \text{M}$ de NaCl por litro, deitávamos 2 c. c. do sole e depois 0,6 c. c. de água e 0,4 c. c. de NaCl N/10; o electrólito era deitado pouco a pouco e agitando sempre; o volume total do sole era, depois destas adições, 3 c. c. Uma vez o sole preparado, os tubos eram bem rolhados, agitados e metidos no termostato. A temperatura d'êste era de 30° , talvez um pouco alta, mas escolhida assim, porque a água, no verão, chega a atingir 25° ; não poderíamos realizar as nossas experiências.

Para medir o T. S. retirava-se o tubo do termostato, agitava-se bem e colocava-se novamente no seu lugar; depois dum certo tempo, que para T. S. pequenos deve ser medido com um conta-segundos, retira-se o tubo, inverte-se e verifica-se se a superfície se desloca, durante meio minuto; quando não obtinhamos êste resultado, consideravamos o sistema solidificado. É preciso manter o tubo bem

fixo, para não provocar uma liquefação. A maneira mais prática de fazer as medidas, é deixar estar um tempo exagerado e depois ir diminuindo, pouco a pouco, até encontrarmos um intervalo insuficiente para a solidificação; a média, entre este tempo e o imediatamente superior com que houve solidificação, é o T. S. Nunca se deve medir esta grandeza, retirando o tubo, verificando com uma pequena inclinação se a superfície se desloca e tornando a colocar no termostato até que não haja deslocamento; a pequena agitação que corresponde a estas operações, pode fazer variar apreciavelmente o T. S.; quando esta grandeza tem um valor muito grande, e é então que somos tentados a usar este processo, a influência pode ser grande. Um tubo, uma vez retirado, é agitado fortemente e começa-se a medida de novo.

Usámos sempre soles concentrados, o que, para o pentóxido de vanádio, corresponde a concentrações maiores do que 2 0/0. Falaremos em primeiro lugar dos soles novos, isto é, dos que foram estudados um ou dois dias depois da preparação.

Para vermos como varia, o T. S., com a concentração do electrolito, temos a tabela 1. Tanto nesta como nas seguintes, o número que figura a seguir ao número do sole (em notação romana), é o número de grs. do V_2O_5 por 100 c. c.; o número que se segue representa a relação, multiplicada por 10^2 , entre a concentração do NH_3 e

TABELA 1

Conc. do elect.	10 μ M	13 μ M	16 μ M
Sole I 1,97 3,6	} T. S.	10'	15''
Sole II 1,34 3,7	} T. S.	90'	7'
Sole III 1,52 3,4	} T. S.	20'	2' 30''
Sole IV 1,75 3,4	} T. S.	15'	2'

a do V_2O_5 ; μM representa um milimole de electrólito por litro. Tôdas as tabelas se referem ao $NaCl$.

Nota-se bem que o T. S. é tanto maior quanto menor fôr a concentração do electrólito. Vê-se também que o T. S. diminui quando aumenta a concentração de V_2O_5 ; êste resultado nem sempre é tão evidente para intervalos de concentração pequenos, como os que usámos.

Tentámos obter geles tixotrópicos com concentrações de electrólito mais elevadas, mas a tixó-instabilidade é tão grande que não obtinhamos resultados comparáveis. O mesmo sucedeu quando quisemos substituir o $NaCl$ por outro electrólito com maior poder coagulante.

Os resultados apresentados na tabela 1 foram obtidos numa primeira agitação do sole, logo a seguir à preparação. Se deixarmos o sole repousar durante algum tempo ou se continuarmos a agitação, o tempo de solidificação varia. Os resultados estão reunidos nas tabelas 2 e 3.

TABELA 2

Conc. de el.		Sole I			Sole II		
		10 μM	13 μM	16 μM	10 μM	13 μM	16 μM
1.º dia	1.ª agit.	10'	15''	inst.	90'	7'	3'
	2.ª agit.	14'	30''	—	—	—	—
	3.ª agit.	—	40''	—	—	—	—
2.º dia	1.ª agit.	—	2' 10''	1' 20''	—	14'	6' 30''
	2.ª agit.	—	2' 50''	5'	—	—	—
	3.ª agit.	—	—	12'	—	—	—
3.º dia	1.ª agit.	—	4'	—	—	—	—

As tabelas indicam que tanto a agitação como o envelhecimento do sole tixotrópico provocam um aumento do T. S. Com o tubo de 16 μM do sole I, o T. S. subiu tanto, que se tornou maior do que o que corresponde ao sole com menos electrólito. O aumento de T. S., quando a concentração do electrólito ultrapassa um certo

valor, é um fenómeno conhecido, e observámo-lo não só aqui como nos soles adicionados com mais electrólito, a que não nos referimos por os T. S. serem muito irregulares.

TABELA 3

Conc. de el.		Sole III			Sole IV		
		10 μ M	13 μ M	16 μ M	10 μ M	13 μ M	16 μ M
1.º dia	1.º agit.	20'	2' 20''	25''	15'	1' 55''	55''
	2.º agit.	—	—	—	—	—	—
	3.º agit.	—	—	1'	—	—	—
2.º dia	1.º agit.	22'	4' 30''	—	15'	2' 45''	—
	2.º agit.	—	8'	—	18'	—	—
3.º dia	1.º agit.	—	19'	19'	—	3' 30''	—

Os soles que contem pequenas quantidades de As_2O_5 comportam-se duma maneira diferente; a tabela 4 mostra-nos alguns resultados. Os soles V e VI só diferem do sole IV pelo seu conteúdo em As_2O_5 , pois foram obtidos numa mesma preparação que dividi-

TABELA 4

Conc. de el.	10 μ M	13 μ M	16 μ M
Sole V 1,75 3,4 0,5 μ M de As_2O_5	20'	5' 30''	1'
Sole VI 1,75 3,4 1 μ M de As_2O_5	30'	14'	1'
Sole VII 1,27 3,8 1,0 μ M de As_2O_5	90'	15'	3' 30''

mos em 3 partes, juntando então o As_2O_5 . Parece que êste composto aumenta o T. S. Isto vê-se facilmente comparando os soles IV, V, VI, e os soles VII e II que tem pouco mais ou menos a mesma concentração. São, contudo, estes os únicos resultados que temos sobre êste aspecto e reservamos a nossa opinião.

Uma influência nítida parece existir na variação do T. S. com a agitação e como o tempo. Os nossos resultados estão registados na tabela 5.

TABELA 5

Conc. de el.	Sole V			Sole VI			Sole VII		
	10 μ M	13 μ M	16 μ M	10 μ M	13 μ M	16 μ M	10 μ M	13 μ M	16 μ M
1.º dia	20'	5' 30''	1'	30'	14'	1'	90'	15'	1'
2.º dia	33'	9'	3'	45'	13'	3'	—	15'	15'
3.º dia	—	—	—	—	—	—	—	15'	60'

Pelo menos nos tubos com 13 μ M, que são os que se medem com maior precisão, o T. S. varia menos com o tempo e com a agitação.

Com os soles velhos, a tixotropia tem outra marcha, e, na tabela 6, indicamos os resultados obtidos com uma porção do sole III que deixámos envelhecer e com que, depois, preparámos as séries de soles tixotrópicos.

TABELA 6

Idade do sole	20 dias			27 dias	34 dias	41 dias
	10 μ M	13 μ M	16 μ M	13 μ M	13 μ M	13 μ M
1.º dia	4 ^h	20'	20'	30'	1 ^h 20'	> 2 ^h 30'
2.º dia	> 4 ^h	30'	20'	40'	2 ^h	1 ^h 45'
3.º dia	> 4 ^h	Inst. por ag.	Inst. por ag.	Inst. por ag.	Inst. por ag.	10'
4.º dia	—	—	—	—	—	Inst. por ag.

Parece que, com a idade, o T. S. aumenta. O efeito da agitação e do envelhecimento em presença do electrólito, são totalmente diferentes; o T. S. parece passar por um máximo; a diminuição de T. S. é muito rápida.

Estes resultados levaram-nos a investigar mais pormenorizadamente o fenómeno.

Preparámos 300 c. c. dum sole com 2,54⁰/₀ de V₂O₅ e com $r = 3,5$. Êste sole foi dividido em quatro partes e estas conservadas em frascos diferentes; a cada um de dois frascos juntamos 0,25 μ M de As₂O₅. Um dos soles com As₂O₅ foi guardado afim de o deixar envelhecer, e o mesmo fizemos com outro que não continha esta substância. Com cada um dos outros dois preparámos, pelo método descrito, 12 tubos contendo soles tixotrópicos com 1,52⁰/₀ de V₂O₅ e 13 μ M de NaCl; estes foram preparados um ou dois dias depois de obter o sole inicial.

Os 24 tubos, bem rolhados e numerados, foram colocados no termostato. Fazíamos medidas com intervalos de dois ou três dias e, depois da medida, um dos tubos era retirado, e o sole diluído, a 5 vezes o seu volume, com uma solução de NaCl com a concentração do liquido intermicelar; nesta solução medimos a turvação com o fotómetro de Pulfrich (fabrico da casa Zeiss). A turvação é, neste aparelho, dada pela relação entre a luz emitida, perpendicularmente ao sentido de iluminação, pelo tubo, e a luz emitida, nas mesmas condições, por um prisma leitoso tomado como padrão; o aparelho está suficientemente espalhado para ser desnecessária a descrição, que se encontra facilmente nos folhetos editados pelo fabricante.

Os resultados obtidos com o sole novo sem As₂O₅, estão indicados na tabela 7. O sole foi preparado em 31/7/934 e as séries feitas em 2/8/934.

TABELA 7

Data da medida	3/8	6/8	8/8	10/8	13/8	15/8	17/8	21/8
Tubos medidos	1-10	2-10	3-10	4-10	5-10	6-10	7-10	8-10
T. S. corresp.	5' 30''	36'	50'	1 ^b 30'	2 ^b	3 ^b	4 ^b	> 5 ^b
Tubo medido	1	2	3	4	5	6	7	8
Turvação corresp.	8,4	5,6	4,2	1,7	1,3	0,5	0,8	2

Além do que está indicado na tabela, medimos, em 10/8, o T. S. e a turvação do tubo 11, que ainda não tinha sido agitado; os valores achados foram 20' e 7,1 respectivamente. Em 17/8 fizemos o mesmo com o tubo 12, também não agitado até essa altura; os resultados obtidos foram 30' e 5,2.

Os resultados obtidos com o sole novo contendo arsénio, sendo as séries preparadas exactamente nas mesmas condições das anteriores, estão indicados na tabela 8.

TABELA 8

Data da medida	3/8	6/8	8/8	10/8	13/8	15/8	17/8	21/8
Tubos medidos	1—10	2—10	3—10	4—10	5—10	6—10	7—10	8—10
T. S. corresp.	5' 30''	15'	30'	40'	40'	1 ^b	1 ^b 30'	3 ^b
Tubo medido	1	2	3	4	5	6	7	8
Turvação corresp.	8,1	6,5	4,1	2,8	2,5	1,7	1,2	1,8

Além do que está indicado na tabela, medimos, em 10/8, o T. S. e a turvação do tubo 11, ainda não agitado; os valores achados foram, respectivamente, 20' e 8,3. O mesmo fizemos com o tubo 12, também nas mesmas condições, em 17/8; os valores achados foram 30' e 5,1.

Estudando as tabelas, vemos que o T. S. aumenta com o tempo, mas que a agitação tem uma influência enorme. Os soles que contem arsénio são muito menos sensíveis à agitação do que os outros; a variação do T. S., só com o tempo, não é apreciavelmente influenciada pelo As_2O_5 . Não notámos o efeito do As_2O_5 sobre o T. S., do sole, na primeira agitação, mas as soluções que usámos tinham muito menor concentração desta substância que as já referidas.

As medidas de turvação são difíceis de interpretar, mas, se admitirmos, com Andrejew⁽⁴⁾, que a diminuição da turvação corresponde a uma diminuição da superfície reflectora, chegamos à conclusão provável de que há uma reunião de partículas; esta reunião seria muito mais evidente nos soles sem arsénio. Quando os tubos já foram muito agitados, as medidas de turvação tornam-se muito pouco precisas e os erros atingem a ordem de grandeza das diferenças entre duas determinações correspondentes a datas diferentes; não devemos, por isso, dar excessivo valor às irregularidades que se notam nessa altura. Um aumento de turvação pode ser explicado, sem

recorrer a modificações da superfície, por um maior desvio da esfericidade ou por uma variação do líquido intermicelar e conseqüente variação de índice de refração.

Aproximadamente 20 dias depois de preparado o sole, tomámos os frascos que continham os soles envelhecidos e fizemos uma série de experiências semelhantes às anteriores. Os resultados estão indicados na tabela 9. As séries foram preparadas em 21/8/934 e a primeira medida feita em 23/8. A tabela refere-se a soles sem arsénio.

TABELA 9

Data da medida	23/8	25/8	27/8	30/8	1/9	3/9	6/9
Tubos medidos	1—8	2—8	3—8	4—8	5—7	6	6
T. S. corresp.	1 ^h	1 ^h 45'	2 ^h	2 ^h 30' (1)	2 ^h	2 ^h (2)	inst. por ag.
Tubo medido	1	2	3	4	5	7	6
Turvação corresp.	7,3	5,1	4	1,9	1,7	1,4	0,9

(1) Em 30/8 o tubo 8 tornou-se tixotrópico inst.

(2) Em 3/9 o tubo 7 tornou-se tixotrópico inst.

Além do que está indicado na tabela, foi medido, em 30/8, o tubo 9, ainda não agitado; o T. S. era 2^h 30' e a turvação 7. O mesmo foi feito em 6/9 com o tubo 10 nas mesmas condições. O T. S. era 1^h 45' e a turvação 5,8.

Os resultados obtidos com os soles contendo arsénio, e nas mesmas condições da tabela anterior, estão indicados na tabela 10.

TABELA 10

Data da medida	23/8	25/8	27/8	30/8	1/9	3/9	6/9
Tubos medidos	1—8	2—8	3—8	4—8	5—8	6/8	7/8
T. S. corresp.	1 ^h 40'	1 ^h 45'	2 ^h	2 ^h	1 ^h 45'	1 ^h 45'	2 ^h
Tubo medido	1	2	3	4	5	6	7
Turvação corresp.	9,7	7,7	5,9	5	2,4	2,9	2,7

Além do que está indicado na tabela, foi medido, em 30/8, o tubo 9, ainda não agitado; o T. S. era 2^h, a turvação, 7,6. Em 6/9 fez-se o mesmo com o tubo 10; que estava nas mesmas condições; o T. S. era 1^h 15', a turvação, 8,2.

Nos tubos sem As notámos que a agregação deixa de ter, sobre o T. S., a influência que tinha nos soles novos. A agitação também já não provoca, ao princípio, tão grandes variações. Depois dum certo tempo e agitação, nota-se a tendência para o aparecimento de T. S. muito pequenos, como já tínhamos notado. A diminuição não se nota ao mesmo tempo em todos os tubos; exige condições, de reunião de partículas, especiais, que, para pequenas tendências para essas condições, podem ser modificadas por agitações pouco uniformes. As inevitáveis diferenças de agitação são responsáveis pelas diferenças achadas. Nos soles com As_2O_5 notámos a influência regularizadora deste, mas nunca a tendência para pequenos T. S.

Para elucidar mais este ponto preparámos o sole IX com uma concentração de V_2O_5 igual à do sole VIII, mas que, devido a ser proveniente doutra preparação, mostrou um valor de r igual a 3,1. Dividimos este sole em quatro partes e procedemos exactamente como no sole VIII. Tomámos, pouco depois da preparação, um sole com As_2O_5 e outro sem este composto e preparámos, pelo método conhecido, os soles tixotrópicos com 1,52 % de V_2O_5 e 10, 12 e 16 μ M de $NaCl$. As séries foram preparadas em dobrado. Infelizmente não pudemos fazer medidas de turvação, pois o fotómetro que nos tinha sido cedido pelo Laboratório de Química Biológica da Faculdade de Medicina, não podia estar mais à nossa disposição.

Os resultados com o sole novo, sem As_2O_5 , estão indicados na tabela 11. O sole foi preparado em 21/8/934 e as séries feitas em 23/8/934.

TABELA 11

Data da medida	1/9/934			10/9/934		
	10 μ M	13 μ M	16 μ M	10 μ M	13 μ M	16 μ M
T. S.	$>3^h < 4^h$	75'	18'	$>4^h$	90'	45'

Os resultados concordam com os do sole VIII; as variações são mais pequenas porque os soles não foram tão agitados.

Os resultados obtidos com soles que continham As_2O_5 , estão indicados na tabela 12. As condições de preparação foram as da tabela anterior.

Como anteriormente o sole com As_2O_5 comporta-se com mais regularidade.

Com os soles que tínhamos deixado envelhecer, preparámos, em 24/10/934, portanto pouco mais ou menos um mês depois da pre-

TABELA 12

Data da medida	1/9/934			10/9/934		
	Conc. do el.	10 μ M	13 μ M	16 μ M	10 μ M	13 μ M
T. S.	60'	10'	2'	50'	14'	3'

paração do sole IX, as mesmas séries que anteriormente. As séries foram preparadas em quadruplicado e os T. S. medidos com todos os tubos, excepto em 4/10 em que medimos apenas uma série; os T. S. mostraram-se sempre concordantes.

Os resultados obtidos, com o sole sem arsénio, estão indicados na tabela 13.

TABELA 13

Data da medida	2/10/934			4/10/934			10/10/934		
	Conc. do el.	10 μ M	13 μ M	16 μ M	10 μ M	13 μ M	16 μ M	10 μ M	13 μ M
T. S.	>5 ^h <6 ^h	>3 ^h <4 ^h	90'	> 6 ^h	> 6 ^h	Inst. por ag.	> 6 ^h	Inst. por ag.	Inst. por ag.

Em todos os tubos com 13 e 16 μ M se notou o comportamento delineado no sole VIII.

Os resultados obtidos com os soles contendo As_2O_5 , estão indicados na tabela 14.

Com As_2O_5 nenhuma tendência se notou para a tixotropia instantânea, e, no tubo com 16 μ M, já se notou um aumento de T. S. Há aqui uma irregularidade que corresponde à pequena diferença entre os T. S. do sole novo e do sole velho, pois êste resultado está em contradição com o obtido com o sole VIII. Contudo, como não agitámos logo no primeiro dia, isto pode ser devido a uma dimi-

nuição, do T. S. do sole, com o envelhecimento em presença de electrólito.

Fizemos experiências com soles de três anos de idade, restos das experiências de Coper. A concentração variava entre 1,2 e 0,5 0/0, e o valor de r era 3,1. Soles com 13 e 16 μ M de NaCl, conservados durante 10 dias no termostato, não mostraram sinais de solidificação. Agitando durante alguns minutos, transformaram-se num sólido que, agitado, dava o som característico dos soles tixotró-

TABELA 14

Data da medida	2/10/934			4/10/934			6/10/934		
Conc. do el.	10 μ M	13 μ M	16 μ M	10 μ M	13 μ M	16 μ M	10 μ M	13 μ M	16 μ M
T. S.	60'	10'	4'	60'	10'	4' 30''	45'	7'	5'

picos instantâneos. Não se tratava de aglomerados de coágulos, pois, juntando umas gôtas de KCl N, dava-se a sinerese, e o aspecto mudava completamente.

Não fizemos observações ultramicroscópicas porque, com sistemas tão concentrados, é impossível obter boas imagens. O mesmo podemos dizer das observações microscópicas.

Antes de nós, a tixotropia do pentóxido de vanádio já tinha sido estudada por Jochims (2) e Coper (3). Um trabalho de Rabinerson (4) foi publicado enquanto realizávamos as nossas experiências.

Os resultados de Jochims estão em contradição com os nossos. Êste autor estudou um sole com 1 0/0 de $V_2 O_5$; verificou que a tixotropia era bem definida para concentrações de NaCl compreendidas entre 10 e 16 μ M. As suas observações foram feitas um ou dois dias depois da preparação do sole, mas, ao contrário do que observámos, o T. S. diminuía com o tempo. É certo que usou soles mais diluídos e trabalhou a temperaturas vizinhas de 15°, mas isso não é suficiente para explicar as diferenças. Alguns ensaios feitos por nós, como orientação, mostraram-nos que a 15° e com as concentrações de Jochims obtinhamos T. S. que aumentavam com o tempo e com a agitação; ao mesmo resultado chegou Coper. Os resultados de Jochims foram já criticados por Zocher (5), pois, na mesma série de experiências, o autor conclui que a presença de electrólito

provoca o aparecimento rápido de tactoides; além disso, os soles formavam tactoides no próprio dia da preparação. Zocher repetiu as experiências com soles igualmente concentrados, e, com as mesmas quantidades de electrólito, verificou que os tactoides só se formavam sete dias depois da preparação, e em tanto menor quantidade quanto maior é a concentração do electrólito. Experiências feitas pelo nosso colaborador Lacerda levam à mesma conclusão. Parece que Jochims se enganou na idade dos seus soles, ou que estes, por qualquer razão mal determinada, envelheceram muito rapidamente. Jochims não indica a relação r , mas, como os soles foram obtidos pelo método de Biltz, devia ser da ordem de grandeza que nós determinámos.

Os resultados obtidos por Coper com um sole de 14 dias de idade, estão indicados na tabela 15. A concentração era 1⁰/₀ de V₂O₅; o sole foi obtido pelo método de Biltz.

TABELA 15

Conc. de NaCl	T. S. 1.º dia	T. S. 2.º dia	T. S. 3.º dia	T. S. 4.º dia
8 μ M	24 ^a	—	—	—
12,8 >	60'	70'	80'	90'
17,6 >	15'	16'	18'	19'
19,2 >	8'	8'	8'	8'
20,8 >	180''	120''	—	30'
22,4 >	75''	2'	2'	40'
24 >	65''	160''	160''	40'

O sole era mais velho e comportou-se, por isso, com mais regularidade do que os nossos.

Rabinerson (4) estudou soles com mais de 40 dias de idade; os seus resultados estão indicados na tabela 16. Referem-se a um sole de Biltz com 0,711⁰/₀ de V₂O₅. Como vemos, o T. S. diminui com a agitação, como achámos para soles velhos.

Além destes trabalhos, que nos conste, nenhum outro estudo sistemático, sobre a tixotropia do pentóxido de vanádio, foi publicado.

Szegvari e Schalek limitam-se a dizer que obtiveram soles tixotrópicos, com o V_2O_5 .

TABELA 16

Conc. de NaCl	Tempo decorrido depois da junção do sal (dias)									
	1	2	3	4	6	7	9	12	18	14
37,5 μ M	2', 0'	0'								
30 >	11', 4'	4', 0'	0'							
25 >	18'	16'	17'	18'	0'					
20 >		180'	105'	80'	90'	60'	60'	30'	2'	0'
15 >					330'	255'	198'	80'	30'	0'

Interpretação dos resultados.

As irregularidades, encontradas na tixotropia do pentóxido de vanádio, encontram-se em muitos outros geles tixotrópicos. Até o próprio hidróxido de ferro, que dá resultados que se reproduzem facilmente, tem um T. S. que diminui um pouco com a agitação. Casos em que o T. S. aumenta com a agitação e com o tempo, foram observados por Papkova-Kwitzel (6) com a benzopurpurina e com a crisofenina.

Jochims (2) relaciona a tixotropia com a formação de tactoides e supõe que a presença destes indica uma tendência para aquela. Pretende ter visto, com o ultramicroscópio, varetas entrelaçadas, e a estas atribui a solidez do gele. Ao entrelaçamento atribuímos nós a solidificação dos soles velhos, mas não a dos soles novos, como os de Jochims. Os resultados experimentais deste autor já foram criticados.

Coper tem um ponto de vista contrário ao de Jochims e atribui aos tactoides as irregularidades observadas no sole de pentóxido de vanádio; na sua opinião a presença de tactoides perturbará a tixotropia. Numa das suas experiências separou por sedimentação um tactósole (sole com tactoides) dum atactósole (sole sem tactoides) e diluiu o primeiro até atingir concentrações semelhantes às do segundo. Com medidas de T. S. verifica que o comportamento é diferente e que o atactósole se comporta com mais regularidade; o T. S. do atac-

tósole é mais curto e diminui com o tempo, ao passo que o T. S. do tactósole aumenta com o tempo.

Discordamos da interpretação de Coper, e supomos que a diferença de comportamento é devida à diluição do sole com água, e conseqüente dissolução de V_2O_5 ; as partículas do sole diluído aproximam-se da forma esférica. Coper compara ainda o T. S. dum sole novo com As , com o T. S., do mesmo sole, três meses depois, e verifica que o T. S. aumentou; não fez, neste caso, experiências sobre a variação do T. S. com o tempo e com a agitação; atribui o aumento de T. S. à presença de tactoides. Adiante veremos como interpretamos êste resultado, a que também chegámos.

Não julgamos que os tactoides tenham uma influência imediata sobre a tixotropia, pelo menos, com as concentrações de electrólito que usámos. Zocher (⁵) demonstrou que, se a uma solução contendo muitos tactoides juntamos electrólito e agitamos, o reaparecimento dêstes, que é imediato para soles sem electrólito, dá-se tanto mais lentamente quanto maior é a concentração dêste; para soles com concentrações de $NaCl$ da ordem de grandeza das que usámos, geralmente, não reaparecem. Mesmo Jochims (²) nunca viu tactoides nos seus soles tixotrópicos. Pode ser que, quando os T. S. são muito grandes, estes se formem; então devemos esperar um aumento de T. S., pois, como a concentração de V_2O_5 no tactoide é maior, a solução restante é diluída. Quando os T. S. são curtos, a evolução do sistema dá-se num sentido completamente diferente. A formação de tactoides é comparada, pelo nosso colaborador Lacerda, com a separação de duas fases, por arrefecimento, dum gás, abaixo do ponto crítico; o trabalho, em que se defende esta hipótese, aparece brevemente.

Os resultados experimentais de Rabinerson (⁴) concordam com os nossos, mas discordamos da interpretação dêste autor. Rabinerson atribui a diminuição de T. S. a uma coagulação desordenada, supondo que esta forma organismos muito rígidos, que se não desfazem por agitação; mais adiante, supõe que um aumento de temperatura desfaz os organismos ordenados, provocando a coagulação desordenada e uma liquefação do gele. As duas interpretações estão evidentemente em contradição. Papkowa-Kwitzel (⁶) que estudou a tixotropia da benzopurpurina e crisofenina, verificou que o T. S. aumenta com a agitação; atribui isso a uma coagulação desordenada, estranhando que o mesmo fenómeno provoque, no pentóxido de vanádio, uma diminuição. Podendo a diminuição de T. S. ser logicamente

atribuída a uma coagulação ordenada, não compreendemos a necessidade de supor a coagulação desordenada.

Tendo em consideração os resultados atrás referidos e os nossos, propomos, para a tixotropia do pentóxido de vanádio, a explicação que adiante vamos expor, mas que apresentamos como uma simples hipótese de trabalho, pois em Química Coloidal ainda não atingimos a fase das explicações seguras. Com novas experiências, que temos projectadas, pode ser que sejamos obrigados a mudar a nossa opinião. Contudo, aquilo que até hoje se conhece, é explicado, pelo menos, qualitativamente; enquanto a tixotropia não puder ser medida com maior precisão, temos de renunciar ao lado quantitativo.

Supomos que a tixotropia do pentóxido de vanádio é provocada pelos dois mecanismos propostos, isto é, pela formação duma camada rígida de solvatos e pelo entrelaçamento de partículas alongadas. *Quando o sole é novo e as partículas não se afastam apreciavelmente da forma esférica, o mecanismo é o primeiro; quando o sole é velho e as varetas estão já bem formadas, o mecanismo é o segundo.* Assim, no sole novo, a agitação e o envelhecimento, provocando a reunião das partículas, fazem aumentar o T. S.; no sole velho (idade maior que 40 dias), em que as partículas são muito alongadas, uma coagulação, não muito diferente da ordenada, provocará um aumento, do comprimento da partícula, apreciável, e, portanto, uma diminuição do T. S.; é por isso que esta grandeza diminui com o tempo e com a agitação. Nos soles com idades pouco elevadas, o T. S. é, ao princípio, maior que o do sole novo, pois as partículas não tem um comprimento suficientemente grande para compensar o afastamento do centro de gravidade. Com a agitação, uma coagulação, próxima da ordenada, formará partículas muito alongadas que, pelo seu entrelaçamento, provocam a solidificação; assim, o T. S. pode diminuir.

O máximo de T. S. explica-se supondo que, ao princípio, se faz sentir mais o efeito da distância e, para o fim, se faz sentir mais o efeito do aumento do comprimento. O comprimento da partícula é inversamente proporcional ao número de partículas por unidade de volume; a distância entre os centros de gravidade é inversamente proporcional à raiz cúbica da mesma grandeza. Assim se compreende a existência do máximo.

Explica-se, também, pelo mecanismo referido, a razão de o T. S. para soles velhos, no primeiro período, ser pouco sensível à agitação, pois, nesse caso, as duas causas compensam-se.

Um ponto também a esclarecer é a diminuição rápida do T. S. com a agitação, a partir de certa altura. Temos uma explicação fácil na teoria de Müller (⁷), pois, como vimos, a agitação só influi apreciavelmente quando o raio aparente da partícula ultrapassa um certo valor e, daí em diante, a coagulação torna o efeito cada vez maior; a marcha torna-se autocatalítica. Nas experiências de Rabinerson também se nota a diminuição rápida.

No que diz respeito aos soles com As_2O_5 , temos de supor que este diminui a aderência entre partículas; daí o seu efeito regulador tanto nos soles novos como nos velhos. A diminuição de T. S., nos soles velhos, nunca é acentuada como no caso de não haver As_2O_5 ; as varetas são menos alongadas e tem uma aderência menor.

Pode-se objectar à nossa explicação que, na tixotropia dos soles novos, se nota bem a influência da concentração do electrólito, o que é contrário ao primeiro mecanismo. Isto, contudo, não é verdade, pois, sendo as forças repulsivas maiores, a rigidez deve, para as manter unidas, ser maior; como a rigidez aumenta com o tempo, o T. S. deve ser maior.

Os nossos resultados não estão em contradição com os de Kallmann e Kreidl (⁸). Estes autores verificaram que a constante dielétrica pouco variava quando passavam do sole para o gele, mas trabalharam com soles com uma idade superior a três meses.

Não consideramos, como já dissemos, a nossa explicação definitiva e propomo-nos elucidar melhor o assunto, com uma nova série de experiências.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Anirejew. Koll. Zeit. 57-39-1931.
- 2) Jochims. Koll. Zeit. 41-215-1927.
- 3) Coper. Rev. da Fac. de Ciências da Univ. de Coimbra. 11-208-1932.
- 4) Rabinerson. Koll. Zeit. 68-305-1934.
- 5) Zoher. Koll. Beih. 28-167-1929.
- 6) Papkova-Kwitzel. Koll. Zeit. 69-57-1934.
- 7) Müller. Koll. Beih. 27-223-1928.
- 8) Kallman e Kreidl. Zeit. phys. Chem. A 159-322-1932.

RUY GUSTAVO COUCEIRO DA COSTA

Professor auxiliar da Faculdade de Ciências

The first of these is the fact that the United States is a young nation, and that its history is a history of growth and expansion. It is a history of a people who have been able to overcome the difficulties of a new and untried experiment in self-government. It is a history of a people who have been able to maintain a high standard of civilization and progress in the face of the most formidable obstacles.

The second of these is the fact that the United States is a nation of immigrants. It is a nation of people who have come from all parts of the world, and who have brought with them the best of their respective cultures and traditions. It is a nation of people who have been able to blend these different elements into a new and unique American culture. It is a nation of people who have been able to create a new and better way of life for themselves and for the world.

The third of these is the fact that the United States is a nation of pioneers. It is a nation of people who have been able to overcome the difficulties of a new and untried experiment in self-government. It is a history of a people who have been able to maintain a high standard of civilization and progress in the face of the most formidable obstacles.

INDICE

PARTE I

Noções gerais sôbre coloides

I) Definição de coloides	1
II) Constituição da partícula coloidal	7
III) Hidratação da partícula coloidal	14
IV) Forma das partículas coloidais	23
V) Dimensões e pêso da partícula coloidal — Medidas por contagem directa	31
Métodos fundados nos fenómenos que se passam quando a luz atravessa um coloide	32
Método interferométrico de Gerhardt	33
Métodos baseados no estudo da difracção dos Raios X	33
Ultrafiltração	35
Métodos fundados no estudo da difusão livre	48
Medidas de sedimentação sob a acção da gravidade	51
Sedimentação sob a acção da fôrça centrífuga	54
Método baseado na medida da constante dieléctrica	63
Métodos fundados em medidas de viscosidade	64
Conclusão	66
VI) Potencial ζ . Estrutura da dupla camada	71
Resultados experimentais	86
VII) Estabilidade das soluções coloidais	89
Estudo experimental da coagulação	106
VIII) Geles	110
IX) Envelhecimento dos soles e geles. Adaptação	113
X) Tixotropia	115

PARTE II

Tixotropia do pentóxido de vanádio

I) O sole de pentóxido de vanádio	132
II) Estudo experimental da tixotropia do pentóxido de vanádio	143
Interpretação dos resultados	156

INDICE

Noções gerais sobre ocelos

1	1-1) Ocelos de ocelos
2	1-2) Ocelos de ocelos de ocelos
14	1-3) Ocelos de ocelos de ocelos
21	1-4) Ocelos de ocelos de ocelos
21	1-5) Ocelos de ocelos de ocelos
22	1-6) Ocelos de ocelos de ocelos
23	1-7) Ocelos de ocelos de ocelos
24	1-8) Ocelos de ocelos de ocelos
25	1-9) Ocelos de ocelos de ocelos
26	1-10) Ocelos de ocelos de ocelos
27	1-11) Ocelos de ocelos de ocelos
28	1-12) Ocelos de ocelos de ocelos
29	1-13) Ocelos de ocelos de ocelos
30	1-14) Ocelos de ocelos de ocelos
31	1-15) Ocelos de ocelos de ocelos
32	1-16) Ocelos de ocelos de ocelos
33	1-17) Ocelos de ocelos de ocelos
34	1-18) Ocelos de ocelos de ocelos
35	1-19) Ocelos de ocelos de ocelos
36	1-20) Ocelos de ocelos de ocelos
37	1-21) Ocelos de ocelos de ocelos
38	1-22) Ocelos de ocelos de ocelos
39	1-23) Ocelos de ocelos de ocelos
40	1-24) Ocelos de ocelos de ocelos
41	1-25) Ocelos de ocelos de ocelos
42	1-26) Ocelos de ocelos de ocelos
43	1-27) Ocelos de ocelos de ocelos
44	1-28) Ocelos de ocelos de ocelos
45	1-29) Ocelos de ocelos de ocelos
46	1-30) Ocelos de ocelos de ocelos
47	1-31) Ocelos de ocelos de ocelos
48	1-32) Ocelos de ocelos de ocelos
49	1-33) Ocelos de ocelos de ocelos
50	1-34) Ocelos de ocelos de ocelos
51	1-35) Ocelos de ocelos de ocelos
52	1-36) Ocelos de ocelos de ocelos
53	1-37) Ocelos de ocelos de ocelos
54	1-38) Ocelos de ocelos de ocelos
55	1-39) Ocelos de ocelos de ocelos
56	1-40) Ocelos de ocelos de ocelos
57	1-41) Ocelos de ocelos de ocelos
58	1-42) Ocelos de ocelos de ocelos
59	1-43) Ocelos de ocelos de ocelos
60	1-44) Ocelos de ocelos de ocelos
61	1-45) Ocelos de ocelos de ocelos
62	1-46) Ocelos de ocelos de ocelos
63	1-47) Ocelos de ocelos de ocelos
64	1-48) Ocelos de ocelos de ocelos
65	1-49) Ocelos de ocelos de ocelos
66	1-50) Ocelos de ocelos de ocelos
67	1-51) Ocelos de ocelos de ocelos
68	1-52) Ocelos de ocelos de ocelos
69	1-53) Ocelos de ocelos de ocelos
70	1-54) Ocelos de ocelos de ocelos
71	1-55) Ocelos de ocelos de ocelos
72	1-56) Ocelos de ocelos de ocelos
73	1-57) Ocelos de ocelos de ocelos
74	1-58) Ocelos de ocelos de ocelos
75	1-59) Ocelos de ocelos de ocelos
76	1-60) Ocelos de ocelos de ocelos
77	1-61) Ocelos de ocelos de ocelos
78	1-62) Ocelos de ocelos de ocelos
79	1-63) Ocelos de ocelos de ocelos
80	1-64) Ocelos de ocelos de ocelos
81	1-65) Ocelos de ocelos de ocelos
82	1-66) Ocelos de ocelos de ocelos
83	1-67) Ocelos de ocelos de ocelos
84	1-68) Ocelos de ocelos de ocelos
85	1-69) Ocelos de ocelos de ocelos
86	1-70) Ocelos de ocelos de ocelos
87	1-71) Ocelos de ocelos de ocelos
88	1-72) Ocelos de ocelos de ocelos
89	1-73) Ocelos de ocelos de ocelos
90	1-74) Ocelos de ocelos de ocelos
91	1-75) Ocelos de ocelos de ocelos
92	1-76) Ocelos de ocelos de ocelos
93	1-77) Ocelos de ocelos de ocelos
94	1-78) Ocelos de ocelos de ocelos
95	1-79) Ocelos de ocelos de ocelos
96	1-80) Ocelos de ocelos de ocelos
97	1-81) Ocelos de ocelos de ocelos
98	1-82) Ocelos de ocelos de ocelos
99	1-83) Ocelos de ocelos de ocelos
100	1-84) Ocelos de ocelos de ocelos

Noções gerais sobre ocelos

101	1-85) Ocelos de ocelos de ocelos
102	1-86) Ocelos de ocelos de ocelos
103	1-87) Ocelos de ocelos de ocelos
104	1-88) Ocelos de ocelos de ocelos
105	1-89) Ocelos de ocelos de ocelos
106	1-90) Ocelos de ocelos de ocelos
107	1-91) Ocelos de ocelos de ocelos
108	1-92) Ocelos de ocelos de ocelos
109	1-93) Ocelos de ocelos de ocelos
110	1-94) Ocelos de ocelos de ocelos
111	1-95) Ocelos de ocelos de ocelos
112	1-96) Ocelos de ocelos de ocelos
113	1-97) Ocelos de ocelos de ocelos
114	1-98) Ocelos de ocelos de ocelos
115	1-99) Ocelos de ocelos de ocelos
116	1-100) Ocelos de ocelos de ocelos

Notem-se, entre outras, as seguintes emendas

Pág.	Linha	Onde se lê :	Leia-se :
1	27	inferiores 1μ	inferiores a 1μ
12	20	com uma prova	como uma prova
26	1.ª fórmula	N $N =$ número de Avogadro	nN $n =$ número de Avogadro
30	9	grande pode-se notar	grande, êste pode-se notar
35	4	a um electrão	um electrão
50	23	causas êrro	causas de êrro
54	23	ultracentrifuga	ultracentrifugadora
54	24	vezes o pêso	vezes superior ao pêso
56	3.ª fórmula	$M_k(1-V_k \rho) + \pi_i M_i(1-V_i \rho)$	$(M_k(1-V_k \rho) + \pi_i M_i(1-V_i \rho))$
63	3.ª fórmula	R	k
73	4.ª fórmula	$1 + \dots - \frac{11}{96} e^{-\lambda a} \int_{\infty}^{\lambda a} e^{-x} dx$	$\left(1 + \dots - \frac{11}{96} e^{-\lambda a} \int_{\infty}^{\lambda a} \frac{e^{-x}}{x} dx \right)$
78	5.ª fórmula	$\zeta_1 = \zeta_1 - \dots$	$\zeta_1 = \zeta - \dots$
97	4.ª fórmula	$0 = \frac{dN}{dT} D_r \operatorname{div} (\operatorname{grad} N) = 0$	$\frac{dN}{dT} = D_r \operatorname{div} (\operatorname{grad} N) = 0$
137	6	k_1	k
140	30	o sagregados	os agregados.
144	35 e 36	agitava-se colocava-se retirava-se	agita-se coloca-se retira-se
145	5	de deve	se deve



Notizen zu den folgenden Aufgaben

1	1	1
2	2	2
3	3	3
4	4	4
5	5	5
6	6	6
7	7	7
8	8	8
9	9	9
10	10	10
11	11	11
12	12	12
13	13	13
14	14	14
15	15	15
16	16	16
17	17	17
18	18	18
19	19	19
20	20	20
21	21	21
22	22	22
23	23	23
24	24	24
25	25	25
26	26	26
27	27	27
28	28	28
29	29	29
30	30	30
31	31	31
32	32	32
33	33	33
34	34	34
35	35	35
36	36	36
37	37	37
38	38	38
39	39	39
40	40	40
41	41	41
42	42	42
43	43	43
44	44	44
45	45	45
46	46	46
47	47	47
48	48	48
49	49	49
50	50	50
51	51	51
52	52	52
53	53	53
54	54	54
55	55	55
56	56	56
57	57	57
58	58	58
59	59	59
60	60	60
61	61	61
62	62	62
63	63	63
64	64	64
65	65	65
66	66	66
67	67	67
68	68	68
69	69	69
70	70	70
71	71	71
72	72	72
73	73	73
74	74	74
75	75	75
76	76	76
77	77	77
78	78	78
79	79	79
80	80	80
81	81	81
82	82	82
83	83	83
84	84	84
85	85	85
86	86	86
87	87	87
88	88	88
89	89	89
90	90	90
91	91	91
92	92	92
93	93	93
94	94	94
95	95	95
96	96	96
97	97	97
98	98	98
99	99	99
100	100	100



