

434

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

REVISTA

DA

FACULDADE DE CIÊNCIAS

VOL. V — N.º 5



COIMBRA

TIPOGRAFIA DA ATLÂNTIDA

1935

A
9
3
8
2
4

REVISTA

FRONTEIRO DE GUERRA

Contributions to the Study of the Rôle of the Double Bond in the Absorption Spectra of Organic Compounds

(CONTINUAÇÃO)

If we assume that the absorption of the hexahydronaphthalene does not appreciably obscure that of tetralin, the data shew that the mixture must contain roughly 1% of naphtha-



FIG. 26 — Extinction curve of *impure*
1 — 2 — 3 — 4 — 9 — 10 — hexahydronaphthalene.
----- 1 st preparation
——— 2 nd preparation.

lene, 30% of tetralin and perhaps 20% of decalin. The proportion of hexahydronaphthalene will therefore be unlikely to exceed 50%. By heating the naphthane dibromide at 200° in an atmosphere of nitrogen for 1 $\frac{1}{2}$ hours with an equivalent amount of quinoline, a somewhat better product was obtained.

In the second preparation the following maxima were observed:

λ max.	319.4	311.0	296	274.0	267.0	238.0	$m\mu$
log e	0.30	0.44	0.48	2.69	2.64	3.42	

The material was by no means free from tetralin and naphthalene, but the percentage of these constituents appeared to be lower than in the first preparation because the 319.4, 311.0, 274.0 and 267.0 $m\mu$ bands were less persistent.

No definite conclusions can be drawn concerning the spectrum of 1.2.3.4.9.10 — hexahydronaphthalene, but it would appear that the absorption of this substance is not selective over the region 290 — 245 $m\mu$ but a broad band at 245-230 $m\mu$ (λ max. 238.0 $m\mu$) probably occurs. This band is not due to tetralin or naphthalene as the former does not shew any maximum over this region and naphthalene exhibits a sharp resolved band with sub-maxima at 221.0 and 217.5 $m\mu$.

The high degree of transparency except in the extreme ultra-violet which is thus inferred for the absorption spectrum of 1.2.3.4.9.10 — hexahydronaphthalene is not surprising, as isoprene and di-methyl butadiene only shew bands at 219.6 $m\mu$ (log e 4.26) and 224 $m\mu$ (log e 4.33) respectively (Scheibe and Pummerer, Ber. 1927, 60, 2163).

It must be emphasised that a preparation of hexahydronaphthalene must reach an extremely high degree of purity before significant absorption spectra determinations can be made. From the present point of view, the high degree of transparency which is inferred is the important point.

OCTAHYDRONAPHTHALENE

Kimura also studied *cis* octahydronaphthalene obtained by dehydration of *cis*-decahydro- β -naphthol with sulphuric acid, followed by distillation of the product over metallic sodium. In so far as it is possible to foresee the absorption spectrum of octahydronaphthalene, it may be expected to be very transparent and free from narrow bands. As has been shewn, Kimura's treatment of the *ac*-tetrahydro- β -naphthol yielded a final product which must from the data have contained naphthalene. The pre-

paration of octahydronaphthalene seems likewise to have yielded an impure product. The actual data are:

λ max.	274.7	267.3	255.0	246.3	$m\mu$
log e	2.6	1.6	1.8	1.9	
e	398	39.8	63.1	79.4	

but as Kimura's extinction coefficients seem to be uniformly about 10 times too high, we may reduce the values by nine-tenths. On this basis, the first two bands may be compared with our data for tetralin:

λ max.	272	267	$m\mu$
e max.	760	740	

and the presence of 5% of tetralin, in Kimura's octahydronaphthalene may reasonably be inferred. The bands at 255 and 246.3 $m\mu$ in Kimura's curve are however very well defined, and must correspond with a product not so far recognised. It is hoped to study this point further.

The absorption spectrum of 1.2.3.4.5.8.9.10 — octahydronaphthalene was also studied in the present work. The material was obtained by dehydration of decahydro- β -naphthol with potassium bisulphate. Although difficult to obtain uncontaminated with tetralin (274 and 267.3 $m\mu$ maxima) the octahydronaphthalene after careful fractionation (43.5°/0.5—1 mm) is very transparent and free from selective absorption. No evidence was obtained of the 255 and 246.3 $m\mu$ maxima recorded by Kimura.

DECAHYDRONAPHTHALENE

Kimura (loc. cit.) also examined decalin prepared by catalytic reduction of tetralin. The material b. p. 190°—192, showed a band of very low extinction at max 278 $m\mu$ (e max 0.5). De Laszlo (Proc. Soc. 1926. A. 111. 355) records that decalin is devoid of selective absorption.

In our experience the *complete* hydrogenation of naphthalene derivatives is a matter involving considerable difficulty. The purification of commercial decalin was therefore attempted by following the instructions of Leroux (Ann. Chim. et Phys. 1910 (8), 21, 468). The material was heated with conc. sulphuric

acid at 40° — 50° , the mixture being continuously agitated and after some hours the cooled liquid was poured into water. After being washed with caustic soda and water, the dried decalin was distilled. Four successive treatments by this method were carried out and the progress of purification is illustrated in fig. 27. After the first and second purifications the bands of

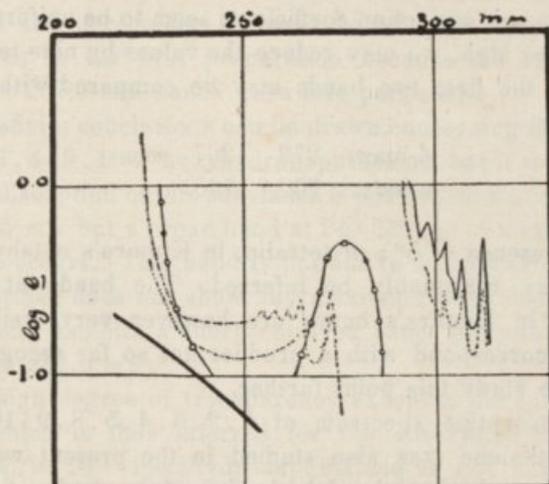


FIG. 27 — This graph shows the different stages of the purification of decalin. —, ----, and -·-·- are the extinction curves after successive sulphonations:

-·-·- after catalytic hydrogenation in presence of palladous chloride:

— after catalytic hydrogenation in presence of platinum oxide:

-o-o-o- Kimura's extinction curve.

naphthalene are still obtained although after the second the narrow bands are less intense and have decreased a little in persistence. After the third purification only the bands of tetralin remained, but further purification by this method failed to give any improvement, the bands of tetralin being always present. For this reason, the reduction of the material with palladous chloride was tried (Skita, Ber. 48, 1486): 20 c. c. of decalin were dissolved in 100 c. c. of glacial acetic acid; 10 c. c. of a 3% solution of arabic acid and 0.3 g. of palladium chloride were added to the solution; the flask was filled with hydrogen, connected with the hydrogenation apparatus and shaken during 5 hours. Substantial

improvement was effected, but the product still contained a trace of tetralin, the maxima at 274 and 267 $m\mu$ being quite evident.

Two further reductions with platinum oxide and hydrogen were carried out (V. Voorhees and R. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1922, 44, 1397). The platinum oxide (prepared by fusion of 4 g. of chloroplatinic acid with sodium nitrate) was suspended in 100 c. c. of glacial acetic acid and treated with hydrogen during 15 minutes; 30 c. c. of decalin were then added and submitted to reduction for 50 hours. During the last few hours the temperature was raised to 120° the hydrogen pressure being maintained at 3 atmospheres throughout. The platinum oxide was activated every three hours by shaking it with oxygen. A satisfactory product was thus obtained, 5 mm. layers of pure decalin gave no detectable absorption in the region 210—800 $m\mu$.

DECAHYDRO- β -NAPHTHOL

The decahydro- β -naphthol supplied by Dr. Ing. H. Cohen shewed the characteristic bands of tetrahydro- β -naphthol. The material after recrystallisation from hexane is quite transparent, 4 cm of the saturated solution in hexane and 4 cm of a 10% alcoholic solution do not shew any absorption.

Discussion

Substitution of alkyl groups into naphthalene effects only relatively slight changes in the absorption curve. The first band of naphthalene occurs at 320.5 $m\mu$ ($\log e$ 1.3) and in the di alkyl products the wave length displacement to $321.8 \pm 1 m\mu$ is quite slight, but the extinction coefficient increases on the average more than 10 times. In the tri-substituted products, the first maximum occurs at $324.6 \pm 1.4 m\mu$, and the displacement is still so small, but the intensity of absorption continues to increase quite rapidly. Both in naphthalene and in each of the substitution products, there is a very striking increase in the intensity of absorption for wave-lengths shorter than about 285—290 $m\mu$, the average value in this second part of the spectrum being $\log e$ 3.5 to 4. The parent substance and its derivatives do not differ greatly in

this portion of the spectrum. The degree of resolution in the middle ultra-violet differs from derivative to derivative but there is no obvious regularity. At the same time, the $\Delta c m^{-1}$ values do not shew a high degree of constancy.

In naphthalene, two clear maxima occur at 221 and 217.5 $m\mu$ ($\log e$ 5). This type of selective absorption appears in all the di- and tri-substitution products, the wave-lengths being displaced by not more than some 10 $m\mu$.

From these results, it may be concluded that the naphthalene skeleton gives rise to three separate regions of absorption.

(a)	(b)	(c)
295 — 325 $m\mu$	250 — 290 $m\mu$	220 $m\mu$ ca
low e values	moderately high e values	high e values
$\Delta c m^{-1}$ 1000	$\Delta c m^{-1}$ 1000	$\Delta c m^{-1}$ ca 1200
fine resolution	moderate resolution	moderate resolution.

With substitution (c) persists but the demarcation between (a) and (b) is less pronounced.

The naphthalene skeleton must therefore be regarded as an absorbing entity quite distinct from benzene, but in view of the three separate regions of absorption *capable of some degree of independent variation*, there is no justification for regarding the skeleton as representing one single complex chromophore. Indeed, it is easy to postulate with some plausibility that the observed curve is a summation of three separate curves, each corresponding with a complex chromophore. Thus the (c) region is closely analogous to the bands of ethylene slightly displaced, as in butadiene, and the site of the act of absorption in an electron in the ethylenic linkage, so that the chromophore may plausibly be written $C:C-C:C$ *

Region (b) is distinctly analogous to the narrow bands at 280 — 290 $m\mu$ ($\log e$ 2.6 — 2.8) shewn in indene and the styrenes, and due probably to the chromophore $C_6H_5-C:C$.

The data for quinoline and *isoquinoline* are interesting in this connection. From Table II it will be seen that absorption begins at 310 — 320 $m\mu$ as in naphthalene and that the locations of maxima agree strikingly except that the $\log e$ values are 3.5 — 3.8 for quinoline and *isoquinoline* as against 1.3 — 3.6 for naphtha-

lene. Regions (a), (b) and (c) are all apparently shewn but the redistribution of relative intensities lends strong support to the idea of three separate mechanisms.

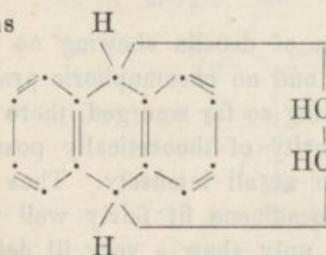
With respect to complex chromophores containing conjugated double bonds, the analogy between the quinolines and naphthalene is obvious, and the underlying resemblance in absorption is not perhaps surprising.

Δ^1 — dihydronaphthalene may be compared with the styrenes and with indene. It is evident that region (a) in the naphthalene spectrum has been eliminated but that region (b) is represented in an incipient form by the bands at 293 and 273 $m\mu$. Apart from the as yet unexplained displacement of the 245-250 $m\mu$ band of indene and the styrenes to 260 $m\mu$, the selective absorption of Δ^1 — dihydronaphthalene is in good agreement with the $C_6H_5 - C:C$ group as the chromophore.

Δ^2 — dihydronaphthalene on the other hand gives an absorption spectrum almost exactly agreeing with that of 1.2.3.4.—tetrahydronaphthalene, and provides confirmation of the contention of Ramart-Lucas and Amagat (Bull. Soc. Chim. 1932, 51, 965) that a double bond not conjugated to the benzene ring has no influence whatever on the benzenoid absorption, e. g. $C_6H_5 - CH_2 - CH:CH_2$ and $C_6H_5 - (CH_2)_n - CH:CH_2$ agree with ethyl benzene. The results for pure tetralin at once fall into line. The type of absorption associated with the benzenoid chromophore is thus very constant and the statement that three maxima *ca* 274, 267 and 260 $m\mu$ ($\log e$ 2.5 — 3.2) describe its properties is fully verified in Table VIII.

Further confirmation is provided by the data of Clar (Ber. 1932, 65, 513) on the compounds formed by the interaction of maleic anhydride and various hydrocarbons,

Thus



	λ max $m\mu$	$\log e$
HC . COONa	272	3.25
HC . COONa	266	3.05
HC . COONa	260	2.80

agrees with tetralin and Δ^2 — dihydronaphthalene whilst —

	λ max $m\mu$	log e max.
	321	
	307	
	287.5	3.85
	280	4.2
	270	4.3
240	5.0	

agrees fairly well with naphthalene.

It is curious that the group of three conjugated double bonds retains very similar chromophoric properties even if a nitrogen atom is interposed as in pyridine, the piccolines and lutidines. Pyridine has maxima at 262.8, 256.7, and 251 $m\mu$ (Δcm^{-1} 905): α -picoline at 268.5, 262.0 and 256 $m\mu$ (Δcm^{-1} 910): β -picoline at 269, 262 and 255.5 $m\mu$ (Δcm^{-1} 985): and the only lutidine which has been measured shews a maximum at about 267 $m\mu$. These data exhibit a close analogy with benzene, toluene and the xylenes respectively.

The absorption spectra of cadinene and *isocadinene* shew a weaker power of absorption than the 1.2.3.4 — tetrahydronaphthalene. The bands with the maxima respectively at 250 and 262.5 $m\mu$ have a very small persistence and may be considered as marked inflexions. The effect of the conjugated double bonds of *isocadinene* is to displace the 250 $m\mu$ band of cadinene some 10 — 15 $m\mu$ in the direction of longer wave-lengths, and in addition the band is partially resolved.

It may be concluded that the hexahydronaphthalenes (1.2.5.8.9.10 or 1.2.7.8.9.10 and 1.2.3.4.7.8) are very weakly chromophoric, each giving rise to an ill-defined band over the region 250 — 265 $m\mu$ with medium intensity (log e 2.6 — 2.8).

The saturated bicyclic system of decalin shewing no characteristic ultra-violet absorption and no chromophoric properties for octahydronaphthalene having so far emerged, there was little reason to expect the majority of theoretically possible hexahydronaphthalenes to absorb at all intensely. Thus our data concerning cadinene and *isocadinene* fit fairly well with these ideas as these compounds only shew a very ill defined

selective absorption with an intensity intermediate between that of tetralin and that of octahydronaphthalene.

The problem of absorption of hexahydroderivatives of naphthalene becomes very complicated if we consider the absorption spectra of certain polycyclic compounds that from

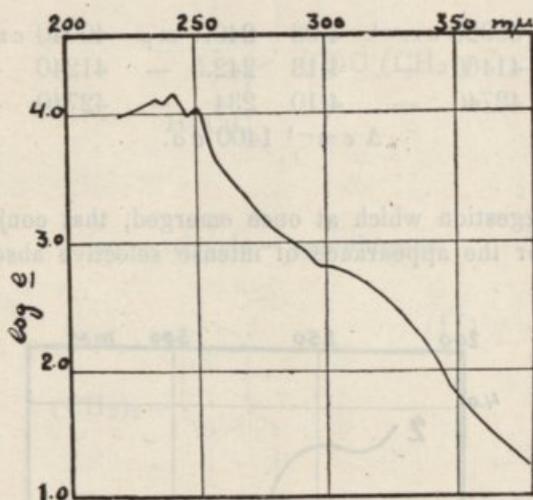
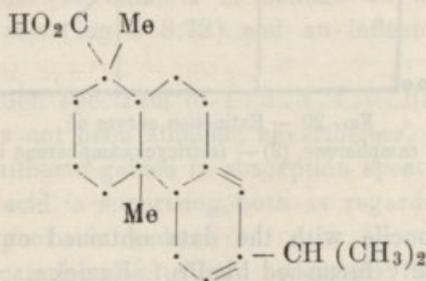


FIG. 28—Extinction curve of abietic acid in alcohol and hexane

the «chromophore» point of view are derivatives of hexahydronaphthalenes. Well marked selective absorption is often shown, and a few examples may now be considered.

Abietic Acid

Abietic acid is clearly a derivative of 1.2.3.4.5.10—hexahydronaphthalene



and exhibits in alcohol and hexane well resolved selective absorption.

<i>Alcoholic solution</i>			<i>Hexane solution</i>		
λ max.	$1/\lambda$	log e.	λ max.	$1/\lambda$	log e.
250.5 $m\mu$	39920 cm^{-1}	4.03	249.7 $m\mu$	40040 cm^{-1}	4.10
241.2 —	41460 —	4.13	242.5 —	41240 —	4.16
234 —	42740 —	4.10	234 —	42740 —	4.16
Δcm^{-1} 1400 $ca.$					

The suggestion which at once emerged, that conjugation is essential for the appearance of intense selective absorption, is

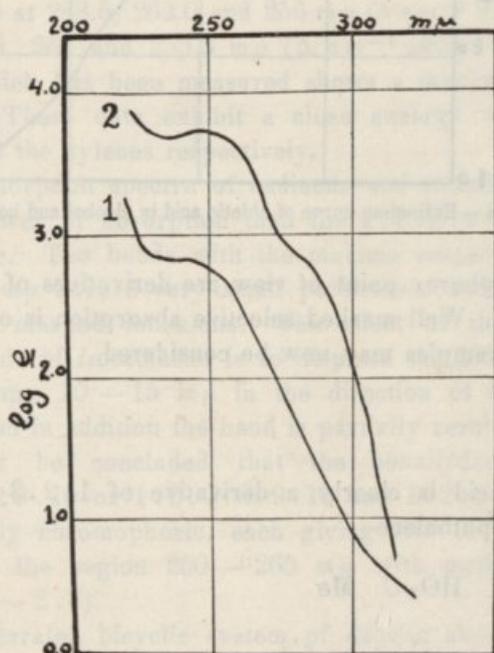
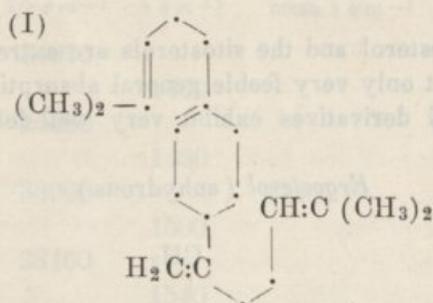
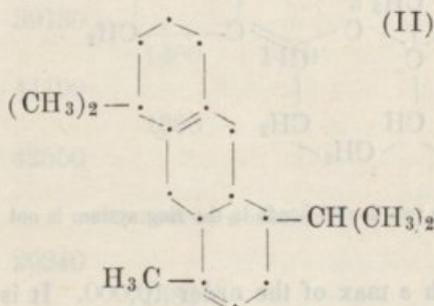


FIG. 29 — Extinction curves of
(1) — α — camphorene, (2) — isotricyclocamphorene in hexane

difficult to reconcile with the data obtained on the following compounds, kindly furnished by Prof. Ruzicka.

α - camphorene

iso - tricyclo - camphorene



α - camphorene (b. p. 133 — 134°/0.4 mm. $D_4^{23} = 0.874$) exhibits in hexane solution an inflexion over 230 — 250 $m\mu$ (log e 2.82).

The *iso* - tricyclo-camphorene (b. p. 129° — 130°/0.6 mm. $D_4^{23} = 0.943$) may be considered a 1.4.7.8.9.10 - hexahydronaphthalene. It exhibits in hexane an ill-defined band λ max. 246.5 $m\mu$ (log e 3.72) and an inflexion at 285 $m\mu$ (log e 2.8).

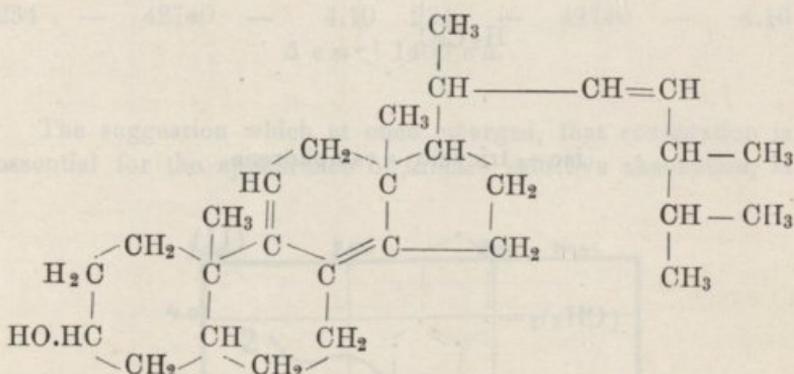
The absorption spectrum of 1.2.3.4.5.10 - hexahydronaphthalene has not been studied: nevertheless, on the basis of all experience hitherto gained in absorption spectra, the absorption of abietic acid is surprising both as regards the definition and the intensity of the bands.

Iso-tricyclo-camphorene should compare with cadinene:

although the *iso*-tricyclocamphorene band is ill-defined as in cadinene, the intensity of the first is too high to compare with cadinene.

Again cholesterol and the sitosterols are extremely transparent and exhibit only very feeble general absorption, but numerous ergosterol derivatives exhibit very well-defined selective

Ergosterol (anhydrous)



The position of the two double bonds in the ring system is not finally established.

absorption with e max of the order 10,000. It is now accepted that the ring system such as occurs in all the sterols and that in ergosterol and its derivatives, one out of three double bonds is in the side chain at a position where its influence on selective absorption is minimal.

On the basis of the most recent structure suggested for ergosterol, the parent substance is best considered (from the «chromophore» point of view) as a derivative of 1.2.3.4.5.8. hexahydronaphthalene, the hydroxyl group being in an *ac* ring.

As has been shewn, the presence of an OH group in an *ac* ring (in *ac*-tetrahydro β -naphthol) is unimportant in influencing selective absorption. A review of the literature of ergosterol derivatives discloses a considerable variety of absorption curves, mainly of a surprisingly high intensity (*eca* 10,000). Calciferol exhibits no sign of resolution but the extinction coefficient is nearly 20,000, whilst ergosterol D shews absorption at 230 — 255 $m\mu$ of intensity *eca* 11,000.

Ergosterol

λ max $m\mu$	$1/\lambda$ cm^{-1}	Δ cm^{-1}	mean Δ cm^{-1}
293.5	34070		
		1460	
281.5	35530		ϵ max. 11.700
		1430	
270.6	36960		1470
		1500	
260	38460		
		1540	
250	4000		
		1410	

Ergosterol D

251.7	39730		
		1460	1410
242.8	41190		
		1360	
235.0	42550		

Dehydroergosterol

342.0	29240		
		1480	
325.5	30720		
		1430	1447
311.0	32150		
296	33780	1430	

The origin of selective absorption in the sterols is too large a question to pursue farther at this juncture but the following statement seems justified.

Existing data on absorption spectra make it reasonable to expect ergosterol to absorb like phenol (ϵ max order 2000) or tetralin ϵ max 800 *only if all three double bonds are in the same ring*. As they are not, and moreover the ϵ max value is 11,700, it is plain that something entirely new in the way of a chromophore must be postulated.

There is no escape from the necessity of an explanation involving the mutual influence of two double bonds. Just so

long as one benzene ring remains intact, the absorption spectra of the hydronaphthalenes and other hydroaromatic systems are capable of being reduced to order, if not «explained», but with naphthalene derivatives partly saturated in both rings, some novel effect occurs.

Summing up, we can state that the absorption spectra of cadinene and *isocadinene* do not account for the strong absorption exhibited by abietic acid, ergosterol and certain derivatives, and tricyclocamphorene. Nevertheless there are so many hexahydro-derivatives of naphthalene and alkyl-derivatives of naphthalene (13 possible different structures to hexahydro-naphthalenes) that a more exhaustive investigation must be carried out.

On the basis of our present knowledge of absorption the absorption spectra of ergosterol and abietic acids cannot be explained by the formulae attributed to these compounds.

Frequency differences ($\Delta \text{ cm}^{-1}$) have been noted where possible in this work, and although the matter is not ripe for detailed discussion the main Raman frequencies are already available.

Bonino and Cella (*Atti Accad. Lincei*, 1931, 13, 784) have studied the Raman spectra of decalin, tetralin, Δ^2 -dihydronaphthalene and naphthalene. The evidence shows that the frequencies 1602, 1573 and 1583 are associated with $\text{C}=\text{C}$ vibrations, and 3041 — 3049 with CH in $\text{>C}-\text{H}$

Associated with $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ are the frequencies 2930, 2922, 2848, 2856, whilst the related frequencies 1446, 1448, 1456,

1533, are identified with $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \updownarrow$. The «ethylenic» linkage in the hydrogenated ring of Δ^2 dihydronaphthalene is responsible for a frequency 1663.

Naphthalene itself gives rise to a characteristic frequency of 1377. Ziemecki (*Z. Physik.*, 1932, 78, 123) observed the following:

naphthalene	511, 742, 1377, 1460, 1575, 3058
α -methylnaphthalene	700, 1078, 1376, 1434, 1464, 1586, 3059
β -methylnaphthalene	779, 1382, 1485, 1589, 3059

whilst Bourguel (C. R. 1932, 195, 311) records :

	C = C frequency
1.3. butadiene	1634
isoprene	1640
1.3. pentadiene	1597 — 1646
styroline	1601 — 1636
phenyl propene	1599 — 1663
cinnamaldehyde	1600 — 1629 — 1676

Dupont, Daure and Allard (Bull. Soc. Chim. 1931, 49, 1407) find $\Delta c m^{-1} = 1600 ca$ in all $C_{10} H_{16}$ bicyclic terpenes and in particular the lines 1641, 1672, 1695 are absent in saturated terpenes.

The frequency 1400 — 1500 is ascribed to $\begin{array}{c} \text{=} \\ \text{C} \\ \text{=} \end{array} \text{C} - \text{C} \begin{array}{c} \text{=} \\ \text{C} \\ \text{=} \end{array}$ and in another memoir all lines below 1000 are said to be combinations of 62, 106, 670 and 953.

Our own data on indene (Table I) may be compared with the above.

Two important comments are necessary concerning the correlation of $\Delta c m^{-1}$ values in ultra-violet absorption spectra with Raman frequencies :

1) The $\Delta c m^{-1}$ value of 1450 which recurs in the separation between submaxima in ultra-violet absorption spectra of unsaturated compounds (cf. ergosterol) corresponds in the Raman

effect with $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \text{C} \quad \downarrow \\ \diagdown \text{C} \quad \downarrow \\ \text{H} \end{array}$ vibrations, although the mechanism of the

ultra-violet absorption is determined in the first instance by the existence of unsaturation.

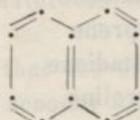
2) The C=O vibration and the C=C vibration at 1700 and 1600 respectively are variable in different compounds, and on account of this fact alone, the application of the Raman effect to the identification of the chromophores in the absorption of unsaturated ketones is not likely to be of great assistance.

Summary

1) The absorption spectra of naphthalene and a large number of di- and tri-alkyl derivatives were investigated. These

compounds exhibit the same type of absorption and 3 separate regions were located, the $220\text{ m}\mu$ band being ascribed to the chromophore $C^*C:C:C$, the $250\text{--}290\text{ m}\mu$ region to $C_6H_5.C:C$

and the $295\text{--}325\text{ m}\mu$ region to



Quinoline and *isoquinoline* exhibit the same type of absorption.

2) The absorption spectrum of Δ^1 — dihydronaphthalene compares with styrene and indene. The $245\text{ m}\mu\text{--}250\text{ m}\mu$ band of styrene and indene is displaced in Δ^1 — dihydronaphthalene to $260\text{ m}\mu$.

3) The absorption spectra of Δ^2 — dihydronaphthalene and pure tetralin are of benzenoid type, and agree with those of the compounds of general formula $C_6H_5(CH_2)_n.CH:CH_2$, alkylbenzenes, and also pyridine, picolines and lutidines.

4) The absorption spectra of hexahydronaphthalenes have not been exhaustively studied. Cadinene and *isocadinene* are only very weak chromophores, and 1.2.3.4.9.10 — hexahydronaphthalene appears to exhibit absorption of ethylenic type. $C^*C:C:C$.

Abietic acid, ergosterol and certain of its derivatives exhibit surprising absorption both as regards the high definition and high intensity of the bands.

5) Octahydronaphthalene and decalin are quite transparent over the region $220\text{--}800\text{ m}\mu$.

6) Vibrational frequencies have been determined.

CHAPTER VIII

Ultra-violet absorption spectra of some unsaturated acids.

Some unsaturated monocarboxylic acids.

SORBIC ACID $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}$.

Sorbic acid (kindly supplied by Prof. J. F. Thorpe) crystallises in colourless needles, m. p. 134.5° .

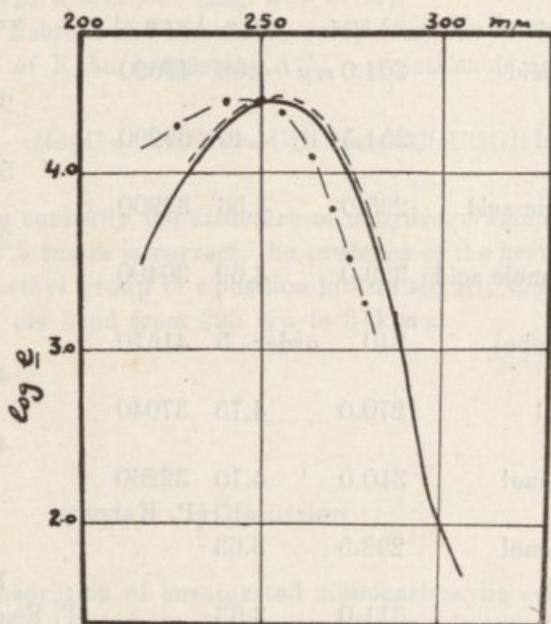


FIG. 30 — Extinction curves of sorbic acid
 — in alcohol;
 - - - in aqueous alkali (1 eq. of NaOH);
 - · - · in alcoholic sodium ethoxide (5 eq.).

Its absorption has been measured in alcohol, in aqueous alkali (1 eq. of sodium hydroxide), and in alcohol containing five equivalents of sodium ethoxide.

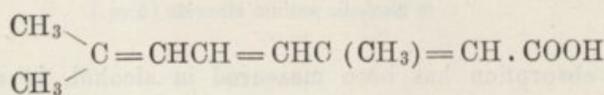
Sorbic acid, under the conditions above described, exhibits a broad well-defined band over the region 290 — 220 $m\mu$. For

solutions in alcohol and aqueous alkali, the extinction curves agree closely and exhibit a maximum at $254.4\text{ m}\mu$ ($\log e\ 4.40$), whilst the curve for sorbic acid in alcoholic sodium ethoxide is slightly displaced in the direction of the shorter wave-lengths $\lambda_{\max} = 245\text{ m}\mu$ ($\log e = 4.4$).

The absorption spectra of the series $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}=\text{CH})_n \cdot \text{COOH}$ ($n = 1, 2, 3, 4.$) have been studied by R. Kuhn and his collaborators. The data are summarised in the following Table, together with data concerning the corresponding unsaturated alcohols (P. Karrer, *Helv. Chimica Acta*, 1932, 15, 502; T. Reichstein and G. Trivelli, *ibid*, 1932, 15, 1074).

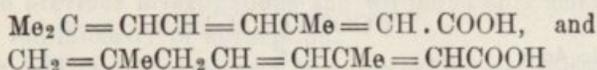
Substances	λ max.	$\log e.$	$1/\lambda$ cm^{-1}	Δ cm^{-1}
Crotonic acid	204.0 $\text{m}\mu$	4.08	49020	
Sorbic acid	254.5	4.40	39290	9730
Octatrienoic acid	295.0	4.56	33900	5390
Decatetraenoic acid	329.0	4.69	30400	3500
Sorbic alcohol	240	order 5	41670	
Octatrienol	270.0	4.75	37040	4630
Decatetraenol	310.0	4.70	32260	4780
Decatetraenol	298.5	3.63		
				1350
	311.0	3.63		(T. Reichstein and G. Trivelli data)

DEHYDROGERANIC ACID



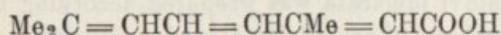
R. S. Cahn, A. R. Penfold and J. L. Simonsen (*J. C. S.* 1931, 3134) isolated from the oil present in the wood of *Callitropsis araucarioides* an acid $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$, m. p. $184 - 186^\circ$. They desi-

gnated it *dehydrogeranic acid*. Chemical evidence gives, as the most probable formulae of this acid,



At the request of Prof. Simonsen we have studied the absorption in alcohol of dehydrogeranic acid. The acid exhibits a broad absorption band over the region 250.0 — 350.0 $m\mu$, with a maximum at 311 $m\mu$. The extinction curve exhibits no fine structure and the molecular extinction coefficient is, at $\lambda = 311 m\mu$, $e = 35,500$ ($\log. e = 4.55$).

Cahn, Penfold and Simonsen, comparing our absorption data with that of Kuhn concerning $\Delta^{2,7^e}$ — octatrienoic acid, assume that



represents correctly the structure of dehydrogeranic acid.

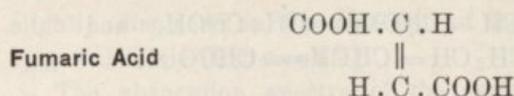
If this formula is correct, the presence of the branched chain and the methyl group in ϵ position lowers slightly the absorption and shifts the band from 295 $m\mu$ to 311 $m\mu$.

Discussion

The absorption of unsaturated monocarboxylic acids may be interpreted in the following way: The maximum of the band exhibited by each acid corresponds to an energy level assumed by the absorbing electron when under the influence of the different numbers of conjugated double bonds, and the carboxyl group. An increase in the number of conjugated double bonds displaces the absorbing electron to higher energy levels corresponding to absorption of energy of lower frequency.

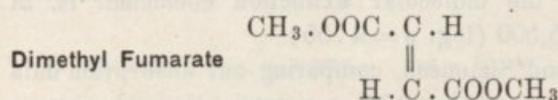
In the unsaturated alcohols, something similar happens.

Absorption spectra of unsaturated dibasic acids and esters

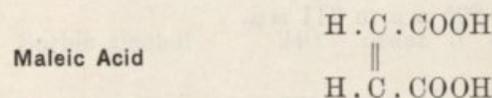


Fumaric acid purchased from British Drug Houses Ltd, was purified by recrystallisations from water.

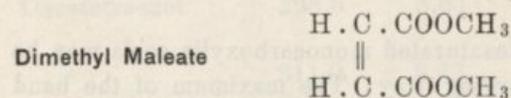
Small prisms were obtained subliming at 200°



The dimethyl fumarate was prepared according to the directions of Anschutz (Ber. 12,2282) and Ossipoff (J. R. 11,282) (action of fumaric acid on methyl alcohol, in presence of dry HCl), and purified by successive recrystallisations from methyl alcohol. Very nice triclinic prisms were obtained, melting at 102° — 103°



The maleic acid purchased from British Drug Houses Ltd., was purified by recrystallisation from water, m. p. 135°.



The dimethyl maleate was prepared according to the directions of Anschutz (Ber. loc. cit.) and Ossipoff (C. R. 109,312) (double decomposition of silver maleate and methyl iodide). The dimethyl maleate was purified by fractionated distillation. B. p. 205°.

The absorption spectra of fumaric acid and maleic acid have been previously obtained by Magini (J. chim. phys. 1904, 2, 410), Stewart (J. C. S. 1907, 91, 199), J. Bielecki and V. Henri (C. R.

1913, 157, 372), R. Wright (J. C. S. 1913, 103, 528) and Hantzsch (Ber. 1915, 48, 1407). Our results agree fairly well with these previous investigations and we found only small differences in the intensity of absorption.

Maleic acid and fumaric acid in water exhibit general absorption in the region 340 — 210 $m\mu$. The molar extinction coefficient

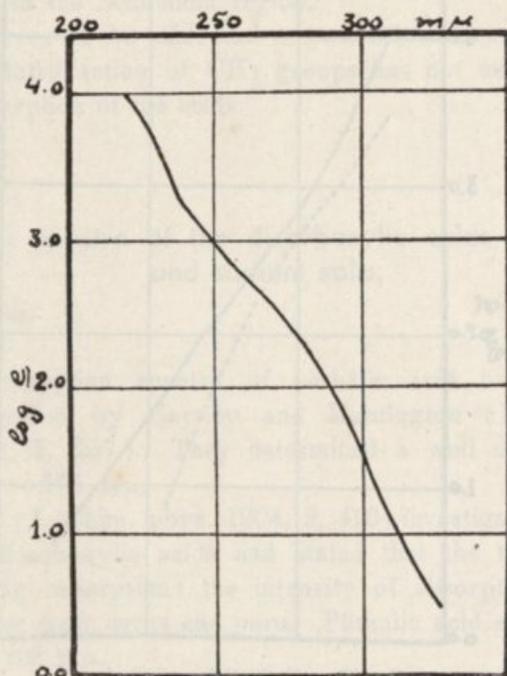


FIG. 31 — Extinction curve of fumaric acid in water.

increases from 10 at about 310 $m\mu$ to 10.000 at about 220 $m\mu$. There is no definitive evidence of selective absorption throughout this region of the spectrum. From 303 $m\mu$ to 210 $m\mu$ the fumaric acid absorbs slightly more intensely than the maleic acid, but from 303 $m\mu$ to 330 $m\mu$ the reverse is the case. Dimethyl fumarate is on the whole intermediate between the two acids, but the dimethyl maleate is definitely less absorbent. Over the greater part of the region studied, the extinction coefficient of fumaric acid is greater than the extinction coefficient of maleic acid. The extinction coefficient of dimethyl fumarate is greater than that of dimethyl maleate.

It has been stated by V. Henri and J. Errera (C. R. 1925, 180, 2049; J. Phys. Rad. 1926, 7, 215) that *cis* and *trans* isomerides are characterised by similar absorption curves in which the ratio of the extinction coefficients is roughly constant, increa-

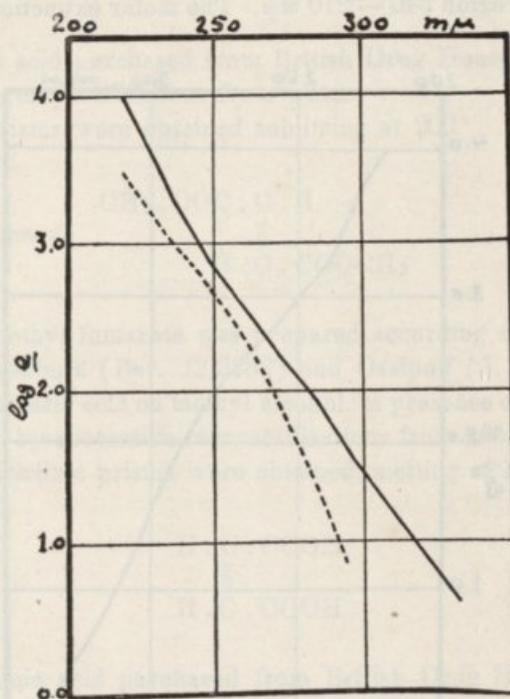


FIG. 32 — Extinction curves of
 — maleic acid in water.
 ---- dimethyl maleate in alcohol.

sing slightly to the smaller wave-lengths: the *trans* isomeride absorbs always more strongly than the *cis* derivative. The agreement of our data is only very approximate with the views of these authors.

The rule of Henri and Errera can only be regarded as of very doubtful value in deciding the nature of *cis* and *trans* isomerides in cases when the choice of the *cis* form remains uncertain. There are several compounds in which the *cis* isomerides exhibit the extinction curves more to the visible than the corresponding *trans* isomerides. The dicarboxylic esters of diphe-

nyl —, diparatolyl —, dimetatolyl-ethylene acids, crotonic acid nitrile and angelic acid are in this category (Bull. Soc. Chim. France, 1932, 51, 310).

The absence of selective absorption in compounds in which a double bond is directly influenced by two carboxil groups is worthy of note.

The extinction curves shew evidence of probable selective absorption in the Schumann region.

The curves of the acids and respective esters are very similar. The introduction of CH_3 groups has not much influence on the absorption of the acids.

Absorption spectra of the dicarboxylic acids of benzene and sodium salts.

Previous work

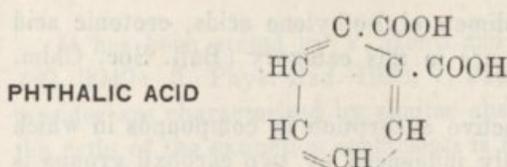
The absorption spectra of phthalic acid has been previously studied by Hartley and Huntington (Phil. Trans. 1879, 170, I, 257). They determined a well defined broad band $\lambda_{\text{max}} = 276 \text{ m}\mu$.

Magini (J. Chim. phys. 1904, 2, 410) investigated the three isomeric dicarboxylic acids and stated that the three isomers have strong absorption: the intensity of absorption increases in the order *meta*, *ortho* and *para*. Phthalic acid shews a band at $\lambda_{\text{max}} = 262 \text{ m}\mu$.

Hartley and Hedley (J. C. S. 1907, 91, 314) reexamined the three isomers and obtained for the phthalic acid a well defined broad band $\lambda_{\text{max}} = 276$; *isophthalic* acid gives a shallow band $\lambda_{\text{max}} = 275$: and *terephthalic* acid an inflexion at the same wave-length.

In 1925, Proven (Ph. D. Thesis, Liverpool, unpublished work) obtained the following results using an iron-nickel arc as light source:

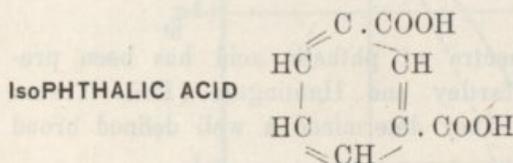
Substance	λ_{max}	$\log e_{\text{max}}$	λ_{max}	$\log e_{\text{max}}$
Phthalic	277.0 $\text{m}\mu$	3.3		
<i>Isophthalic</i> acid	287.5	3.21	280.0 $\text{m}\mu$	3.20
<i>Terephthalic</i> acid	239	4.35		



Phthalic acid was purified by recrystallisations from water, m. p. 199°.

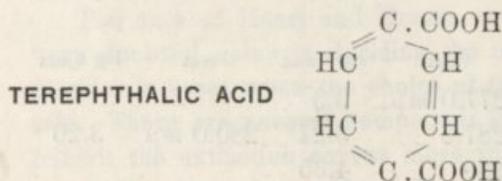
In our own data, the absorption spectra of phthalic acid in alcohol consist of a well-defined band resolved in two submaxima 281.5 $m\mu$ (log e 3.13), 274.5 $m\mu$ (log e 3.10). There is evidence of another band in the Schumann region.

The extinction curve of the sodium salt in water follows very closely that of the acid in alcohol. It exhibits the following maxima: 281 $m\mu$ (log e 2.96) and 272 $m\mu$ (log e 3.10).



Isophthalic acid was purified by recrystallisation from water.

The absorption spectra of isophthalic acid and its sodium salt approximate to that of phthalic acid. In Isophthalic acid the sub-maxima are more sharply defined than in the *ortho* compound. In the further ultra-violet, isophthalic acid exhibits a shallow band or very marked inflexion which is not evident in the sodium salt. In isophthalic acid, the following maxima and intensities are exhibited: 288 $m\mu$ (log e 3.05), 280 $m\mu$ (log e 3.1), 227 $m\mu$ (log e 4.16); in sodium isophthalate 280.5 $m\mu$ (log e 2.89) 278.5 $m\mu$ (log e 2.98).



Terephthalic acid is very slightly soluble in the usual solvents. It was purified by washing it with boiling water.

The extinction curve of terephthalic acid in alcohol exhibits two regions of absorption: a fairly well defined band resolved in two submaxima $295\text{ m}\mu$ ($\log e\ 3.18$) and $284\text{ m}\mu$ ($\log e\ 3.25$) and a well defined broad band $\lambda_{\max} = 238\text{ m}\mu$, $\log e\ 4.15$.

The sodium terephthalate in water shows an inflexion over the region $270\text{ m}\mu - 290\text{ m}\mu$ ($\log e\ 3.2 - 3.3$) and a well defined broad band at $238\text{ m}\mu$ ($\log e\ 4.1$).

The results obtained with the three isomers are summed up in the following Table (the results of Proven are in brackets):

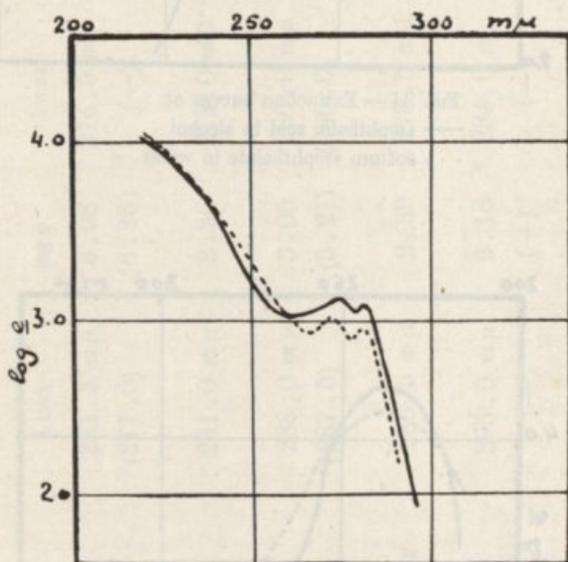


FIG. 33 — Extinction curves of
 — phthalic acid in alcohol
 - - - sodium phthalate in water.

Our results agree very well with those of Proven.

Using as a source of light the under water spark, we obtained better resolution. The results clearly shew that in phthalic acid and terephthalic acid the benzenoid type of absorption occurs. The bands in the region $290-270\text{ m}\mu$ are of the

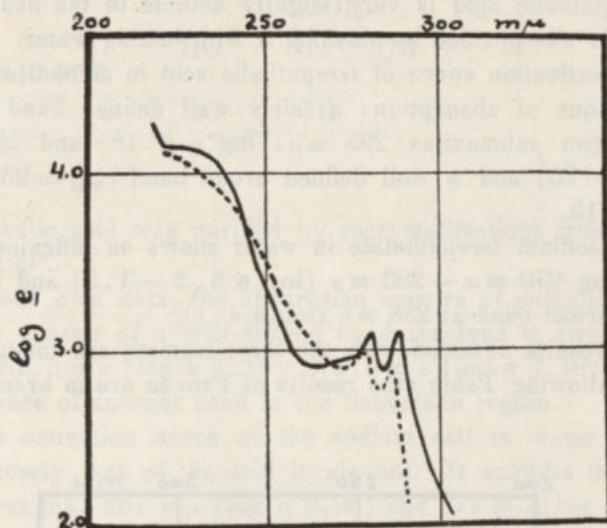


FIG. 34 — Extinction curves of
 — isophthalic acid in alcohol
 - - - sodium isophthalate in water.

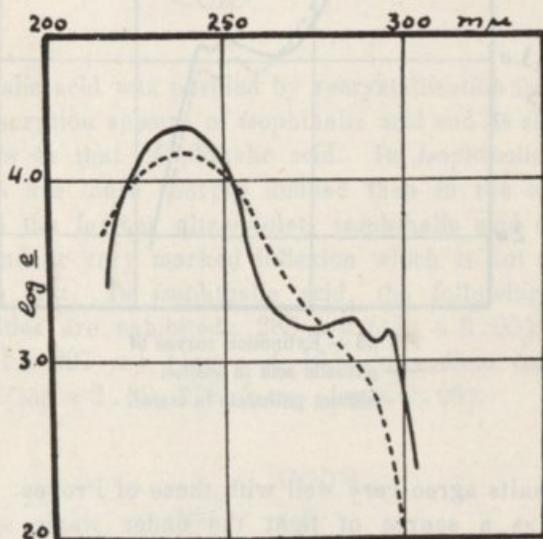
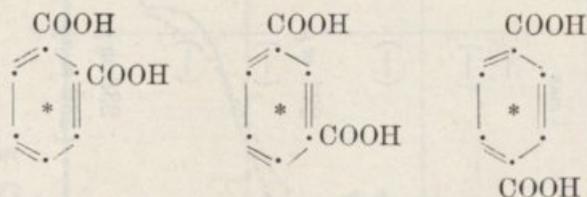


FIG. 35 — Extinction curves of
 — terephthalic acid in alcohol
 - - - sodium terephthalate in water.

TABLE V

Substances	λ max	log e	λ max	log e	λ max	log e
Phthalic acid in alcohol	281.5 $m\mu$ (277.0)	3.08 (3.33)	274.5 $m\mu$ (—)	3.13 (—)	— (—)	— (—)
Sodium phthalate in water	281.0 $m\mu$	2.96	272.0 $m\mu$	3.10	(—)	(—)
Isophthalic acid in alcohol	288.0 $m\mu$ (287.5)	3.05 (3.21)	280.0 $m\mu$ (280.0)	3.10 (3.20)	277 $m\mu$ (—)	4.16 (—)
Sodium isophthalate in water	286.5 $m\mu$	2.89	278.5 $m\mu$	2.98	(—)	(—)
Terephthalic acid in alcohol	295.0 $m\mu$ (—)	3.18 (—)	284.0 $m\mu$ (—)	3.25 (—)	238 $m\mu$ (239 $m\mu$)	4.15 (4.35)
Sodium terephthalate in water	inflex. 290 — 270 $m\mu$	3.0 — 3.2	(—)	(—)	238 $m\mu$	4.15

benzenoid type (sharp submaxima and medium intensity): the chromophore is located in the benzenic ring, influenced by the two carbonyl groups



These groups of bands correspond to the 268—238 $m\mu$ bands of benzene. They are displaced to the visible and have partially lost their resolution. The bands of high intensity shewn by *isophthalic acid* and *terephthalic acid* correspond probably to the bands of benzene in the Schumann region. The influence of the relative positions of the carboxyl groups in the benzenic ring on the absorption though not very remarkable, is appreciable. The same regions of absorption appear in the three isomers, but placed towards the visible as we proceed from the *ortho* to the *para* isomerides. In disagreement with the results of Magini we find that the intensity of absorption increases (although slightly) in the order *ortho*, *meta* and *para*. We must note that Magini was not only hampered by the lack of a good technique as also by the insolubility of *isophthalic acid* and *terephthalic acid* in water.

No generalisation can be advanced concerning the absorption of *ortho*, *meta* and *para* disubstituted derivatives of benzene. Although in many cases the above order of increasing intensities is found (e. g., xylenes, chlorotoluenes, toluic acid, nitrotoluenes, chlornitro-benzenes, etc.) in some the reverse order (*para*, *meta*, *ortho*) is observed (e. g., phenylenediamines, nitranilines, amido-benzoic acids, etc.)

The spacings of the maxima of absorption are given in the following Table, and are expressed in wave numbers.

Substances	λ_{\max}	$1/\lambda_{\max}$	$\Delta 1/\lambda_{\max}$
Phthalic acid	281.5 $m\mu$	35530 cm^{-1}	900 cm^{-1}
	274.5 $m\mu$	36430 cm^{-1}	
Sodium phthalate	281.0 $m\mu$	35590 cm^{-1}	1170 cm^{-1}
	272.0 $m\mu$	36760 cm^{-1}	
Isophthalic acid	288.0 $m\mu$	34720 cm^{-1}	990 cm^{-1}
	280.0 $m\mu$	35710 cm^{-1}	
	227.0 $m\mu$	44050 cm^{-1}	
Sodium isophthalate	286.5 $m\mu$	34910 cm^{-1}	990 cm^{-1}
	278.5 $m\mu$	35900 cm^{-1}	
Terephthalic acid	295.0 $m\mu$	33900 cm^{-1}	1310 cm^{-1}
	284.0 $m\mu$	35210 cm^{-1}	
	238.0 $m\mu$	42020 cm^{-1}	
Sodium terephthalate	280 $m\mu$	35710 cm^{-1}	6310 cm^{-1}
	238.0 $m\mu$	42020 cm^{-1}	

The values of Δcm^{-1} in the bands resolved in two sub-maxima appear to increase in the order *ortho*, *meta*, *para* in the alcoholic solutions of the acids. In phthalic acid and isophthalic acid, the mean value is 945 cm^{-1} ; in terephthalic acid 1310 cm^{-1} . The vibrational frequency 950 cm^{-1} is frequently found in the spectra of compounds of benzenic type, e. g., hydrindene, tetralin, Δ^2 dihydronaphthalene. The vibrational frequency 1310 cm^{-1} is also frequent in unsaturated compounds. The values of Δcm^{-1} corresponding to differences of frequencies of the bands of the two regions (Δcm^{-1} 6310 : 6810 : 8340) are of the same order of those found in some highly unsaturated hydrocarbons (cinnamyliden — indene, benzylidene — indene, ... carotene).

Absorption spectra of α — and β — naphthoic acids

The absorption spectra of α — and β — naphthoic acids have been previously studied in hexane solutions and in the gaseous state by De Laszlo (Proc. Roy. Soc. A. 111, 355, 26). These

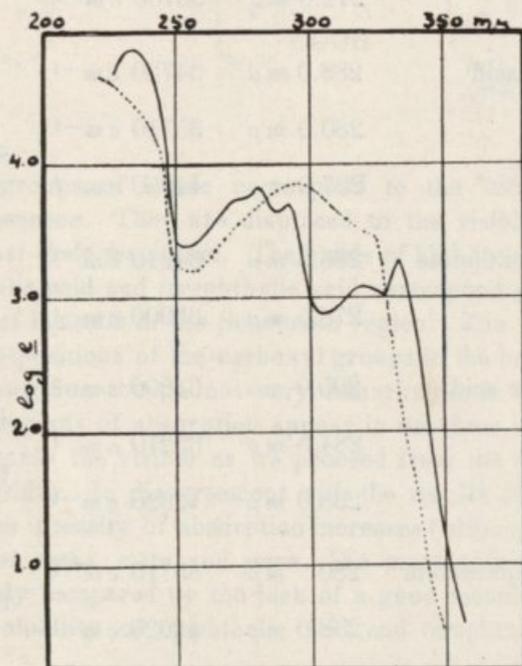


FIG. 36 — Extinction curves of
 - - - α — naphthoic acid and
 — β — naphthoic acid in alcohol.

compounds exhibit two regions of absorption and the position of the bands and the degree of resolution are very approximately the same in hexane and in the vapour state. The α — acid exhibits in hexane two bands in the regions 328 — 325 $m\mu$ and 317.5 — 290.0 $m\mu$ (e_{\max} . 5000 and 6000 respectively) without any structure, while the β — compound has a number of weak bands with vibrational frequencies of 15200 cm^{-1} order. The β — naphthoic acid shows the regions of absorption over 339.8 — 305.8 $m\mu$ and 293.7 — 257.3 $m\mu$.

We have determined the absorption spectra of α - and β -naphthoic acids in alcohol. α -naphthoic acid exhibits a broad band over 319—270 $m\mu$ with its maximum at 294 $m\mu$ and an ill-defined narrow band at 322 $m\mu$: strong absorption is exhibited from 245 to 220 $m\mu$ but the head of the band is not reached. β -naphthoic acid exhibits clearly the 3 regions characteristic of naphthalene and alkylderivatives of naphthalene (cf. earlier section).

The region (a) is represented by two maxima at 322.1 $m\mu$ ($\log e$ 3.27) and 319.7 $m\mu$ ($\log e$ 3.08): the region (b) shows maxima at 294 $m\mu$ ($\log e$ 3.69), 280 $m\mu$ ($\log e$ 3.82) and 272 $m\mu$ ($\log e$ 3.73): region (c) exhibits a maximum at 233 $m\mu$ ($\log e$ 4.86). The regions of absorption in α -naphthoic acid are not so clearly defined but evidence of the first region is obtained in the 322 $m\mu$ narrow ill-defined band.

The effect of the carboxyl groups in the naphthoid nucleus is to reduce greatly the resolution of the bands and to displace the positions of the maxima, but the electronic mechanism of absorption must be the same.

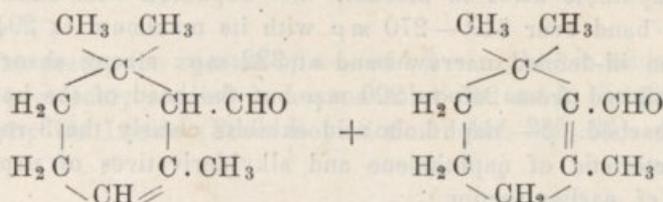
CHAPTER IX

Ultra-violet absorption spectra of some unsaturated aldehydes and ketones

Cyclocitral (α and β), α -ionone, β -ionone and pseudoionone were kindly supplied by Dr. W. E. Jones (University of Liverpool).

From the spectrographic study of this group of compounds some evidence may be expected concerning:

- (1) The mutual action of the two chromophores: double linkage and carbonyl group.
- (2) The mutual influence of unsaturation in the ring and in the straight chain.
- (3) The effect of cyclisation upon the absorption.

$(\alpha + \beta)$ CYCLOCITRAL

The material supplied by Dr. Jones was a mixture of α - and β -cyclocitral. The proportions of the two isomers were not known accurately, but the mixture was believed to consist chiefly of the β compound.

The extinction curve of cyclocitral in alcohol shows two regions of absorption. One from 220—280 $m\mu$ consists of a broad well defined band λ_{\max} 245 $m\mu$, $\log e_{\max}$ 3.86: the other, of low extinction coefficient, consists of a broad band of low persistence, extending from 290—370 $m\mu$ with the maximum at 312 $m\mu$ ($\log e$ 1.7). The extinction curve exhibits no fine structure.

The absorption curve of cyclocitral compared with that of citral (Bielecki and Henri, C. R. 1914, 158, 567)

$$\begin{array}{ccc}
 \lambda_{\max} & 324.0, & 232.6 \text{ } m\mu \\
 \log e & 1.93, & 4.58,
 \end{array}$$

shows that the chromophores responsible for the absorption are the same in the two compounds. The bands of low extinction coefficient are due to an electron from the carbonyl group influenced by the double bond $\text{C}(\text{CH}_3)=\underset{\text{H}}{\text{CH}} \cdot \overset{*}{\text{C}}=\text{O}$. The bands of high extinction coefficient in the further ultra-violet will be due to the valency electron of the double linkage controlled by the carbonyl group: $\text{C}(\text{CH}_3)=\underset{\text{H}}{\overset{*}{\text{C}}}\text{H} \cdot \text{CO}$. The cyclisation of the citral

molecule brings the following changes to the absorption curve: The 232.6 $m\mu$ band of citral is displaced to 245 $m\mu$ and the extinction coefficient is decreased from $\log e$ 4.58 to 3.86. The 324.0 $m\mu$ band is displaced to 312 $m\mu$ and the intensity is slightly decreased from $\log e$ 1.93 to 1.7. We must not forget that the cyclocitral that we have used was not entirely

free from the α isomer, so that our results may be slightly vitiated by the fact that the α compound will probably absorb less strongly than the β compound, in which the two simple chromophores are in conjugated position.

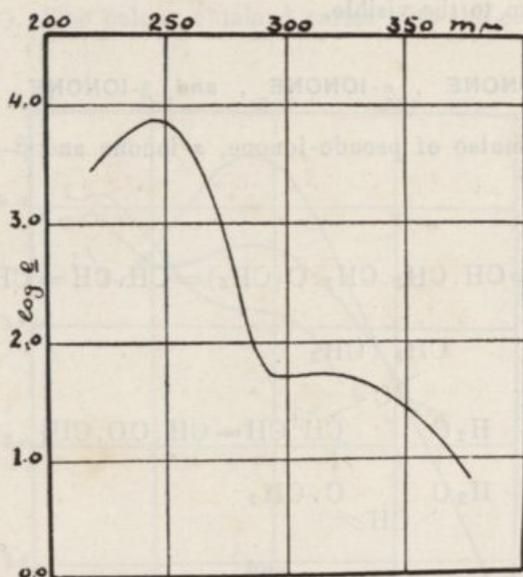
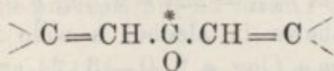


Fig. 37 — Extinction curve of cyclocitral in alcohol.

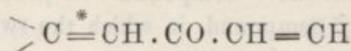
Mesityl oxide and phorone exhibit the same type of absorption.

Substances	λ_{\max}	log e	
Mesityl oxide	313.3 mμ	1.78	Bielecki and Henri, loc. cit.
	236.5 mμ	4.08	
Phorone	354.3 mμ	2.08	
	262.7 mμ	4.42	

In phorone the absorbing electron, corresponding to the low extinction region, belongs to the carbonyl group and is influenced by two conjugated double bonds



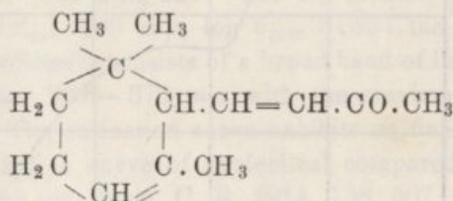
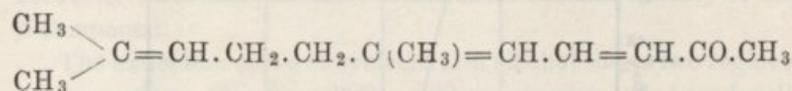
and that of the high extinction region by the group $\text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH}$



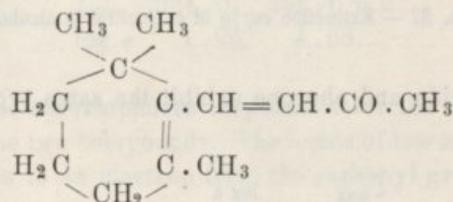
The introduction of a conjugated double bond displaces all the spectrum to the visible.

PSEUDO-IONONE, α -IONONE, and β -IONONE

The formulae of pseudo-ionone, α -ionone and β -ionone are respectively



and



Pseudo-ionone — exhibits in alcohol a broad highly persistent absorption band over the region $235-380 \text{ m}\mu$ with a maximum at $291 \text{ m}\mu$. The extinction curve exhibits no fine structure and the extinction coefficient is, at $\lambda=291 \text{ m}\mu$, $\log e 4.42$.

β -ionone — exhibits in alcohol two regions of absorption: a broad, not very persistent band over the region $260-360 \text{ m}\mu$, $\lambda_{\text{max}}=290 \text{ m}\mu$, $\log e 3.68$; and another from $250-220 \text{ m}\mu$ with the maximum at $\lambda_{\text{max}}=224 \text{ m}\mu$, $\log e 3.95$.

α -ionone — shews in alcohol a wide inflexion over the region $340-270 \text{ m}\mu$ ($\log e 2.0-3.2$) and a band over the

region 270 — 220 $m\mu$ with the maximum at $\lambda_{\max} = 226 m\mu$, $\log e$ 4.12.

Some unsaturated organic compounds treated with a saturated solution of antimony trichloride in chloroform give coloured solutions (e. g. concentrates of vitamin A and carotene give blue colours). The colour obtained varies with the constitution

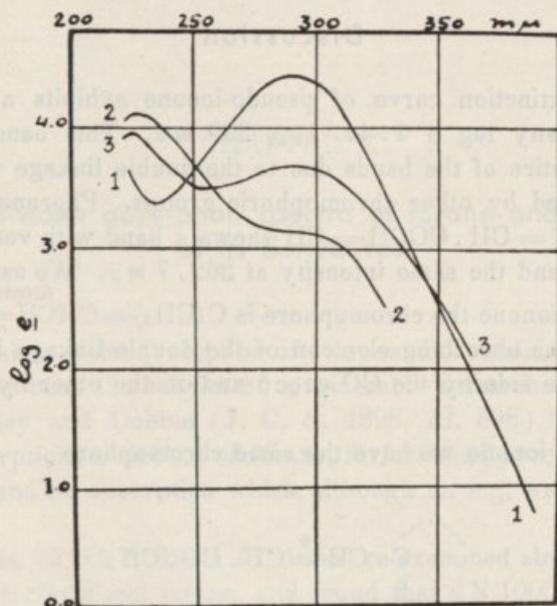


FIG. 38 — Extinction curves of
 (1) — pseudoionone in alcohol
 (2) — α — ionone in alcohol
 (3) — β — ionone in alcohol.

of the compound (perhaps with the degree of unsaturation) and all the colours, from the red to the violet, may be obtained. Very little is known about this reaction. With pseudo-ionone, α -ionone, and β -ionone, a deep red-orange colour is obtained: the reaction takes place slowly, the colour deepens with time and the same colour is instantaneously obtained by the action of concentrated sulphuric acid. (These are characteristics of a condensation process, but no further evidence has been obtained).

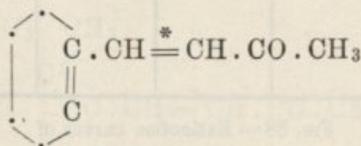
The solutions of pseudo-ionone, β -ionone and α -ionone in

the saturated antimony trichloride give rise to a broad well-defined band with the maxima respectively at $391\text{ m}\mu$ ($\log k\ 2.32$), $395\text{ m}\mu$ ($\log k\ 2.62$) and $400\text{ m}\mu$ ($\log k\ 2.36$) in which $k = \log I_0/I / c \cdot d$. (c = percentage in volume).

Discussion

The extinction curve of pseudo-ionone exhibits a band of high intensity $\log e\ 4.44$, $\lambda_{\max}\ 290\text{ m}\mu$. This band has the characteristics of the bands due to the double linkage when this is influenced by other chromophoric groups. Phorone with the group $\text{>C}=\text{CH} \cdot \text{COCH}=\text{CH}$ shews a band with very similar definition and the same intensity at $262.7\text{ m}\mu$. We assume that in pseudo-ionone the chromophore is $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}^*=\text{CH} \cdot \text{CO}$ in which the absorbing electron of the double linkage is influenced on one side by the CO group and on the other by the double bond.

In β -ionone we have the same chromophore



but one of the double bonds (we assume that is the one that influences the absorbing electron) belongs to the ring. In this case the persistence of the band is not so great as in pseudo-ionone, and the intensity of absorption is also reduced ($\log e\ 4.44 \rightarrow \log e\ 3.68$).

The band $\lambda_{\max} = 224\text{ m}\mu$ ($\log e = 3.95$) is due to the chromophore $\text{CH}=\text{CHCO}^*$ as the band appears unchanged in α -ionone.

In pseudo-ionone and β -ionone no bands of ketonic type (low extinction coefficient) are evident: the bands of high extinction coefficient are very broad and may mask the less intense bands.

In α -ionone only a marked inflexion appears over the

region 340 — 270 $m\mu$ ($\log e$ 2 — 3.2). The intensity on this region, though not high, is too high to be ascribed to ketonic absorption. The band in the far ultra-violet is exactly of the same type of that of β — ionone.

The bands in the visible exhibited by the solutions of the above compounds in the antimony trichloride reagent may be ascribed to some highly unsaturated condensation products.

CHAPTER X

Ultra-violet absorption spectra of furane and some of its derivatives

Previous work

The ultra-violet absorption of compounds containing the furyl group has been the subject of considerable research.

Hartley and Dobbie (J. C. S. 1898, 73, 598) investigated the absorption in alcohol of furane, furfural and pyromucic acid. They found an absorption which although strong, was not selective.

Purvis, (J. C. S. 1910, 97, 1655) re-examined alcoholic solutions of furfural and furane, and found that a N/1000 solution of furfural exhibited marked selective absorption, the head of the band occurring at 270 $m\mu$. With solutions of furane only general absorption was observed.

Bielecki and Henri (Ber. 1914, 47, 1690) carried out a quantitative study of the absorption of furfural in alcohol. They observed two bands: a main one, attaining the maximum at 268 $m\mu$ and a secondary band with its maximum at 333 $m\mu$.

λ_{\max}	$\log e$	λ_{\min}	$\log e$ min.
268 $m\mu$	4.3	238 $m\mu$	3.4
333	1.8	323	1.75

F. Getman (Journ. Phys. Chem. 1926, 28, 397) re-investigated the behaviour of furfural in alcoholic and aqueous solutions. The curves revealed in addition to general absorption a

well-defined and persistent band. The curves determined by Getman and Purvis are essentially the same.

Itizo Kasiwagi (Bull. Chem. Soc. of Japan, 1926, I, 145) took up the study of furane, furyl, carbinol, furfural and some fural-ketones. He used an arc between iron electrodes. The absorption intensities refer to N/1000 solutions and to the thickness of the observed solutions.

All these compounds shew selective absorption with the exception of furane which is considered weakly chromophoric as it does not shew absorption bands.

The results obtained by Kasiwagi are tabulated below :

Compounds	λ_{\max}	Solutions thickness (N/10000) in <i>mm.</i>		
Furane	— —			
Furyl carbinol	268 <i>m</i> μ	20,000	<i>e</i> order	5.0
Furfural	270	20	» »	5000
Furyl butanone	276	900		
Furyl butenone	314	6		
Furyl pentanone	268	700		
Furyl pentenone	311	6	order 16,600	
Furyl dimethyl pentenone	314	7		
Furfuryl camphor	276	700		
Furfural camphor	314	8		

Menczel (Z. Physik. Chem. 1927, 125, 161) investigated the absorption spectra of heterocyclic compounds with five-membered rings, among which are to be found furane, furyl-carbinol, furfural and pyromucic acid. He followed V. Henri's technique and used an arc between iron and cadmium electrodes as well as a spark between aluminium electrodes under water. The results obtained are shewn in the following Table.

Substances	λ_{\max}	$\log e$	λ_{\min}	$\log e_{\min}$
Furane in	242.0 <i>m</i> μ	— 0.02	237.5 <i>m</i> μ	— 0.04
hexane	274.5 —	— 0.58	271.0 —	— 0.61
	281.5 —	— 0.76	278.0 —	— 0.83
Furyl carbinol	266.5 —	2.00	245.0 —	1.76
in hexane	288.0 —	1.89	276.5 —	1.83

Furfural in	268.5	—	3.84	234.5	—	3.23
hexane	277.7	—	3.78	276.0	—	3.76
	307.5	—	1.52	300.0	—	1.38
	317.0	—	1.56	312.0	—	1.47
	328.5	—	1.58	322.0	—	1.49
	341.0	—	1.46	337.0	—	1.41
	345.5	—	1.46	343.0	—	1.41
	351.5	—	1.36	350.0	—	1.33
	365.0	—	0.91	361.0	—	0.79
	371.0	—	0.89	369.0	—	0.72
 Pyromucic acid						
in hexane	255.0	—	3.95	201.5	—	2.91
 Pyromucic acid						
in alcohol	245.0	—	3.92	218.0		3.39

In our investigations furane was examined in alcoholic solutions, furfural in alcohol and hexane solutions, pyromucic acid in alcoholic solutions, sodium pyromucicate in aqueous solutions (1 eq. of acid + 1 eq. NaOH; 1 eq. of acid + 10 eq. of NaOH) and furfural acetone, α -furylbutanone, furylmethyl pentenone and furyl-methyl pentanone in alcohol.

Furane

The furane was prepared according to the instructions of Limpricht (Ann. 1873. 165, 281). Barium pyromucicate was prepared by neutralisation of pyromucic acid with crystallised barium hydroxide. The barium pyromucicate, previously dried, was mixed with the same weight of soda-lime and the mixture was distilled in a Jena flask. The furane was condensed in three U tubes dipping into a freezing mixture (ice and sodium chloride), the uncondensed vapour being absorbed by bromine. The furane was redistilled (b. p. 32°) and stored over calcium chloride.

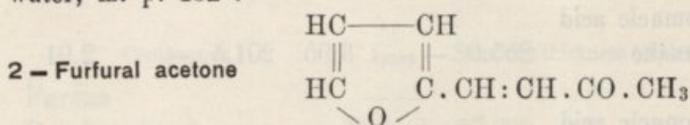
Furfural

The furfural was purified according to Main's method (Chem. Met Eng. 1922, 26, 779), c. f. F. Getman (J. Phys. Chem. 1924,

28, 212). The furfural was first distilled over a small amount of sodium carbonate (to neutralise any pyromucic acid which might have been formed). The colourless fraction boiling between 156° — 162° was collected and redistilled. In the final distillation, the fraction boiling between 161° — 162° was collected.

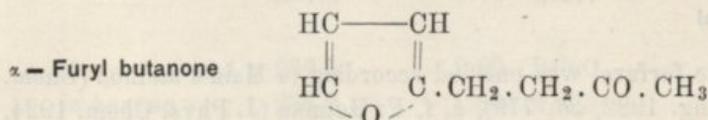
Pyromucic acid

The pyromucic acid was purified by recrystallisation from water, m. p. 132° .



The 2 — furfural acetone was prepared by the condensation of furfural with acetone in the presence of caustic soda (Schmidt, Ber., 1881, 11, 1459; Claisen, Ber., 1881, 14, 2468; Claisen and Ponder, Ann., 1884, 223, 137 cf. Gilman Organic syntheses (1932 p. 278).

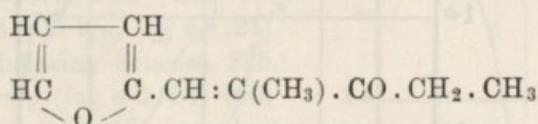
250 g. of pure acetone were added to the 192 g. of fresh distilled furfural and 1.5 l. of water in a 3 l. round bottomed flask equipped with a mechanical stirrer. The mixture was stirred and cooled to 10° and then 75 c. c. of 33% sodium hydroxide solution were added. The mixture was stirred for 4 hours and afterwards neutralised with 10% sulphuric acid. Two layers were separated and the lower one distilled under reduced pressure from a 500 c. c. Claisen flask. The receiving flask was cooled with a stream of cold water and when a solid appeared in the receiver the distillation was interrupted, the liquid was discarded and the distillation was then continued; the fraction distilling at $105^{\circ}/5$ mm (m. p. 37°) was collected. The 2 — furfural acetone was further purified by recrystallisation from alcohol and washed with hexane and ether. Colourless crystals were obtained m. p. 37° — 38° .



The α -furyl butanone was prepared from the 2-furfural acetone by reduction with sodium amalgam (C. Harries and F. Kaiser, Ber. 1899, 32, 1320; C. Harries and Eschenbach, Ber. 29, 383).

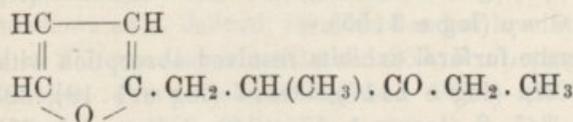
50 g. of 2-furfural acetone were dissolved in 150 c. c. of alcohol and put in a 1 l. round bottomed flask equipped with a stirrer. The solution was acidified with a 1:1 mixture of glacial acetic acid and water and then 750 g. of pulverised fresh sodium amalgam were slowly added, the mixture being kept slightly acid during the reduction. The solution was strongly stirred throughout the process and the temperature was maintained lower than 15°. At the end, ca 10 volumes of water were added and the mixture extracted several times with ether, the ethereal solution was dried with anhydrous sodium sulphate, the ether distilled off and the residue fractionally distilled under reduced pressure. The fraction distilling at 98°/18—20 mm was collected and redistilled, b. p. 66°/2 mm.

Furyl — methyl — pentenone



Furyl — methyl — pentenone was prepared by the condensation of furfural with di-ethyl ketone (I. Kasiwagi, *ibid*, 1926 1.93). The same technique as in the preparation of 2-furfural acetone was used. The fraction boiling at 120°/4 mm was collected and redistilled b. p. 113°—114°/1 mm.

1-furyl — 2-methyl — 3-pentanone



The reduction of furyl — methyl — pentenone was carried out in the same way as that of 2-furfural acetone (I. Kasiwagi loc. cit.). The fraction (b. p. 61°—63°/1 mm) was collected and redistilled.

Furane in alcohol shews: (a) general absorption between 300 and 275 $m\mu$. ($\log e - 0.26 \rightarrow 0.95$), (b) a marked inflexion between 275 and 240 $m\mu$. ($\log e 0.95 \rightarrow 1.34$) and (c) general absorption in the extreme ultra-violet.

Furfural in alcohol exhibits a marked inflexion between 370

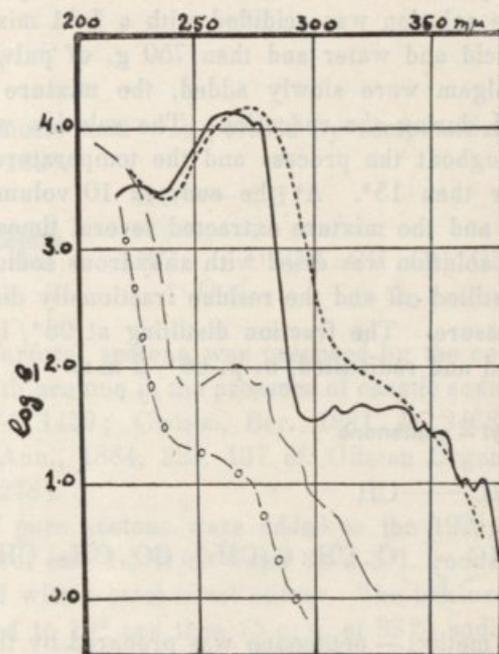


FIG. 39 — Extinction curves of
 —o—o— furane in alcohol,
 --- furfuryl alcohol in hexane,
 ——— furfural in hexane,
 furfural in alcohol.

and 300 $m\mu$ ($\log e 0.6 - 2.7$), and bands at 272.5 ($\log e 4.18$) and 224.0 $m\mu$ ($\log e 3.55$).

In hexane furfural exhibits resolved absorption with maxima at 372.3 $m\mu$ ($\log e 1.17$), 364.7 ($\log e 1.18$), 353.7 ($\log e 1.53$), 345.8 ($\log e 1.57$), 340.2 ($\log e 1.63$), 331.5 ($\log e 1.69$), 319.5 ($\log e 1.71$), 303.0 ($\log e 1.66$); and another resolved band with its maxima at 276.5 $m\mu$ ($\log e 4.44$) and 267.0 ($\log e 4.56$).

Pyromucic acid in alcohol exhibits a single band at 245.5 $m\mu$

(log e 4.21). The absorption of sodium pyromucate is essentially the same as that of pyromucic acid λ max. 245.0 (log e 4.08). Excess of soda does not affect the absorption.

The extinction curves of 2-furfural acetone and furyl-methyl-pentenone in alcohol are essentially the same, the chromophores being undoubtedly the same. The 2-furfural acetone shows a very broad, persistent band in the region 360—260 $m\mu$ with the maximum at 311.5 $m\mu$ (log e 4.42) and another, not very persistent, over 245—225 $m\mu$ (λ max. 236.5 $m\mu$, log e 3.36), the minima lying at 255.5 (log e 3.18) and 224.5 $m\mu$ (log e 3.25).

Furyl-methyl-pentenone exhibits a very broad persistent band over 345—260 $m\mu$ (λ max. 311.5 $m\mu$, log e 4.24) and an inflexion between 225 and 215 $m\mu$ (log e 3.54) with a minimum at 250 $m\mu$ (log e 3.18).

α -furyl butanone and 1-furyl-2-methyl-3-pentanone show selective absorption in the same region of the spectrum, that is, at 285—255 $m\mu$ although the type of absorption is not quite the same in these two compounds. α -furyl butanone shows an ill-defined, resolved band of low intensity with maxima at 277 $m\mu$ (log e 1.81) and 267.5 $m\mu$ (log e 1.83): the extinction curve flattens between 265—250 $m\mu$ (log e 1.8) and from 250 to 215 $m\mu$ strong general absorption is shown, the molar extinction coefficient increasing from log e 1.8 to 4.06.

The 1-furyl-2-methyl-3-pentanone exhibits a well-defined, unresolved band with λ max. 270.5 $m\mu$ (log e 2.46)

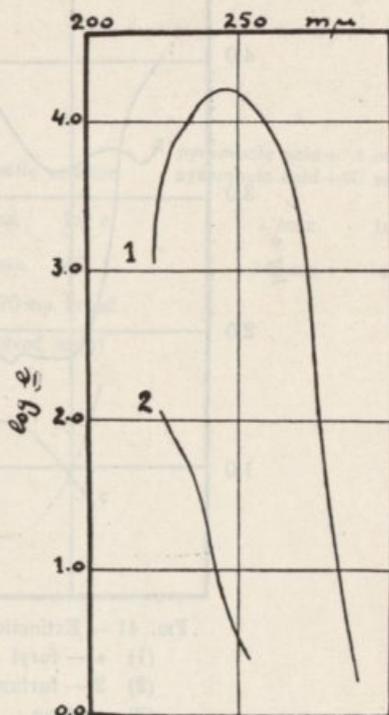


FIG. 40 — Extinction curves of
(1) pyromucic acid in alcohol,
(2) mucic acid in alcohol.

and general absorption between 250—215 $m\mu$ ($\log e$ 2.26 → 4.0) with an ill-defined inflexion at 220 $m\mu$ ($\log e$ 3.89).

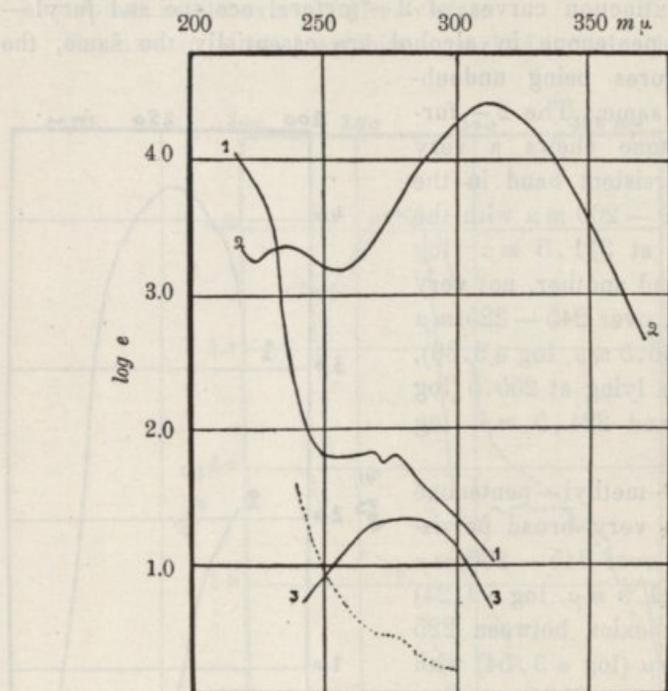


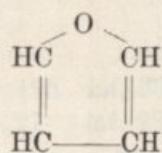
FIG. 41 — Extinction curves of
 (1) α — furyl butanone,
 (2) 2 — furfural acetone,
 (3) acetone
 ---- subtraction curve of
 α — furyl butanone — acetone
 in alcohol.

The results are summarised in Table VI and Figs. 39, 40, 41, and 42.

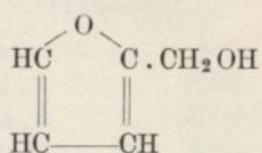
Discussion

If the absorption of furane is compared with those of pyrrol and thiophene, it is recognised that furane is the most transpa-

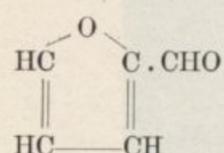
TABLE VI



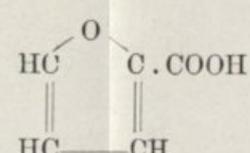
Furane



furfuryl alcohol

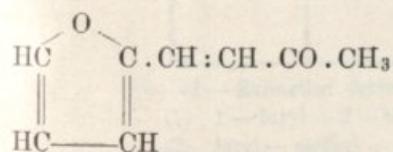


furfural



pyromucic acid

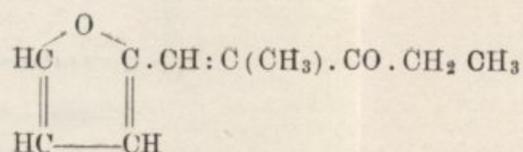
very weak absorption hexane solutions		alcoholic solutions		hexane solutions				hexane solutions Menczel				alcoholic solution		flat band hexane solution		alcoholic solution		pyromucic acid + 1 eq. NaOH (water) pyromucic acid + 10 eq. NaHO (water)	
λ max	$\log e$	λ max	$\log e$	λ max	$\log e$	λ max	$\log e$	λ max	$\log e$	λ max	$\log e$	λ max	$\log e$	λ max	$\log e$	λ max	$\log e$	λ max	$\log e$
251.6	0.25	inflexion	1.2	264.4 $m\mu$	2.04	280 $m\mu$	1.9	370.6	0.88	372.3	1.17	inflexion		255	3.95	245 $m\mu$	4.2	245 $m\mu$	4.1
261.3	-0.42	at 260 $m\mu$		(some evidence of resolution into sub-groups, maxima ill-defined)				363.2	0.88	364.7	1.18	310-370	2.0			(220-270 $m\mu$ broad unresolved band)			
274.7	0.65							352.6	1.35	353.7	1.53	273	4.2						
281.3 $m\mu$	-0.91							345.5	1.45	345.8	1.57	224 $m\mu$	3.5						
								340.4	1.45	340.2	1.63								
								331.0	1.54	331.5	1.69								
								318.5	1.55	391.5	1.71								
								305.2	1.50	303.0	1.66								
								277.3	3.75	276.5	4.44								
								267.0 $m\mu$	3.83	267.0 $m\mu$	4.56								



2-furfural acetone

alcoholic solution

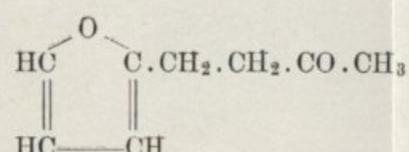
λ max	$\log e$
311.5	4.42
236.5 $m\mu$	3.36



furyl-methyl-pentanone

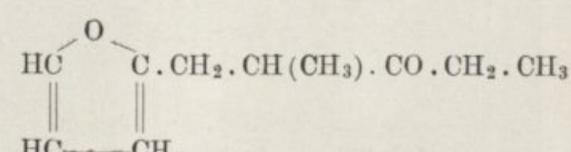
alcoholic solution

λ max	$\log e$
311.5 inf.	4.24
220 $m\mu$	3.54

 α -furyl butanone

alcoholic solution

λ max	$\log e$
277.0	1.81
267.5 $m\mu$	1.83



1-furyl-2-methyl-3-pentanone

alcoholic solution

λ max	$\log e$
270.5 inf.	2.46
220 $m\mu$	3.89

TABLE I

Run	Sample		Analysis		Elemental Analysis		Molecular Weight	
	Wt. %	Wt. %	Calcd.	Found	Calcd.	Found	Calcd.	Found
1	100	100	68.8	68.5	12.1	12.0	198	195
2	100	100	68.8	68.5	12.1	12.0	198	195
3	100	100	68.8	68.5	12.1	12.0	198	195
4	100	100	68.8	68.5	12.1	12.0	198	195
5	100	100	68.8	68.5	12.1	12.0	198	195
6	100	100	68.8	68.5	12.1	12.0	198	195
7	100	100	68.8	68.5	12.1	12.0	198	195
8	100	100	68.8	68.5	12.1	12.0	198	195
9	100	100	68.8	68.5	12.1	12.0	198	195
10	100	100	68.8	68.5	12.1	12.0	198	195

Run	Sample		Analysis		Elemental Analysis		Molecular Weight	
	Wt. %	Wt. %	Calcd.	Found	Calcd.	Found	Calcd.	Found
11	100	100	68.8	68.5	12.1	12.0	198	195
12	100	100	68.8	68.5	12.1	12.0	198	195
13	100	100	68.8	68.5	12.1	12.0	198	195
14	100	100	68.8	68.5	12.1	12.0	198	195
15	100	100	68.8	68.5	12.1	12.0	198	195
16	100	100	68.8	68.5	12.1	12.0	198	195
17	100	100	68.8	68.5	12.1	12.0	198	195
18	100	100	68.8	68.5	12.1	12.0	198	195
19	100	100	68.8	68.5	12.1	12.0	198	195
20	100	100	68.8	68.5	12.1	12.0	198	195

rent of these substances. In hexane these compounds show the following maxima:

Furane		Pyrrol		Thiophene	
λ max.	e. max.	λ max.	e. max.	λ max.	e. max.
281.3	0.175	inf. 333.3	0.45	241.2	2520
274.7	0.27	inf. 235	400	234.3	4500
261.3	0.45	210	16,000	inf. 215 — 220	2600
251.6	0.82				
235.0	1.5				

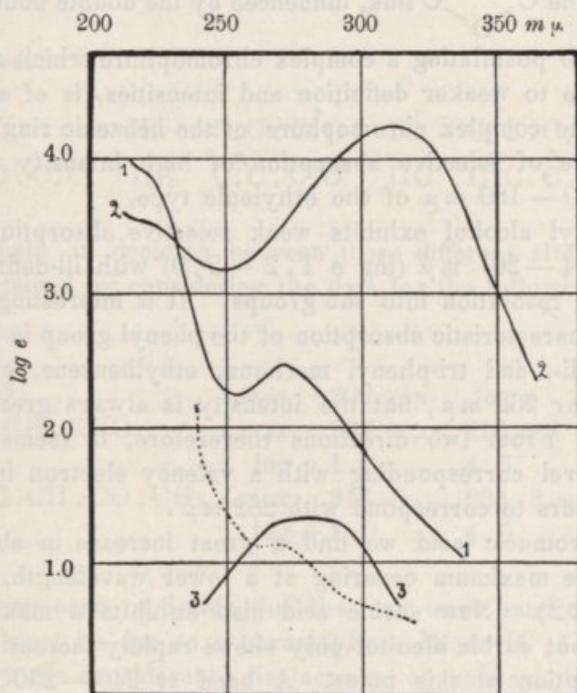


FIG. 42 — Extinction curves of
 (1) 1 — furyl — 2 — methyl — 3 — pentanone
 (2) furyl — methyl — pentenone
 (3) acetone
 ---- subtraction curve of
 furyl — methyl — pentanone — acetone
 in alcohol.

The maxima exhibited by furane in hexane are very difficult to correlate with the possible chromophores. As far as our knowledge of absorption is concerned, the ethylenic linkage by

itself or influenced by other groups always gives rise to absorption bands of high intensity. For this reason the ethylenic linkages cannot be responsible for the extremely weak selective absorption of furane. Thus we are limited to the $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ linkage. We should not expect any selective absorption from the $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ link, but as intensity is so small and the same type of absorption occurs with higher intensities in pyrrol and thiophene, we can assume under reserve that this selective absorption is due to the $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ link, influenced by the double bonds. This amounts to postulating a complex chromophore which although giving rise to weaker definition and intensities, is of a similar type to the complex chromophore of the benzenic ring. There is evidence of selective absorption of high intensity over the region $210 - 180 m\mu$ of the ethylenic type.

Furfuryl alcohol exhibits weak selective absorption in the region $264 - 267 m\mu$ ($\log e 1.2 - 2.0$) with ill-defined indications of resolution into sub groups. It is interesting to note that the characteristic absorption of the phenyl group in benzene, toluene, di-, and tri-phenyl methane, ethylbenzene, etc., also occurs near $262 m\mu$, but the intensity is always greater than $\log e 2$. From two directions therefore, it seems that an energy level corresponding with a valency electron in a $\text{C}:\text{C}$ group occurs to correspond with $262 m\mu$.

In pyromucic acid we find a great increase in absorptive power, the maximum occurring at a lower wavelength, $245 m\mu$ ($\log e 4.2$). Now sorbic acid also exhibits a maximum at $244 m\mu$ but sorbic alcohol only shews rapidly increasing general absorption at this point. A band at $240 - 250 m\mu$ also appears in indene and styrene and it would appear that the condition for its occurrence is more than two centres of unsaturation, conjugated, so that the initial level of the electron in a double bond is higher than that found in the normal ethylene molecule.

Furfuraldehyde shews three distinct regions of selective absorption

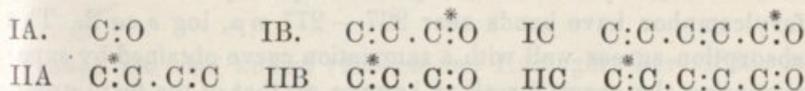
- (a) $310 - 370 m\mu$, $\lambda_{\text{max.}} 318 m\mu$ ca ($\log e 1.5 - 2.0$)
- (b) $260 - 290 m\mu$, $\lambda_{\text{max.}} 273 m\mu$ ca ($\log e 3.8 - 4.2$)
- (c) $220 - 250 m\mu$, $\lambda_{\text{max.}} 224 m\mu$ ca ($\log e 3.55$)

Simple as the molecule is, a number of different chromophores can be postulated.

(1) The act of absorption occurring at an electron connecting C and O atoms, firstly the C:O group alone, secondly the C:O group with an electron maintained at a definite level in virtue of the action of one double bond, thirdly an electron maintained at a still higher level by two conjugated double bonds.

(2) The act of absorption occurring at a C:C group, firstly taken alone, secondly with a second double bond, and thirdly with a carbonyl group.

Chromophores:



Some help in deciding between these different alternatives may be obtained by considering the data for the following compounds

CH ₃ .CHO	λ max. 290 mμ ,	log e 1.23
CH ₃ .CH:CH.CHO	λ max 333 mμ , 210 mμ	
	log e 1.3	4.6
(CH ₃) ₂ CH:CH.CO.CH ₃	λ max 313.5 , 234.8 mμ	
	log e 1.0	4.0

It is very easy to decide that the long wave band of furfuraldehyde must be due to a chromophore IB or IC, IA being excluded by the considerable displacement of the maximum from that associated with saturated aldehydes. In all probability the 318 mμ maximum is due to IB and the extension of the absorption to 370 mμ indicates that IC is also functioning.

In acetophenon and benzaldehyde (alcoholic solutions) there are also 3 bands.

C ₆ H ₅ .CO.CH ₃	λ max. 241.5 , 278.5 , 318.5 mμ	
	e 16,260 , 1,129 , 54	
C ₆ H ₅ .CHO	λ max. 244.0 280.5 328.0 mμ	
	e 16,260 , 1,636 , 20	

Taken in conjunction with the data on other benzene substitution products, the band near $280\ m\mu$ appears to arise from the benzene ring and the same applies to the $241-244\ m\mu$ band. By analogy the 273 and $224\ m\mu$ bands of furfuraldehyde arise from the furane ring, and as dimethylbutadiene exhibits a band at $224\ m\mu$ ($\log e\ 4.33$) in furfuraldehyde chromophore IIA therefore seems to correspond with the $224\ m\mu$ band and chromophore IIC with the band in the middle ultra-violet region. This seems to be in accord with the data on mesityl oxide where IIB occurs and gives rise to a band at $235\ m\mu$.

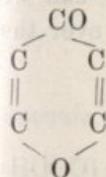
Chromophores IA and IB appear very clearly in our data on furylalkanones and furylalkenones (also cf. Kasiwagi, loc. cit.). Thus, furylbutanone, furyl-methyl-pentanone and furylcamphor have bands near $267-277\ m\mu$, $\log e\ ca\ 2$. The absorption agrees well with a summation curve obtained by superimposing the curve for alkyl ketones on that of the furyl group—the mutual effect of the two chromophores being negligible since they are separated by two or more CH_2 groups.

In furyl-butenone and furyl-methyl-pentenone and similar bodies, a maximum at $311-314\ m\mu$ occurs with high extinction coefficient. The effective chromophore is in all probability IB, but the proximity of the furyl group causes a very considerable increase in extinction coefficient, an exactly similar increase in intensity of absorption occurs when benzylidene-acetone and benzylidene-camphor are compared with acetone and camphor respectively. The case of difuryl-pentadienone (Kasiwagi, loc. cit.) is interesting since bands at $349\ m\mu$ and $280\ m\mu$ both of high extinction coefficient are shewn. The analogous compound phorone exhibits maxima at $357\ m\mu$ ($\log e\ 2.05$) and $263\ m\mu$ ($\log e\ 4.45$). The band near $350\ m\mu$ is due to the chromophore C:C.CO.C:C and is of low extinction coefficient in phorone, but becomes much more intense in the difuryl compound. The $280\ m\mu$ band of the same compound probably corresponds with the middle band of furfuraldehyde, whilst the $260\ m\mu$ band of phorone arises from the ethenoid linkage.

CHAPTER XI

Ultra-violet absorption spectra of γ -pyrone
and some of its derivatives

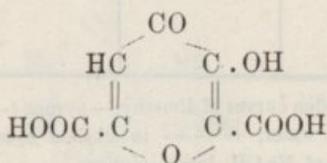
The structures of γ -pyrone and derivatives are well-determined. All the compounds possess the γ -pyrone ring



and the positions of the carboxyl and hydroxyl

groups are also known (Lieben and Haitinger, Ber. 1883, 16, 1259: Lerch, Monatsh, 1884, 5, 383: Haitinger and Lieben ibid, 1884, 6, 285: Claisen, Ber. 1891, 24, 111: Willstatter and Pummerer, Ber. 1904, 37, 3740: 1905, 38, 1465: Peratoner, Chem. Ztg. 1897, 21, 40: Thoms and Pietrulla, Ber. pharm. Ges. 1921, 31, 4: Borsch, Ber. 1916, 49, 2538: Peratoner and Palazzo, Giorn. Sci. Nat. Econ, 1905, 25, 245: Teyiro Jabuta, J. Chem. Soc. Tokyo, 1916, 37, 1185, 1234: J. C. S. 1924, 125, 575).

The constitution of meconic acid has been a subject of controversy. From the investigations of Peratoner (*loc. cit.*) and the synthesis of Thoms and Pietrulla, meconic acid must be represented by



Borsch (*loc. cit.*) has put forward an opened chain formula for meconic acid $\text{HOOC} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$.

After the synthesis of Thoms and Pietrulla there is very little doubt about the constitution of meconic acid. Our absorption data confirms the γ -pyrone ring structure of this acid. Thus, we found a remarkable relation between the absorption

spectra of γ -pyrone and its derivatives in neutral solutions which bring us to give all these compounds the same fundamental structure with the chromophoric group in the γ -pyrone ring.

In pyrone derivatives the influence of the carboxyl and hydroxyl groups on the chromophore group is illustrated in the following Table (See next page).

The bands of comenic acid and meconic acid in the further ultra-violet are connected by the same relationship and we should expect similar bands to the other compounds over the region 180—220 $m\mu$.

Comenic acid $1/\lambda \text{ max. } cm^{-1}$ 44640

Meconic acid $1/\lambda \text{ max. } cm^{-1}$ 42555 = 44640 — 2190 (COOH)

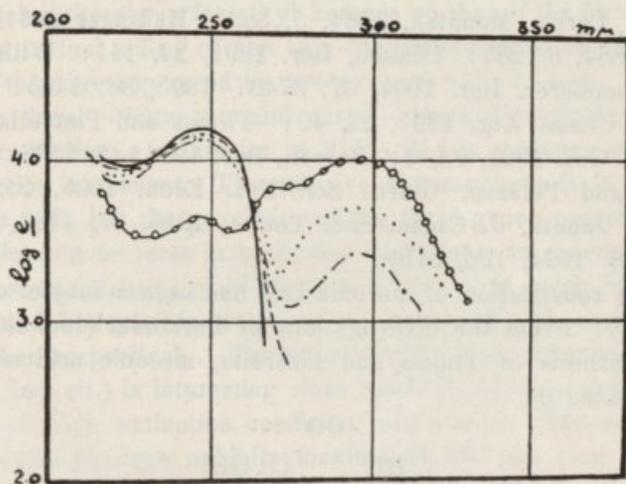


FIG. 43—Extinction curves of dimethyl-pyrone (---- in alcohol, ——— in water, ——— in alkaline aqueous sol. 12.6 eq. of Na OH, fresh solution, — · — · after 24 hours, — o — o after 4 days)

According to our absorption data of meconic, comenic, and chelidonic acids in neutral and alkaline solutions, it appears more probable that the intense colour of alkaline solutions is connected with the disruption of the pyrone ring at the $\diagup O \diagdown$ link than with a ketonic-enolic tautomerism as it is stated by P. E. Verkade (*Rec. trav. chim. Pays Bas*, 1925, 44, 82).

TABLE VII

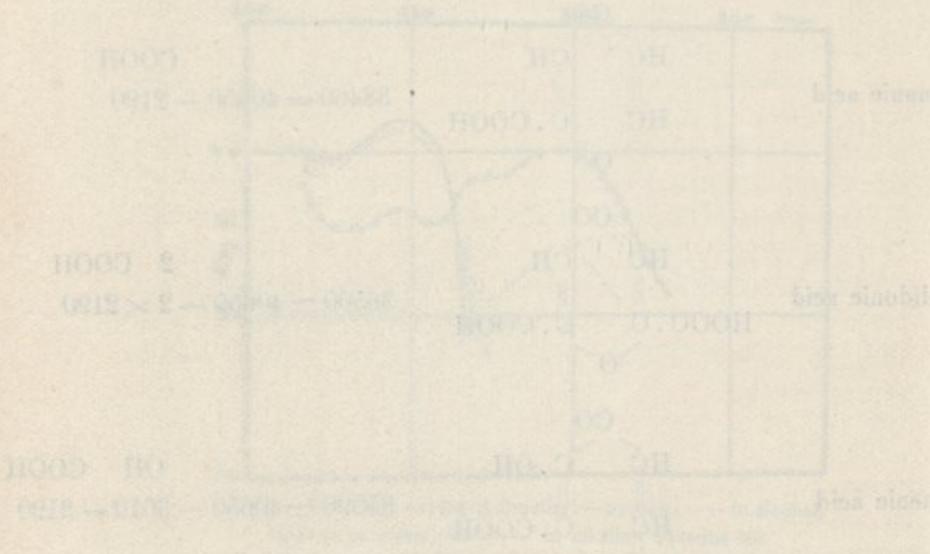
Substances	Formulae	$1/\lambda$ max cm^{-1}
Pyrone	$ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} $	40650
Pyromeconic acid	$ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \text{C.OH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} $	37040 = 40650 - 3610 OH
Comanic acid	$ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{C.CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} $	38460 = 40650 - 2190 COOH
Chelidonic acid	$ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HOOC.C} \quad \text{C.CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} $	36500 \simeq 40650 - 2 \times 2190 2 COOH
Comenic acid	$ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \text{C.OH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{C.CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} $	35090 \simeq 40650 - 3610 - 2190 OH COOH
Meconic acid	$ \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \text{C.OH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HOOC.C} \quad \text{C.CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} $	32790 \simeq 40650 - 3610 - 2 \times 2190 OH 2 COOH

... of the ...

... of the ...

... of the ...

... of the ...



... of the ...

... of the ...

Very little information was obtained concerning the boro-meconic complex described by Verkade, as the extinction curves of meconic acid in water and aqueous boric acid are exactly the same.

Previous Work

Baly, Collie and Watson (J. C. S. 1909, 95, 144) studied the absorption spectra of γ -pyrone, pyromeconic acid and che-

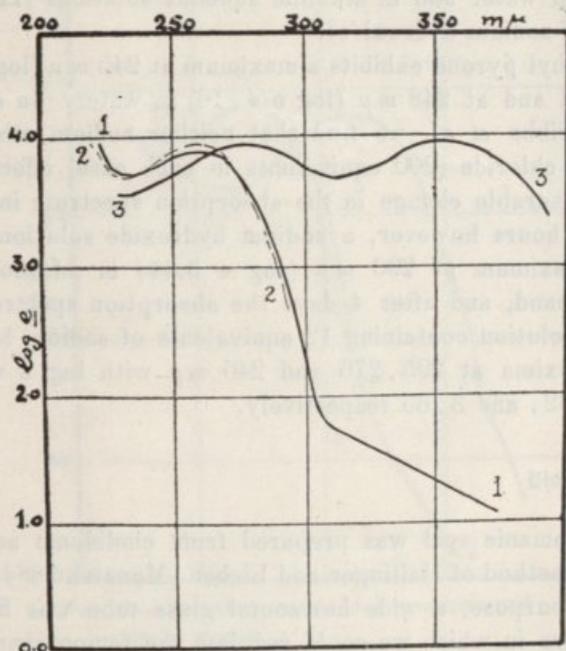


Fig. 44 — Extinction curves of comenic acid (2) - - - - in alcohol, (1) — in water, (3) — in aqueous alkaline sol. 12.5 eq. of NaOH).

lidonic acid. With pyrone they found only weak absorption. Pyromeconic acid exhibited a shallow band $\lambda_{\max} = 333 m\mu$ and chelidonic acid an inflexion at $270 m\mu$.

Riegel and Reinhart (J. Amer. Chem. Soc. 1926, 48, 1334) found for γ pyrone a band $\lambda_{\max} = 250 m\mu$ with a sub-maximum at $260 m\mu$ and with chelidonic acid a band at $270 m\mu$.

Gibbs, Johnson and Hughes (J. Amer. Chem. Soc. 1930. 52,

4855) record that γ -pyrone exhibits in alcohol an absorption band in the ultra-violet with its maximum at $256\text{ m}\mu$ ($\log e\ 4.12$).

Dimethyl pyrone

Dimethyl pyrone purchased from British Drug Houses was purified by two sublimations at 100° and recrystallisation from redistilled ether. M. p. $132^\circ - 132.5^\circ$.

The absorption spectra of dimethyl pyrone were studied in alcohol, in water and in alkaline aqueous solutions (12.6 equivalents of sodium hydroxide).

Dimethyl pyrone exhibits a maximum at $245\text{ m}\mu$ ($\log e\ 4.12$) in alcohol and at $248\text{ m}\mu$ ($\log e\ 4.16$) in water. In confirmation of Gibbs *et al*, we find that neither sodium ethoxide or hydrogen chloride (200 equivalents in each case) effects immediate measurable change in the absorption spectrum in alcohol. After 24 hours however, a sodium hydroxide solution exhibits a new maximum at $296\text{ m}\mu$ ($\log e\ 3.44$) in addition to the $246\text{ m}\mu$ band, and after 4 days the absorption spectrum of an aqueous solution containing 12 equivalents of sodium hydroxide shews maxima at 295, 276 and $246\text{ m}\mu$ with $\log e$ values of 4.0, 3.82, and 3.65 respectively.

Comanic acid

The comanic acid was prepared from chelidonic acid following the method of Haitinger and Lieben (*Monatsh* 1884, 6, 279). For this purpose, a wide horizontal glass tube was fixed in a gas furnace in which we could regulate the temperature with a thermo-couple. One end of the glass tube was connected to a water pump and the other end closed with a cork through which a small glass tube was inserted, and this in turn was attached to a pinch cock to allow a very slow stream of air. The chelidonic acid in a thin layer was heated at $220^\circ - 230^\circ$ and the comanic acid sublimate on the cold part of the glass tube. m. p. 251.5° .

The absorption spectrum of comanic acid was determined in alcohol, in water and in aqueous alkaline solutions. Comanic acid shews in alcohol a maximum at $260\text{ m}\mu$ ($\log e\ 3.89$) and in water a band at $258\text{ m}\mu$ ($\log e\ 3.92$) together with an infle-

xion in the region 310—370 $m\mu$ ($\log e$ 1.8—1.2). In alkali (12.5 equivalents) bands at 353 and 278 $m\mu$ appear with $\log e$ 3.97 and 3.95.

Pyromeconic acid

The pyromeconic acid was prepared according to the method of Robiquet as described by Ihlée (Ann. 188, 31) by decarboxy-

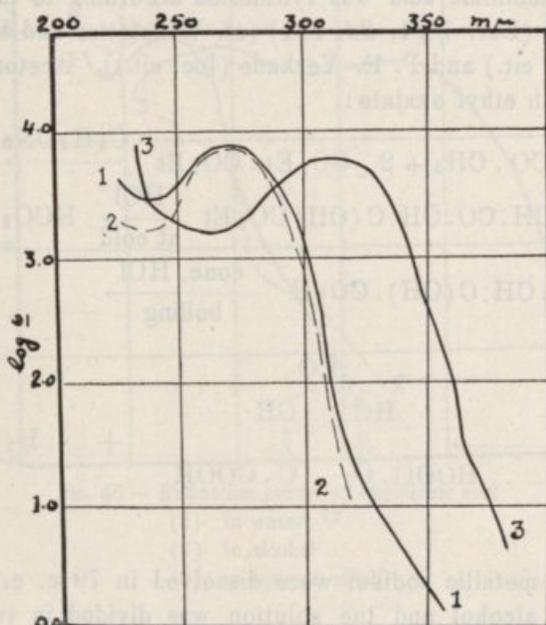


FIG. 45 — Extinction curves of pyromeconic acid

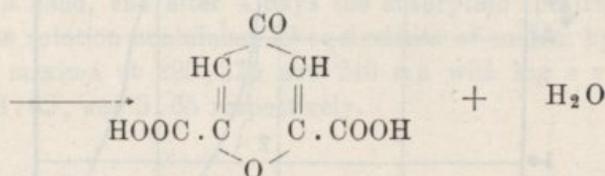
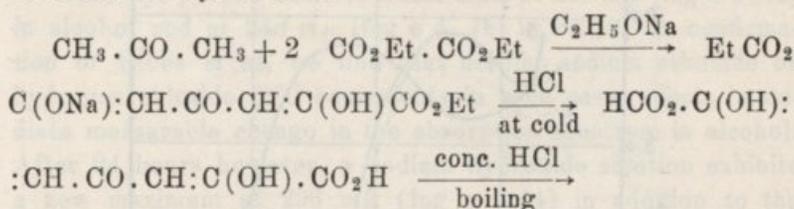
- (1) in alcohol
- (2) in water
- (3) in aqueous alkali, 5 eq of Na OH.

lation of meconic acid. The dry meconic acid was distilled in an Anschutz flask. Pyromeconic acid together with acetic acid distils as a yellowish oil. Redistilling this product yield a colourless liquid, b. p. 227°—228° solidifying to give an absolutely white crystalline mass. The pyromeconic acid was further purified by recrystallisation from water followed by sublimation. The melting point in all the samples is the same, 116°.5°: the melting point of 121°.5° found in the literature seems definitely too

high: The absorption spectrum of pyromeconic acid was studied in alcohol, in water and aqueous alkali (5 equivalents of sodium hydroxide). Pyromeconic acid shows a maximum near $270\text{ m}\mu$ ($\log e\ 3.9$) in both alcohol and water, but in the presence of alkali (5 eq.) a band at $312\text{ m}\mu$ ($\log e\ 3.8$) is shown.

Chelidonic acid

The chelidonic acid was synthesised according to the method of Claisen (Ber. 1891, 24, 111) (cf. Willstätter and Pummerer (Ber. loc. cit.) and P. E. Verkade (loc. cit.)). Acetone is condensed with ethyl oxalate:



5.8 g. of metallic sodium were dissolved in 79 c. c. of absolute ethyl alcohol and the solution was divided in two parts. To the first half kept at 0° and continually agitated, the mixture of 7.25 g. of acetone and 40 g. of ethyl oxalate was added. The crystallised sodium salt was redissolved by heating and the second part of the sodium ethoxide solution was then added, and the whole heated to 110° . The acetone dioxalic ester is obtained by treating the sodium salt with 10% hydrochloric acid and is carefully washed with dilute hydrochloric acid. The acetone dioxalic ester was then boiled with 5 times its weight of concentrated hydrochloric acid: the ring closure took place in 2—3 hours. On cooling, the liquid red crystals of chelidonic acid are obtained: these crystals are decolourised in aqueous solution with animal charcoal and recrystallised from water and from alcohol. The absorption of chelidonic acid has

been studied in alcohol, in water and alkaline aqueous solutions (1.5 and 20 equivalents of sodium hydroxide). The extinction curves are shown in fig. 46.

Chelidonic acid in alcohol shows some evidence of resolved absorption, maxima occurring at 271 and 274 $m\mu$, $\log e$ 3.96

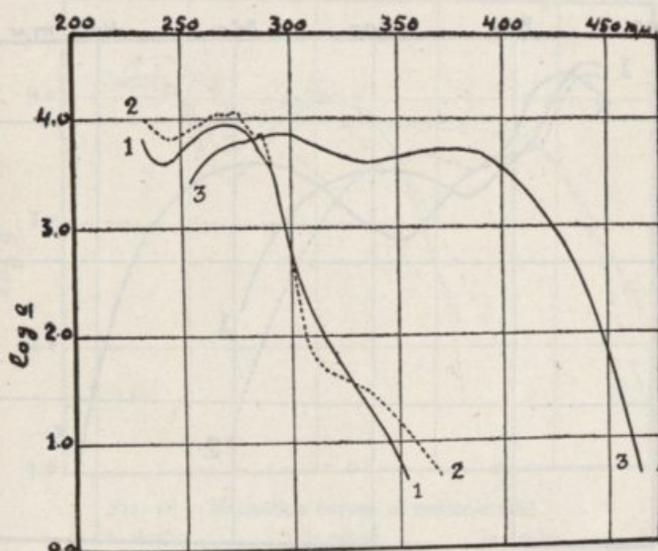


FIG. 46 — Extinction curves of chelidonic acid

- (1) in water,
- (2) in alcohol
- (3) in aqueous alkali.

and 4.1 with inflexions near 290 $m\mu$ ($\log e$ 3.6) and 320—360 $m\mu$ ($\log e$ 1—1.6). Aqueous solutions show bands at 286, 274 and 265 $m\mu$, $\log e$ 3.87, 4.12 and 4.08 respectively. With one equivalent of alkali band at 270 $m\mu$ ($\log e$ 4.1) appears, but with 20 equivalents a number of intense bands occur at 368, 308, 288 and 277 $m\mu$, $\log e$ 3.9, 3.88, 3.9 and 3.92, the persistence however being small.

Comenic acid

Comenic acid was prepared according to the directions of Borsch (Ber. 1916, 49, 2538) and T. Jabuta (J. C. S. 1924, 125, 575) cf. P. E. Verkade (loc. cit.). 25 g of meconic acid were

boiled with 250 cc. of hydrochloric acid ($D = 1.13$) until the evolution of carbon dioxide ceased ($1\frac{1}{2}$ hours). Comenic acid crystallised in brown crystals the limination of this brown colour being a matter of difficulty. The comenic acid was dissolved in ammonia (excess of ammonia must be avoided) and left

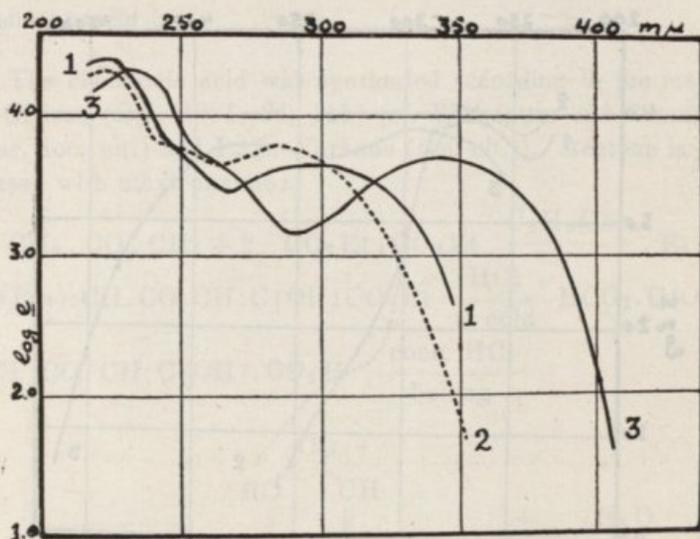


FIG. 47 — Extinction curve of comenic acid

- (1) in alcohol
- (2) in water,
- (3) in aqueous alkaline solutions 1 — 10 eq.

to crystallise. The recrystallised ammonium salt was nearly free from the brown colour and was dissolved in water and hydrochloric acid added until the solution became acid. The precipitated comenic acid was further decolourised with animal charcoal and finally recrystallised from water and from 95% ethyl alcohol. The product was now entirely free from the brown colour, and melted with decomposition at $280^{\circ} - 286^{\circ}$.

The absorption spectrum of comenic acid was studied in alcohol, in water and aqueous alkaline solutions (1 and 10 equivalents of sodium hydroxide). Comenic acid shows two distinct bands at $224\text{ m}\mu$ ($\log e\ 4.41$) and $300\text{ m}\mu$ ($\log e\ 3.68$) in alcohol, whilst in water the maxima occur at $224\text{ m}\mu$ ($\log e\ 4.32$)

and $285\text{ m}\mu$ ($\log e\ 3.78$) with an inflexion near $245\text{ m}\mu$ ($\log e\ 3.78$). Addition of one equivalent of sodium hydroxide causes a displacement in the direction of longer wave-lengths of all three bands to $232\text{ m}\mu$ ($\log e\ 4.34$), $250 - 265\text{ m}\mu$ ($\log e\ 3.75$)

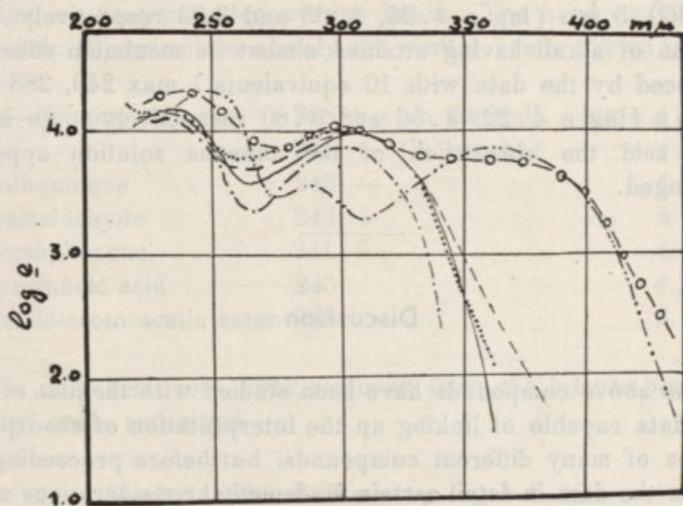


FIG. 48 — Extinction curves of meconic acid
 ————— in alcohol, - - - - in ether, in water, - . - . - in aqueous alkali, 2 eq., - o - o - in aqueous alkali, 3 eq. of NaOH, - - in aqueous alkali, 10 eq. NaOH.

and $345\text{ m}\mu$ ($\log e\ 3.68$): addition of further alkali (10 eq.) effecting no significant change.

Meconic acid

The meconic acid purchased from British Drug Houses was recrystallised from warm water (boiling must be avoided because decarboxylation takes place). Colourless crystals were obtained. The anhydrous acid was obtained by heating for a short time the crystallised material at $100^\circ - 105^\circ$.

The absorption spectrum of meconic acid was studied in alcohol, in water, in ether, in aqueous alkaline solutions (2, 3 and 5 equivalents of sodium hydroxide), and in aqueous boric acid solutions.

Meconic acid in alcohol, ether or water shews maxima

at 231.5 — 235 $m\mu$ ($\log e$ 4.15) and 302 — 306 $m\mu$ ($\log e$ 3.88 — 3.98). Two equivalents of sodium hydroxide effect no sensible change, but with 3 equivalents, maxima at 239, 302 and 365 $m\mu$ ($\log e$ 4.12, 3.82 and 3.55 respectively) are shewn. With 5 equivalents the maxima occur at 248, 288 and 360.5 $m\mu$ ($\log e$ 4.26, 3.63 and 3.83 respectively) the addition of alkali having attained almost its maximum effect as evidenced by the data with 10 equivalents λ max 249, 288 and 362 $m\mu$ ($\log e$ 4.22, 3.56 and 3.86 respectively). In M/2 boric acid the absorption of the aqueous solution appears unchanged.

Discussion

The above compounds have been studied with the idea of finding data capable of linking up the interpretation of absorption spectra of many different compounds, but before proceeding to discuss the data in detail certain fundamental considerations must be stated.

Granted that ultra-violet absorption bands owe their location in the main to transitions of valency electrons from one stationary state to another, and that in the region 220 — 800 $m\mu$ the alkyl, hydroxyl and carboxyl groups are negligible as chromophores, the act of absorption in these compounds must occur either as the C:C or C:O groups. It is obvious that these simple chromophores can each form parts of more complex chromophores, giving rise to a plurality of absorption bands.

The proximity of C:C or C:O groups to other similar groups must in some way stabilise valency electrons at energy levels, different from those obtaining in normal simple molecules, like ethylene, carbon monoxide and even acetone.

Just as the various complicated band spectra of carbon monoxide and nitrogen have been reduced to order in terms of a series of electronic energy levels used in conjunction with a small number of constants for determining vibrational sub-levels, so also the absorption spectra of ketones and unsaturated substances generally may ultimately be reduced to order in terms of electronic energy levels for the C:O and C:C groups. In as much

as the two simple chromophores both contain electrons under the control of carbon nuclei, it is by no means improbable that certain common energy levels may not emerge and even be capable of correlation with those shewn in the band spectra of CO, CO⁺ or C₂.

Let us first consider pyrone itself. The band at 246 *m*μ (log *e* 4.12) resembles closely the similar bands shewn in:

p — quinone	248 <i>m</i> μ (in alcohol)	log <i>e</i> 4.4
	243 — (in hexane)	4.4
Toluquinone	243 —	4.65
Benzaldehyde	244 —	4
Acetophenone	241.5	4
Pyromucic acid	245	4.2
Enolic-aceto acetic ester	243	4

and is only relatively little removed from the intense bands of mesityl oxide and citral

Mesitylowide	235 <i>m</i> μ	log <i>e</i> 4.12
Citral	234 <i>m</i> μ	4.6

A band at 245 *m*μ appears frequently in benzoyl compounds and there can be little doubt that the band is due to C:C—C^{*}:O or C^{*}:C—C:O, the * indicating the site of the act of absorption.

Now it would seem that absorption bands due to an electron under the simultaneous control of C and O nuclei are usually of low extinction coefficient (cf. the 270—290 *m*μ band, log *e* order 1—2 for aliphatic ketones) and therefore the second chromophore will be provisionally accepted as that responsible for the 246 *m*μ band.

It will be noticed that the significance of the \diagdown O \diagup link as regards selective absorption has not so far been considered. From the fact that p — quinone is coloured and gives rise to absorption at much longer wavelengths than pyrone, it would appear that the C:O group is much more powerful in inducing chromophoric properties than the \diagdown O \diagup link, and also from the low absorption of furane as compared with pyrone the link is

not itself chromophoric. Substantially therefore, the >O link does not act very differently from a C—C link as regards absorption spectra.

The introduction of a carboxyl group into γ -pyrone to give comanic acid effects a displacement of the $246 m\mu$ band to $260 m\mu$ with a slight drop in intensity of absorption, and weak absorption at $310 m\mu$ appears. This change may be compared with the displacement which occurs if benzene λ_{max} $254 m\mu$ is compared with benzoic acid. The latter exhibits an intense band at $227 m\mu$ which probably corresponds either with the absorption of the COOH group itself or the $204 m\mu$ band of benzene. The $227 m\mu$ band of benzoic acid is very broad and probably masks a band at about $270 m\mu$ ($\log e$ 3.3) which may be inferred from the data of the toluic acids. It would seem that in comanic acid the predominant band occurring at $260 m\mu$ is due to a C:C electron raised to a higher energy level than the normal and that the inflexion is due to a C:O electron in the same state as that obtaining in mesityl oxide. No selective absorption traceable primarily to the carbonyl group has been recorded.

The case of comenic acid with a hydroxyl group in the α position both to the carbonyl and the carboxyl groups may be compared with that of salicylic acid. The $245 m\mu$ band of pyrone is now merely an inflexion with bands on either side at 224 and $285-300 m\mu$. Salicylic acid shews a close analogy with bands at $230-236 m\mu$ ($\log e$ 3.84—3.95) and $291-306 m\mu$ ($\log e$ 3.64—3.68) in water and alcohol respectively. The analogy is even more closely shewn when meconic and salicylic acid are compared and breaks down completely when salicylic acid and chelidonic acid are contrasted.

The introduction of the hydroxyl group is not itself sufficient to effect this characteristic rearrangement of electronic energy levels either in pyrone or benzene, as will be seen from the data on phenol and pyromeconic acid:

phenol	λ_{max} .	277.5 $m\mu$	$\log e$	3.24
		270.8 —		3.34
		264.5 —		3.19
pyromeconic acid in alcohol.	λ_{max} .	271 —		3.9

That the characteristic absorption of salicylic acid, meconic acid and comenic acid need not necessarily be due either to the C:O, OH, or COOH groups is shown by the fact that similar effects occur in disubstituted benzene derivatives of totally different types, e. g.

m. chloroaniline	λ max. 293.6 $m\mu$	log e	3.34
	242 —		4.26
p. aminophenol	301.5 —		3.43
	234 —		3.90
m. phenylene diamine	292.7 —		3.58
	236.6 —		3.88

There seems therefore to be some evidence, justifying further examination of the hypothesis that the actual site of the absorption process in salicylic acid, comenic and meconic acids is the C:C linkage.

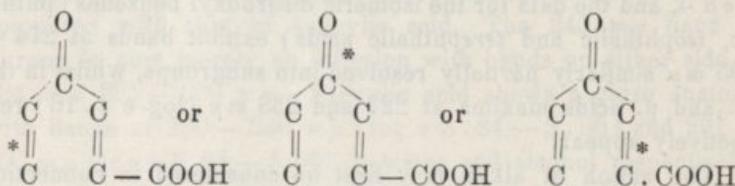
The dominating factor in the absorption of chelidonic acid is a partly resolved band at 286 — 290, 274, 265 — 270 $m\mu$ of log e ca 4, and the data for the isomeric dicarboxyl benzenes (phthalic, isophthalic and terephthalic acids) exhibit bands at 274 — 295 $m\mu$ similarly partially resolved into subgroups, whilst in the m. and p. acids maxima at 227 and 238 $m\mu$ (log e 4.16) respectively appear.

The action of alkali may first be considered in connection with meconic acid. The two equivalents required by the carboxyl groups leave the electronic energy levels undisturbed, but with the third a band at 365 $m\mu$ appears with considerable intensity. With five equivalents the main bands persist, but the displacement 232.5 to 248 $m\mu$ and 302 — 288 $m\mu$ are in opposite directions. This indicates that the precise location of the maximum must not be interpreted too rigidly and pending evidence to the contrary it will not be assumed that the increase in alkali from 3 to 5 equivalents involves any new chromophores. The 360 — 365 $m\mu$ band appears to be analogous to the 355 $m\mu$ band of phorone (vide infra).

Similarly, the action of alkali on comenic acid causes the appearance of a new band at 345 $m\mu$ (log e 3.68) but the

change is practically complete with the first equivalent of alkali. It will be noticed that the new absorption is superimposed on that for the neutral solutions, and does not replace it. This type of change does not occur when salicylic acid is neutralised with alkali. The action of alkali on comenic acid producing a new and intense band at $353 m\mu$ finds no counterpart in the action of alkali on benzoic acid and in all these cases it seems reasonable to assume disruption of the pyrone ring at the $\text{C}-\text{O}$ link. Willstatter and Pummerer (loc. cit.) have shewn that pyrone is converted to the disodium derivative of bis-hydroxymethylene ketone by means of cold alkali, and that chelidonic acid on boiling with alkali yields acetone and oxalic acid.

The appearance in comanic, chelidonic, comenic and meconic acids of absorption at $340 - 365 m\mu$ with excess of alkali indicates the stabilisation of valency electrons at a level similar to that occurring in the open chain compound phorone, but in view of the higher extinction coefficient in the compounds derived from pyrone some further factor must be in operation. In fact, it is necessary to consider whether the site of the absorption is the carbonyl group or not. The three possible chromophores may be written



Since styrene, coumarin and xanthene all exhibit two regions of high absorption at $240 m\mu$ and $280 - 300 m\mu$ and xanthydrol is similar, xanthrone shews bands at 336.7 and $347 m\mu$ ($\log e$ 3.82 and 3.54) there is no decisive means of discriminating between the three alternatives.

The existence of bands near $350 m\mu$ in such different hydrocarbons as carotene and anthracene indicates that there is nothing improbable in the view that the long wave band of meconic, comenic and chelidonic acids in alkali corresponds with a transition of a C:C electron.

CHAPTER XII

Relation between the absorption spectra in the visible and ultra-violet and the constitution of some organic compounds

It is intended in this chapter to summarise the results so far obtained.

The absorption spectra of a large number of organic compounds have been investigated in solution. These compounds will be classified as follows:

- (1) aliphatic and aromatic hydrocarbons.
- (2) acids, ketones and aldehydes.
- (3) γ — pyrone and some of its derivatives.
- (4) furane and some of its derivatives.

(1) The absorption spectra of hydrocarbons in general

When a hydrocarbon is fully saturated it possesses no selective absorption in the region 200 — 800 $m\mu$. This is true not only of aliphatic hydrocarbons but of all cyclic and polycyclic saturated hydrocarbons so far investigated, e. g. the aliphatic hydrocarbons C_nH_{2n+2} . cyclohexane, and decalin.

The unsaturated hydrocarbons with one double bond, or two or more double bonds, not conjugated, are usually also transparent over the region 220 — 800 $m\mu$ although they exhibit selective absorption in the Schumann region, e. g. ethylene (λ max. 193, 196.5 $m\mu$), isobutylene, trimethylethylene, hexylene, caprylene, diallyl, dicyclopentadiene, cyclohexene (λ max. 190 and 220 $m\mu$), octahydronaphthalene and the alcohols cho-

lesterol $\overline{1}$ and sitosterol $\overline{1}$ (the OH group is by itself transparent; when directly linked to a chromophore it displaces the absorption to the visible without changing its characteristics).

α —Camphorene ($\overline{4}$ and 1 ring) and tricyclocamphorene ($\overline{2}$ and 3 rings), although their double bonds are not conjugated, shew ill-defined but intense selective absorption. Cadinene, a terpene related to the hexahydronaphthalenes, also shews ill-defined selective absorption, λ max. 246, $\log e$ 2.

Two conjugated double bonds in an aliphatic chain give rise

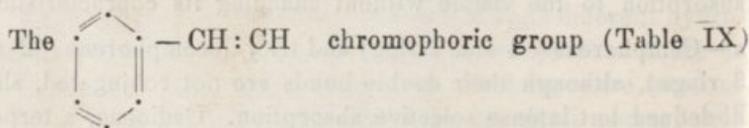
to a band of intensity $\log e = 4$ over the region $220 - 230 m\mu$, e. g. dimethylbutadiene, isoprene. In cyclic compounds with two conjugated double bonds, the selective absorption is displaced towards the visible (λ max $260 m\mu$ in dihydrobenzene, λ max. $262.5 m\mu$ in isocadinene) and in certain compounds such as abietic acid and ergosterol the absorption is not only displaced to the visible but also shews a high intensity ($\log e 4 ca$) and good resolution into subsidiary bands.

Three conjugated double bonds in an aliphatic chain give rise in octa-trienoic acid to an unresolved band (λ max $294 m\mu$, $\log e 4 ca$) and in octatrienol to a band of the same intensity (λ max. $270 m\mu$).

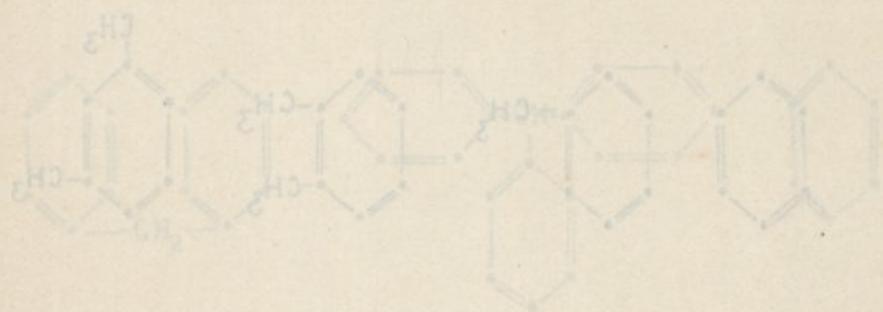
The absorption spectra of a large number of hydrocarbons deriving from benzene are summarised in Table VIII.

The most obvious point is the high degree of constancy of the e values of the absorption at the maxima, the variations being covered by $\log e 2.6 \pm 0.3$. The second point is that the spectral region covered by the absorption bands is also fairly constant, but that with substituted derivatives the first maximum instead of occurring at about $268.5 m\mu$ occurs near $274 m\mu$. On the basis of our assumptions this displacement is not due to the operation of a new electronic transition, but to the superposition on the absorption of an interatomic vibration. Naturally, the precise specification of the quantum concerned in the electronic process cannot be arrived at with such crude data as the absorption maxima shewn by solutions, but a fairly close approximation is possible. Examination of the Table VIII makes it easy and inevitable to single out *ca* $261 m\mu$ as fixing the main maximum.

Four conjugated double bonds in an aliphatic chain give rise in decatetra-enoic acid to an unresolved band, λ max $329 m\mu$, $\log e 4$ and in decatetra-enol to a similar band, λ max. $310 m\mu$, $\log e 4$.

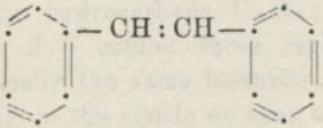
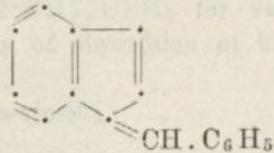
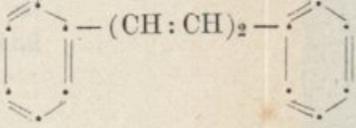
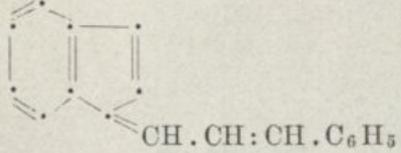


gives rise to two regions of absorption: one very intense ($\log e 4 ca$) over the region $250 - 260 m\mu$ and another ($\log e 2 ca$) resolved into narrow bands over the region $280 - 290 m\mu$.



Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment	Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
3080	aromatic C-H	2920	aliphatic C-H
3000	aromatic C-H	2850	aliphatic C-H
2950	aromatic C-H	2780	aliphatic C-H
2900	aromatic C-H	2700	aliphatic C-H
2850	aromatic C-H	2650	aliphatic C-H
2800	aromatic C-H	2600	aliphatic C-H
2750	aromatic C-H	2550	aliphatic C-H
2700	aromatic C-H	2500	aliphatic C-H
2650	aromatic C-H	2450	aliphatic C-H
2600	aromatic C-H	2400	aliphatic C-H
2550	aromatic C-H	2350	aliphatic C-H
2500	aromatic C-H	2300	aliphatic C-H
2450	aromatic C-H	2250	aliphatic C-H
2400	aromatic C-H	2200	aliphatic C-H
2350	aromatic C-H	2150	aliphatic C-H
2300	aromatic C-H	2100	aliphatic C-H
2250	aromatic C-H	2050	aliphatic C-H
2200	aromatic C-H	2000	aliphatic C-H
2150	aromatic C-H	1950	aliphatic C-H
2100	aromatic C-H	1900	aliphatic C-H
2050	aromatic C-H	1850	aliphatic C-H
2000	aromatic C-H	1800	aliphatic C-H
1950	aromatic C-H	1750	aliphatic C-H
1900	aromatic C-H	1700	aliphatic C-H
1850	aromatic C-H	1650	aliphatic C-H
1800	aromatic C-H	1600	aliphatic C-H
1750	aromatic C-H	1550	aliphatic C-H
1700	aromatic C-H	1500	aliphatic C-H
1650	aromatic C-H	1450	aliphatic C-H
1600	aromatic C-H	1400	aliphatic C-H
1550	aromatic C-H	1350	aliphatic C-H
1500	aromatic C-H	1300	aliphatic C-H
1450	aromatic C-H	1250	aliphatic C-H
1400	aromatic C-H	1200	aliphatic C-H
1350	aromatic C-H	1150	aliphatic C-H
1300	aromatic C-H	1100	aliphatic C-H
1250	aromatic C-H	1050	aliphatic C-H
1200	aromatic C-H	1000	aliphatic C-H
1150	aromatic C-H	950	aliphatic C-H
1100	aromatic C-H	900	aliphatic C-H
1050	aromatic C-H	850	aliphatic C-H
1000	aromatic C-H	800	aliphatic C-H
950	aromatic C-H	750	aliphatic C-H
900	aromatic C-H	700	aliphatic C-H
850	aromatic C-H	650	aliphatic C-H
800	aromatic C-H	600	aliphatic C-H
750	aromatic C-H	550	aliphatic C-H
700	aromatic C-H	500	aliphatic C-H
650	aromatic C-H	450	aliphatic C-H
600	aromatic C-H	400	aliphatic C-H
550	aromatic C-H	350	aliphatic C-H
500	aromatic C-H	300	aliphatic C-H
450	aromatic C-H	250	aliphatic C-H
400	aromatic C-H	200	aliphatic C-H
350	aromatic C-H	150	aliphatic C-H
300	aromatic C-H	100	aliphatic C-H

TABLE X

stilbene		benzylideneindene		diphenylbutadiene		cinnamylideneindene		diphenyl-hexatriene	
								$C_6H_5(CH:CH)_3C_6H_5$	
λ max	log ϵ	λ max	log ϵ	λ max	log ϵ	λ max	log ϵ	λ max	log ϵ
		alcohol		346.6	4.69	388.0	4.66	372	3.78
323	4.45	340	4.37	328.4	4.69	371.0	4.77	355	3.82
				312.5	4.69	358.5	4.72	inf. 335	3.69
						308.5	4.26		
294	4.55	282	4.35			297.0	4.30		
						inf. 290.0	4.24		
		237.5	4.24	235.0		245.0	4.26		
		hexane							
322.5	4.33	340	4.34						
288.1	4.33	280	4.33						
222	4.1	238	4.22						

The highly unsaturated hydrocarbons, anthracene, phenanthrene, chrysene, benzanthracene, benzanthrene, dihydrobenzanthrene, naphthacene, pyrene, etc., shew a large number of absorption bands associated in groups, very probably corresponding to energy levels (Table XI).

Consideration of the data has led us to advance the following ideas as working hypotheses:

(1) Selective absorption of visible and ultra-violet light by hydrocarbons is due primarily to transitions of valency electrons situated at a double bond. Resolution of the absorption curve in narrower bands is indicative of superimposed, quantised, interatomic vibrations.

(2) The valency electron which undergoes a transition may sometimes be localised in a *particular* double bond and the site of the act of absorption determined.

(3) Neighbouring conjugated double bonds may influence each other so that the aggregate (complex chromophore) can absorb a smaller quantum (longer wave-length) than is associated with the single ethenoid linkage (simple chromophore).

(4) Saturated groups (CH_3 , CH_2 and CH) have no appreciable influence upon the chromophore.

(2) The absorption spectra of ketones, aldehydes and acids, γ -pyrone and derivatives, furane and derivatives.

The $\text{C}=\text{O}$ group gives rise to different types of absorption in saturated ketones, aldehydes and acids.

The carbonyl group exhibits in saturated ketones a broad persistent band (λ max *ca* 280 $m\mu$, e 20 *ca*).

The carbonyl group in saturated aldehydes shews nearly the same type of absorption: $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$. λ max 290 $m\mu$, $\log e$ 1.23.

The carboxyl group is possibly only a very weak chromophore, shewing in acetic acid an inflexion at 208 $m\mu$, $\log e$ 1.5.

Carbonyl Group.

Let us consider now the association in the same molecule of the carbonyl group with ethylenic linkages.

If the CO group is well separated from the double bonds, the two chromophores work independently, and the absorption

TABLE XI

1,2,3,4-tetrahydroquinoline

1,2,3,4-tetrahydroquinoline

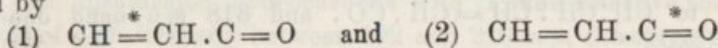
1,2,3,4-tetrahydroquinoline

quinoline



Temp. (°C)	Pressure (mm Hg)	Yield (%)	Boiling Point (°C)	Refractive Index (n _D ²⁰)	Density (g/ml)	Viscosity (cP)	Surface Tension (dyne/cm)
100	10	85	170	1.45	1.05	0.5	30
120	15	75	175	1.46	1.06	0.5	30
140	20	65	180	1.47	1.07	0.5	30
160	25	55	185	1.48	1.08	0.5	30
180	30	45	190	1.49	1.09	0.5	30
200	35	35	195	1.50	1.10	0.5	30
220	40	25	200	1.51	1.11	0.5	30
240	45	15	205	1.52	1.12	0.5	30
260	50	5	210	1.53	1.13	0.5	30
280	55	0	215	1.54	1.14	0.5	30
300	60	0	220	1.55	1.15	0.5	30
320	65	0	225	1.56	1.16	0.5	30
340	70	0	230	1.57	1.17	0.5	30
360	75	0	235	1.58	1.18	0.5	30
380	80	0	240	1.59	1.19	0.5	30
400	85	0	245	1.60	1.20	0.5	30
420	90	0	250	1.61	1.21	0.5	30
440	95	0	255	1.62	1.22	0.5	30
460	100	0	260	1.63	1.23	0.5	30
480	105	0	265	1.64	1.24	0.5	30
500	110	0	270	1.65	1.25	0.5	30
520	115	0	275	1.66	1.26	0.5	30
540	120	0	280	1.67	1.27	0.5	30
560	125	0	285	1.68	1.28	0.5	30
580	130	0	290	1.69	1.29	0.5	30
600	135	0	295	1.70	1.30	0.5	30
620	140	0	300	1.71	1.31	0.5	30
640	145	0	305	1.72	1.32	0.5	30
660	150	0	310	1.73	1.33	0.5	30
680	155	0	315	1.74	1.34	0.5	30
700	160	0	320	1.75	1.35	0.5	30
720	165	0	325	1.76	1.36	0.5	30
740	170	0	330	1.77	1.37	0.5	30
760	175	0	335	1.78	1.38	0.5	30
780	180	0	340	1.79	1.39	0.5	30
800	185	0	345	1.80	1.40	0.5	30
820	190	0	350	1.81	1.41	0.5	30
840	195	0	355	1.82	1.42	0.5	30
860	200	0	360	1.83	1.43	0.5	30
880	205	0	365	1.84	1.44	0.5	30
900	210	0	370	1.85	1.45	0.5	30
920	215	0	375	1.86	1.46	0.5	30
940	220	0	380	1.87	1.47	0.5	30
960	225	0	385	1.88	1.48	0.5	30
980	230	0	390	1.89	1.49	0.5	30
1000	235	0	395	1.90	1.50	0.5	30

observed is a summation curve exhibiting mainly the characteristics of the stronger chromophore. Thus allyl acetone in the middle ultra-violet shews the absorption of saturated ketones: λ_{\max} 277.8 $m\mu$, e 28, methyl heptenone $\lambda_{\max} = 278.5 m\mu$, e 56.4, and α -furyl butatone and 1-furyl-2-methyl-3-pentanone shew an absorption curve which is the summation of carbonyl and furyl groups. A double bond in a position conjugated to the carbonyl group gives rise to a complex chromophore $\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{C}=\text{O}$ to which corresponds two alternatives expressed by



Mesityl oxide exhibits two bands:

λ_{\max}	235.0,	313.5	$m\mu$
$\log e$	4.12,	1.78	

citral	λ_{\max}	234.0,	324.0	$m\mu$
	$\log e$	4.60	1.93	

The 235 $m\mu$ band will be ascribed to the chromophore (1) and the 314 — 324 $m\mu$ to the chromophore (2).

In crotonaldehyde, two energy levels also appear but the positions of the maxima are a little displaced:

$\text{CH}_3\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CHO}$	λ_{\max}	210,	333	$m\mu$
	$\log e$	4.6,	1.3	

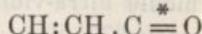
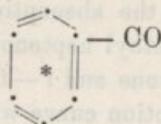
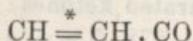
If the number of conjugated double bonds increase, e. g. $\sqrt{2}$, the bands appear displaced towards the visible. Phorone exhibits two bands: (1) 262.7 $m\mu$, $\log e$ 4.42 which we ascribe to the chromophore $\text{CH}=\overset{*}{\text{C}}\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}=\text{CH}$ and (2) 354.3 $m\mu$, $\log e$ 2.08 due to the chromophore $\text{CH}:\text{CH}\cdot\overset{*}{\text{C}}=\text{O}\cdot\text{CH}:\text{CH}$.

In benzaldehyde and acetophenone the following maxima occur:

Benzaldehyde	λ_{\max}	244.0,	280.5,	328.0	$m\mu$
	$\log e$	4.2	3.2	1.45	

Acetophenone	λ_{\max}	241.5,	278.5,	318.6	$m\mu$
	$\log e$	4.2	3.02	1.75	

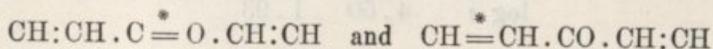
the following chromophores being respectively postulated



The $\text{C}^* = \text{O} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}$ band ($350 - 370 m\mu$ ca, $\log e 1.4$) appears in furfural, together with the $267 m\mu$ band ($\log e 4.5$) due to $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}^* = \text{CH} \cdot \text{CO}$ and $318 m\mu$ band due to $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}^* = \text{O}$.

In furfural acetone and furyl — methyl — pentenone the effective chromophore is $\text{HC} : \text{CH} \cdot \text{C}^* = \text{O}$. the proximity of the furyl group increasing the extinction coefficient.

The difuryl pentadione shews bands at $349 m\mu$ and $280 m\mu$ of high intensity agreeing respectively with the chromophores

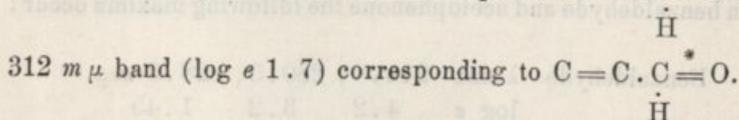


influenced in both sides by furyl groups.

The $246 m\mu$ band ($\log e 4.12$) of pyrone, similar to those of p-quinone, toluquinone, benzaldehyde, acetophenone, pyromucic acid, enolic — aceto — acetic acid, mesityl oxide and citral, is undoubtedly due to $\text{CH}^* = \text{CH} \cdot \text{CO}$.

The $340 - 365 m\mu$ bands of comanic, chelidonic, comenic and meconic acids in alkali correspond with the transition of a $\text{CH} = \text{CH}$ electron from the complex chromophore $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$.

Farther on these ideas are corroborated by the absorption spectrum of β — cyclocitral which shews a $245 m\mu$ band of high intensity corresponding to the chromophore $\text{C}^* = \text{C} \cdot \text{CO}$ and the



In pseudoionone and β — ionone the chromophore is a little different from that of phorone, $\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO}$ — the maximum of the band of high intensity appearing at $290 m\mu$.

In α — and β — ionone, bands with the maxima at 226 and 224 $m\mu$ respectively only may be ascribed to the lateral unsaturated chain.

Carboxyl Group

If the absorption of unsaturated hydrocarbons is compared with that of the corresponding acids, the following facts are observed:

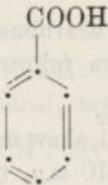
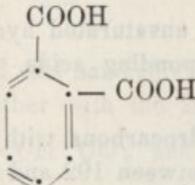
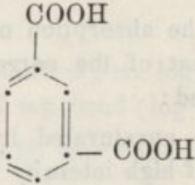
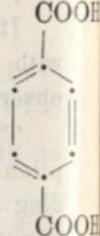
The unsaturated hydrocarbons with $\overline{1}$ shew selective absorption of high intensity between 192 and 210 $m\mu$, the corresponding acids, e. g., crotonic acid, exhibiting an intense band at 204 $m\mu$, $\log e$ 4.08. The hydrocarbons with $\overline{2}$ conjugated double bonds shew selective absorption over the region 210 — 225 $m\mu$ the corresponding acid, e. g., sorbic acid, exhibiting a well-defined band at 254 $m\mu$ ($\log e$ 4.40). Absorption data are not available concerning unsaturated hydrocarbons corresponding to the octatrienoic and decatetraenoic acids, but from the above two examples and from further evidence in the cyclic hydrocarbons and acids, it appears that the differences in the absorption of the straight chained hydrocarbons and acids are displacements of the bands towards the visible in the last compounds, the characteristics concerning intensities and types of the bands maintained in both cases. It therefore appears that a valency electron from the double bond is responsible for the absorption in these two groups of compounds, the absorbing electron being, in the case of the acids, not only influenced by the other double bonds, but also by the carboxyl group.

If we compare the absorption spectra of benzene, benzoic, phthalic, *isophthalic* and *terephthalic* acids — the separate rôles of the absorption of the benzene nucleus (medium intensity) and that of the ethylenic linkage can easily be detected, the effect of the addition of carboxyl groups being, as has been stated before, a displacement of the bands towards the longer wave-lengths. The effect is not merely additive and in the dicarboxylic acids depends on the relative positions of the COOH groups. The carboxyl groups also reduce the resolution of the bands.

Comparing naphthalene with the naphthoic acids, similar conclusions may be drawn, the effect being (as in the simpler benzenic acids) a displacement of the bands to the visible and a

great loss in resolution. Nevertheless, the three regions of absorption of the naphthalene nucleus are well represented.

TABLE XII

									
λ max	log ϵ	λ max	log ϵ	λ max	log ϵ	λ max	log ϵ	λ max	log ϵ
268.6	0.95	279.0	2.88	281.5	3.08	288.0	3.05	295.0	3.18
260.7	2.26	270.3	3.10	274.5	3.13	280.0	3.10	284.0	3.28
254.7	2.37	262.0	2.85						
248.7	2.50	254.2	2.40						
243.5	1.95								
237.8	1.56								
233.9	1.36								
229.0	1.08								
206.8	3.75	235.8	4.10			227.0	4.16	238.0	4.18
203.4	3.86	230.2	4.65						
197.8	3.90								

If the carboxylic derivatives of the γ — pyrone are now considered, these compounds fall into line with the above ideas. Effectively, if the absorption spectra of comanic and chelidonic acids are compared with γ — pyrone, displacements of 2190 cm^{-1} and $ca 2 \times 2190 \text{ cm}^{-1}$ are respectively observed with these two acids, the comparison of the absorption spectra of comenic and meconic acids with pyromeconic acid giving displacements of the same order of magnitude.

Hydroxyl groups

The influence of hydroxyl groups in absorption must now be briefly considered. The hydroxyl group is not a chromophore,

but an auxochrome, i. e., by itself or together with transparent groups does not give rise to any selective absorption over 200—800 $m\mu$, but when introduced into a «coloured» molecule modifies its absorption. If the OH group is separated from the chromophore by one or more transparent groups, e. g., $\text{CH}_2, \dots, (\text{CH}_2)_n$, the effect on the absorption is very slight or nil, e. g., crotonic alcohol, sorbic alcohol, αc —tetrahydro-naphthol etc.

The effect of the OH group on the absorption when it is directly linked to a chromophore, e. g., >C.OH , must be studied in detail. The absorption spectra of benzene and phenol will, in the first place, be considered.

The bands of benzene constitute two groups, one lying between 269—229 $m\mu$ with maximal intensity ($\log e$ 2.37) at 254.7 $m\mu$ and the other between 206.8 and 197.8 $m\mu$ of high intensity ($\log e$ ca 3.9). In phenol (in alcohol) all the resolution of the first group of bands is wiped out and only a persistent band λ max ca 274 $m\mu$, $\log e$ 3.17 is exhibited. There cannot be any doubts that this absorption is mainly due to the benzenic ring as similar extinction curves are obtained with $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN}$, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5$, etc., and also from the fact that phenol in hexane shews the following maxima

λ max	277.2 $m\mu$	e max	2400
	270.5		2000
	264.8		1000
	256.5		730
	215		8600
	204		10600

From the above, it must be noticed that the effect of the OH group in the absorption of the molecule of benzene is very similar to that of the COOH group, the effect of the hydroxyl being to occasion a moderate displacement of the maxima, and a reduction of resolution together with an increase in e max in the region 270 $m\mu$. Similar conclusions may be drawn from the comparison of naphthols with naphthalene and α — and β —naphthoic acids. Further evidence is gained from the comparison of γ —pyrone with pyromeconic acid, comanic acid with comenic acid, and che-

lidonic acid with meconic acid, in each case a displacement to the visible of *ca* 3610 cm^{-1} being observed in the absorption of these compounds with the introduction of a hydroxyl group.

Summarising

(1) Of the organic groups so far considered in this work only the ethylenic linkage and the carbonyl group are definitely simple chromophores, that is, are the only simple groups which when associated with transparent groups give rise to well-defined selective absorption on the region $190 - 800\text{ m}\mu$ with different characteristics: the ethylenic linkage giving rise to selective absorption of high intensity in the far ultra-violet and the carbonyl group to well-defined selective absorption of low intensity in the middle ultra-violet.

(2) When simple chromophores are associated in a molecule by direct linkage, they constitute complex chromophores which in their entirety give rise to an absorption of their own, although it is sometimes possible to break down these complex chromophores into simpler ones and establish a correspondence between these and the different regions of absorption.

(3) In this way it has been possible to establish a quite limited number of energy levels which explain the absorption of a very large range of compounds, although the presence of neighbouring groups as COOH , OH , NH_2 , CN and very slightly CH_2 or CH_3 always displaces the maxima and modifies the intensities and resolution of the bands.

(4) Nevertheless, the important feature in visible and ultra-violet absorption of the organic compounds considered in this work are electronic transitions of a valency electron belonging either to the ethylenic linkage or to the carbonyl group, the absorbing electron being maintained in different energy levels by conjugated double bonds or carbonyl groups and in different sub levels by neighbouring groups as COOH , OH , NH_2 , CN , etc.

(5) The comparison of the bands of high intensity of hydrocarbons and unsaturated ketones, and the similarity of absorption of comenic and meconic acids with that of salicylic acid bring us to the induction that the influences of a conjugated ethylenic linkage or of a carbonyl group upon the absorbing

electron belonging to a certain simple chromophore, e. g. $C=C$ or $C=O$, are very similar.

*
*
*

This thesis has been presented in fulfilment of the conditions governing candidates for the Doctorate in Philosophy in the University of Liverpool (May, 1934).

I wish to record my very deep sense of gratitude to Dr. R. A. Morton for his never-failing guidance and inspiration throughout the whole of the work; to Prof. E. C. C. Baly and Prof. E. F. Pinto Basto for the continued interest they have taken in it and the facilities they have provided; to Mr. H. Rogerson for valuable advice and assistance of a practical nature on many occasions.

I am also indebted to the Junta de Educação Nacional and to the Faculty of Sciences of the University of Coimbra.

ANTÓNIO JORGE ANDRADE DE GOUVEIA.

Tixotropia do pentóxido de vanádio

PARTE I

Noções gerais sôbre coloides

1) Definição de coloides

Misturas tipicamente heterogêneas são aquelas em que, à vista desarmada ou com pequena amplificação, nós conseguimos distinguir porções com propriedades diferentes. A separação destas porções pode ser feita reversivelmente sem dispêndio de trabalho apreciável, por unidade de massa. Isto é devido ao facto de às regiões de transição corresponderem massas desprezíveis quando comparadas com a massa total. A destruição de certas superfícies de contacto e a formação de outras implica um trabalho que, relativamente a tódia a massa, é desprezível. Outro tanto não sucede quando o estado de divisão é muito grande pois, neste caso, uma parte importante da substância ocupa a região de transição, e os fenómenos que nessa região se passam implicam um trabalho apreciável por unidade de massa.

Às misturas formadas por partículas de pequenas dimensões devem corresponder propriedades diferentes das das misturas de divisão grosseira. Mesmo agregados formados por uma só substância teem propriedades que dependem do estado de divisão, desde que este seja suficientemente grande.

Se formos aumentando o estado de divisão, chegamos finalmente à dispersão molecular e, portanto, às soluções perfeitas, que teem propriedades inteiramente diferentes das propriedades das misturas heterogêneas. Na prática, as influências do estado de divisão começam a fazer-se sentir para dimensões inferiores 1μ , não podendo contudo este número ser considerado como aplicável a todos os casos.

O estado de grande divisão é denominado estado coloidal, e a química e a física coloidais ocupam-se do estudo das substâncias neste estado. Existem misturas coloidais sólidas, líquidas e gasosas. No nosso caso particular interessam-nos principalmente as líquidas, e dessas nos vamos ocupar.

O estado coloidal não é privativo de certas espécies de matéria, mas sim um estado que todas podem tomar.

A distinção entre mistura com dispersão molecular e mistura com dispersão coloidal, não pode ser feita, pois soluções em que um dos componentes tenha moléculas muito grandes (1μ a $1\mu\mu$) apresentarão as propriedades que atribuímos às soluções coloidais. Mesmo algumas soluções tipicamente coloidais são hoje consideradas por Pauli, ⁽¹⁾ Staudinger, ⁽²⁾ Loeb, ⁽³⁾ Duclaux ⁽⁴⁾ e outros como tendo dispersão molecular.

As principais características das soluções coloidais são:

1) A heterogeneidade ótica, seja o aparecimento do cone de Tyndall ou o aparecimento de partículas quando o exame microscópico ou macroscópico é feito perpendicularmente à direcção da iluminação.

— A intensidade da luz emitida perpendicularmente à direcção de iluminação é dada, para partículas não condutoras, não cônicas e esféricas, pela fórmula de Rayleigh ⁽⁵⁾. Para outras partículas temos os estudos de Gans ⁽⁶⁾ e Mie ⁽⁷⁾. Essa intensidade depende não só do tamanho das partículas como também da diferença entre o índice de refração da partícula e o do meio dispersivo. Quando esta diferença é nula, a intensidade é nula, e a intensidade aumenta com o tamanho das partículas, passando por um máximo para depois novamente diminuir. Portanto, soluções com moléculas de dimensões acima dum certo valor serão óticamente heterogêneas, e soluções de dispersão mais grosseira do que a molecular, mas tais que o tamanho da partícula não atinge determinado valor (tanto maior quanto menor a diferença de índices de refração), serão óticamente homogêneas. Além disso, como a intensidade da luz desviada depende da intensidade de iluminação, a heterogeneidade depende do método de observação. —

— Toda e qualquer distinção baseada nestas observações é arbitrária. —

2) O comportamento na ultrafiltração, ou seja passagem através de membranas de poros com pequenas dimensões.

— Tudo depende do tamanho da partícula, ou molécula, e, portanto, este método também não pode fornecer uma base para a distinção. —

3) O comportamento na difusão através de geleias.

— Podemos dizer exactamente o que dissemos no caso anterior. —

4) Numa solução coloidal não podemos, geralmente, falar de solubilidade, como sucede nas soluções perfeitas. Não podemos, por ex., falar numa solução saturada de ouro coloidal, ou numa solução saturada de gelatina.

— A saturação bem definida implica o equilíbrio com um precipitado cristalino em estado de divisão superior a 1μ , e os precipitados que obtemos por coagulação duma solução coloidal não estão nestas condições. Conforme as condições de precipitação, algumas hoje ainda não reguláveis, assim podemos obter precipitados com divisão diferente e com cristalização imperfeita. A formação de pequenos cristais é fácil de explicar no caso de moléculas grandes, em que a orientação é necessariamente lenta. Além disso, devido à extrema divisão, dão-se fenómenos de adsorção e os precipitados raras vezes são puros. Há contudo soluções coloidais em que podemos falar de solubilidade, por ex., as de enxofre preparadas por Oden⁽⁸⁾. —

— É também muitas vezes tomado como falta de solubilidade a chamada regra do precipitado de Ostwald⁽⁹⁾. — Esta regra diz-nos que, para uma mesma quantidade de líquido peptisante e para uma mesma concentração de peptisador, a quantidade de precipitado peptisada depende do peso do precipitado que está em contacto com o líquido; a quantidade peptisada aumenta com este peso, passa por um máximo e diminui novamente. — Se se tratasse duma dissolução, a quantidade dissolvida seria independente do peso do precipitado. —

— A regra do precipitado é explicada por Ostwald considerando o potencial ζ que adiante estudaremos. Veremos que este potencial aumenta com a concentração do electrólito, passa por um máximo e diminui novamente, e que a estabilidade duma solução coloidal aumenta quando aumenta o valor de ζ . Quando a quantidade de peptisador é pequena, a concentração do electrólito neste mantém-se elevada, pois apenas uma pequena quantidade é adsorvida; quando a quantidade de precipitado aumenta, a concentração do electrólito peptisador vai diminuindo sem-

pre; passamos pelos valores correspondentes ao máximo de ζ , e depois novamente pelos correspondentes a uma diminuição. A quantidade de substância peptisada aumenta com ζ , e assim temos explicada a forma da curva de peptisação. —

— A base de toda a explicação é o equilíbrio de adsorção e, como veremos mais adiante, nada distingue um destes equilíbrios dum equilíbrio químico. Trata-se da formação de vários compostos, com solubilidades diferentes, do peptisador ⁽¹⁰⁾ e precipitado. A solubilidade do composto será tanto maior quanto maior for a sua carga eléctrica. —

5) Algumas soluções coloidais são coaguladas por quantidades mínimas de electrólito, o que geralmente não sucede com a formação, a partir de soluções perfeitas, de compostos insolúveis.

— Pode isto ser considerado como uma consequência do elevado peso molecular do coloide. Um ácido gordo monobásico em C_5 requiere por unidade de massa, e para a precipitação completa, uma quantidade de sal de bário muito maior do que um ácido em C_{50} , mesmo que este último forme uma solução perfeita. —

6) A cinética da coagulação. Como mais adiante se verá, difere da cinética da cristalização.

— É preciso, contudo, que, em primeiro lugar, contemos com a presença de grandes moléculas difíceis de orientar, e que, depois, vejamos que a velocidade de cristalização é medida em relação a uma superfície em repouso, ao passo que na coagulação se reúnem partículas com movimentos comparáveis. A coagulação pode ser considerada como uma cristalização nestas condições. —

— A formação dos coágulos deve também, muitas vezes, ser comparada com a formação duma fase com composição diferente, e não com uma cristalização. —

7) Os fenómenos electrocinéticos. Como explicá-los supondo a dispersão molecular?

— Todos os fenómenos electrocinéticos se explicam considerando a partícula como um electrólito dissociado, e até um dos processos para calcular o potencial electrocinético é perfeitamente igual ao que Debye e Hückel usam para calcular a actividade dum ião; a carga da partícula será tanto maior quanto maior for a dissociação. Além disso, mesmo que tomemos em conta a adsorção, não se pode negar que esta, em muitos casos, é um fenómeno químico e que, portanto, nada se opõe a que a partícula seja uma molécula. —

— A estabilidade da solução é tanto maior quanto maior fôr o potencial electrocinético, assim como a solubilidade duma substância com moléculas neutras insolúveis será tanto maior quanto maior fôr a dissociação. —

Conclui-se do que acabamos de expôr que não podemos afirmar sempre que uma solução coloidal não corresponde a uma dispersão molecular. Os meios experimentais citados não nos permitem com segurança tomar uma decisão.

A perturbação introduzida pela incerteza não é grande, pois ambas as hipóteses podem ser tratadas pelos mesmos processos, pelo menos na maior parte dos casos.

As propriedades das soluções coloidais aparecem sempre que as dimensões das partículas duma mistura, moléculas ou não, excedem determinado valor. Podem não aparecer logo tôdas.

Referir-nos-hemos ainda freqüentes vezes a êste assunto, pois, por vezes, pode-se saber se se trata ou não de moléculas. Neste caso temos de contar com uma decomposição geralmente fácil e com impedimentos estereoquímicos.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Pauli und Valkó. Kolloidchemie der Eiweisskoerper.
- 2) Staudinger. Die Hochmolekularen organischen Verbindungen. Kautschuk, Zellulose.
- 3) J. Loeb. Les proteines. Theorie des propriétés colloïdales.
- 4) Duclaux. Les colloïdes.
- 5) J. W. Strutt. (4) 41-107, 274, 447-1871 (5) 12-81-1881; 47-375-1899.
- 6) Gans. Ann. Phys. (4) 25-377-1908.
- 7) Mie. Ann. Phys. (4) 37-881-1912.
- 8) Odén. Nova Acta. Upsala. (4)-3-N.º 4-1913.
- 9) Wolf. Ostwald. Koll. Zeit. Publicações em todo o ano de 1927. Veja-se a discussão com Sörensen em Koll. Zeit. 49-188-1929, 49-16-1929.
- 10) Veja-se o trabalho realizado por K. Coper neste Laboratório. (No prelo).

II) Constituição química da partícula coloidal

A análise completa da solução coloidal não pode, só por si, resolver o problema da composição química da partícula, pois numa solução coloidal temos a considerar as seguintes partes: líquido intermicelar e micela; nesta temos ainda a considerar a partícula e o ião contrário (*Gegenion*), este em solução perfeita. Líquido intermicelar é a solução em que se movem as partículas. Micela é a partícula carregada e o ião contrário; a micela pode ser constituída por uma molécula neutra, ou pelos iões resultantes da sua dissociação. Ficam assim bem definidos os termos, líquido intermicelar, micela, partícula e ião contrário.

Para sabermos como as substâncias que constituem a solução se dividem por estas três partes, as indicações da análise da solução são insuficientes. Vamos vêr como se pode resolver o problema.

Consideremos o caso mais simples de haver apenas uma espécie de partículas. A composição do líquido intermicelar pode, pelo menos numa primeira aproximação, ser considerada como igual à do ultrafiltrado. Desde que conheçamos a composição total da solução, ficamos sabendo qual é a composição da micela, pois o ião contrário não pode ser retirado em quantidade apreciável; isso causaria uma diferença de potencial muito grande entre as duas faces do ultrafiltro, o que impediria a saída do ião.

Desde que haja apenas um ião de sinal contrário ao da partícula, o ião contrário é necessariamente dessa espécie, e temos então de saber como se distribui pelo interior e exterior da partícula, ou melhor, a parte que forma o ião contrário e a parte que entra na constituição da partícula. Doseando este ião na solução coloidal por um processo físico (que não implica a modificação da solução), a diferença entre o valor assim achado e o valor achado no ultrafiltrado dá-nos a quantidade de ião contrário. Claro está que a quantidade de ião ligado à partícula não se manifesta na dosagem física, e, portanto, a diferença entre a quantidade total de ião (ião ligado à partícula, ião contrário e ião do ultrafiltrado) que se manifesta na análise da solução pelos processos correntes e a soma ião contrário mais ião do ultrafiltrado, dá-nos a quantidade de ião ligado à partícula. Quando se podem determinar

todos os iões, não é preciso conhecer o ultrafiltrado. O método físico mais usado para estas determinações é o método potenciométrico. O método conductimétrico pode também dar bons resultados.

A aplicação do método potenciométrico não traz dificuldade, pois trata-se de valores que podem ser calculados directamente pelas fórmulas conhecidas. A aplicação do método conductimétrico é mais incerta, pois implica várias determinações.

A conductibilidade dum sole é a soma das conductibilidades dos iões que o formam e da conductibilidade da partícula coloidal. A conductibilidade dos iões não ligados à partícula coloidal pode ser considerada como igual à conductibilidade do ultrafiltrado, portanto, a conductibilidade devida à partícula e ao seu ião contrário é dada pela fórmula de Duclaux (1):

$$\lambda_z = \lambda - \lambda_\mu (1 - v)$$

λ_z = conductibilidade devida à micela,
 λ = conductibilidade de sole
 λ_μ = conductibilidade do ultrafiltrado
 v = volume das micelas.

Quando v é desprezível, temos

$$\lambda_z = \lambda - \lambda_\mu.$$

Ora esta conductibilidade é, quando admitimos as fórmulas de Kohlrausch, dada pela fórmula de Pauli (2):

$$\lambda_z = \frac{m}{A} u + \frac{m}{A} v,$$

em que A é o electro-equivalente do coloide, ou seja o número de moléculas-gramas da substância que predomina na partícula coloidal (considerando como molécula-grama o peso correspondente á fórmula empírica) correspondente a um Faraday, m é o número de moléculas-gramas da mesma substância por unidade de volume, u é a mobilidade do ião contrário e v a mobilidade da partícula, ou seja a velocidade de cataforése para um campo eléctrico igual à unidade. Desde que conheçamos A , sabemos que a esse peso corresponde um equivalente-grama de ião contrário, e ficamos, portanto, conhecendo a concentração d'este ião na solução.

Quando a solução contém vários iões de ambos os sinais, o conhecimento da concentração desses iões permite calcular a concentração equivalente de ião contrário, desde que utilizemos a lei da neutralidade. Neste caso, temos de aplicar o método potenciométrico, pois a natureza do ião contrário não é determinada.

A pressão osmótica pode também dar indicações sobre a constituição da partícula, e mais adiante veremos como Mc. Bain aproveitou esta grandeza.

A constituição da micela pode também ser determinada por coagulação e análise do coágulo. Este processo pode ser aplicado para o conhecimento da composição do ultrafiltrado, supondo este igual ao líquido que se separa do coágulo e aplicando a correcção devida ao electrólito coagulante.

Todos os processos que se fundam na separação do sole em duas partes e estudo separado dessas partes, tem uma incerteza grande, e essa incerteza deriva do perigo inerente à separação, que pode produzir variações na distribuição da substância entre a micela e líquido intermicelar. Essas variações foram já verificadas no caso da ultrafiltração⁽³⁾ e são correntes na coagulação, em que há trocas de iões entre a partícula e o líquido coagulante. O equilíbrio de Donnan pode causar uma diferença entre o líquido intermicelar e o ultrafiltrado.

Quando empregamos o método conductimétrico, há uma grande incerteza nas fórmulas com que se fazem os cálculos, pois, até hoje, estes tem sido feitos empregando fórmulas em que se desprezam as acções electrostáticas dos iões, como a de Pauli que já citámos. Um emprêgo das equações deduzidas por Onsager⁽⁴⁾, para os electrólitos, tomando em conta a constituição da dupla camada eléctrica de que mais adiante falaremos, levariam certamente a um melhor resultado.

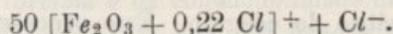
No que diz respeito ao método potenciométrico, o emprêgo das fórmulas de Nernst nunca pode conduzir a resultados exactos, pois essas fórmulas não são applicáveis quando a concentração iónica da solução é apreciável. Deve-se tomar em conta o coeficiente de actividade, o que até agora muitas vezes se despreza, ou se aplica usando valores um tanto arbitrários.

Os resultados até hoje obtidos podem apenas dar uma imagem grosseira da composição da partícula, pois, além do que dissemos, há a contar com erros experimentais importantes, que

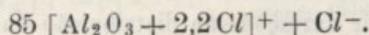
derivam em grande parte da acção dos electrodos sôbre a solução coloidal. O mesmo succede muitas vezes com as soluções perfeitas, mas nunca com tanta freqüência.

Vamos dar alguns resultados de cálculos feitos pelos processos citados.

Wintgen e Biltz⁽⁵⁾ calculam, a partir de determinações da composição da solução coloidal, composição do ultrafiltrado, conductibilidade da solução coloidal e conductibilidade do ultrafiltrado, a seguinte composição para a micela dum sol de hidróxido de ferro:



Pauli e Schmidt⁽⁶⁾ calculam, a partir de determinações da composição da solução coloidal e determinações potenciométricas de H^+ e Cl^- , para uma solução coloidal de $Al(OH)_3$, a seguinte composição da micela:



Os cálculos de Mc. Bain e dos seus colaboradores⁽⁷⁾ fundam-se em primeiro lugar na variação da conductibilidade equivalente das soluções de sais alcalinos de ácidos gordos com a concentração; a partir do ácido em C_4 nota-se que essa conductibilidade aumenta com a concentração, ao contrário do que succede com os ácidos mais baixos. Mc. Bain interpreta êste resultado supondo que as partículas teem uma mobilidade maior que os iões do ácido gordo, o que está de acôrdo com os cálculos, pois a carga das partículas por unidade de superfície pode ser maior que a mesma carga nos iões grandes de ácido gordo. Supõe que a conductibilidade da solução é apenas devida a estas partículas e ao ião do sal, potássio-ião nas experiências feitas, e supõe também que a mobilidade das partículas é igual à do potássio-ião. Uma medida de conductibilidade combinada com uma medida potenciométrica da concentração do potássio-ião dá imediatamente a concentração equivalente das partículas. Uma medida da elevação do ponto de ebulição dá a concentração da parte perfeitamente dissolvida, pois a acção da parte coloidal é desprezível; esta parte dissolvida é dada pela soma: potássio-ião, anião do ácido gordo e sal do ácido gordo não dissociado. Subtraindo o potássio-ião fica-se com a soma anião do ácido gordo e sal

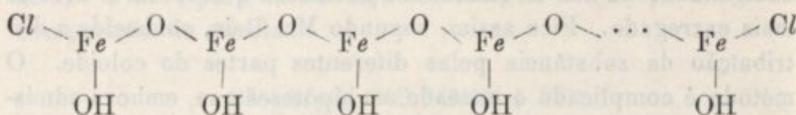
não dissociado, mas, como o anião de ácido gordo é igual ao potássio-ião menos concentração equivalente das partículas, fica-se conhecendo a concentração do anião e do sal não dissociado. A diferença entre a quantidade total de ácido gordo na solução e a soma anião mais sal não dissociado, dá-nos a quantidade de sal coloidal. Baseando-se em resultados obtidos com a ultrafiltração, Mc. Bain supõe que nos sabões o coloide, carregado fortemente, forma pequenas partículas resultantes duma aglomeração de aniões de ácido gordo, e que uma outra parte formada por partículas pouco carregadas é o resultado de aglomerações de moléculas de sal neutro com uma quantidade desprezível de anião. A ultrafiltração pode dizer como o coloide se distribui pelas duas partes, mas também, como conhecemos a concentração do anião de ácido gordo e a do potássio-ião, a lei da electro-neutralidade dá-nos a quantidade de aniões que forma o coloide mais carregado. Fica assim, segundo Mc. Bain, conhecida a distribuição da substância pelas diferentes partes do coloide. O método é complicado e baseado em hipóteses que, embora admissíveis, necessitam confirmação.

O problema da constituição da partícula não fica por nenhum destes processos completamente resolvido. Falta em primeiro lugar saber a quantidade de solvente associado com a partícula, mas este problema será tratado mais adiante, pois merece referência especial. Falta depois saber como estão ligados os elementos que as observações citadas mostram ser componentes da partícula; para isso não bastam essas observações. Por exemplo, nas partículas de soluções coloidais de metais, preparadas por pulverização eléctrica, há sempre uma certa percentagem de óxido, e para a determinar é preciso submeter a solução a uma redução, o que nem sempre é simples, pois o redutor pode actuar sobre outras partes da solução; também se pode coagular a solução e determinar a percentagem de óxido no coágulo. Na partícula do sole de hidróxido de ferro há cloro, e só podemos garantir que não é cloro livre, mas sim combinado.

A análise dos coágulos pelos raios X pode dar indicações sobre a natureza das partículas. Por exemplo, o coágulo obtido a partir das soluções de prata e ouro mostra nitidamente interferências que se podem atribuir a cristais submicroscópicos de prata e ouro, as soluções velhas de óxido de ferro dão coágulos que mostram as interferências da goetite⁽⁸⁾ e as soluções

preparadas a partir de cloreto férrico concentrado dão coágulos que mostram as interferências dum cloreto básico⁽⁹⁾. É, portanto, de crer que a partícula de ouro seja formada por cristais submicroscópicos de ouro tendo iões adsorvidos, e que o mesmo suceda com a de prata. Nas soluções velhas de hidróxido de ferro a partícula deve conter goetite, mas nas novas a partícula é formada por substância amorfa; não podemos contudo garantir que a solução velha só contém partículas cristalinas. A partícula pode ser um agregado de goetite e $Fe(OH)_3$ amorfo, ou haver umas partículas cristalinas e outras amorfas; sobre este ponto nada nos dizem os raios X.

O problema não pode ser resolvido com os conhecimentos actuais e Duclaux⁽¹⁰⁾ considera a partícula de óxido de ferro como formada por moléculas da seguinte natureza:



parcialmente dissociadas, ao passo que, geralmente, a consideramos como formada por um agregado de moléculas de hidróxido de ferro e de cloreto básico de ferro, unidas por forças semelhantes às de Van der Waals.

Staudinger⁽¹¹⁾ considera com uma prova da natureza molecular de algumas micelas o facto de o volume próprio das partículas, calculado a partir da viscosidade pela fórmula de Einstein, ser uma constante independente da temperatura, e, a partir desse número, calcula o peso molecular do coloide como se verá mais adiante. Svedberg, a-pesar-de nunca o dizer concretamente, parece considerar a homodispersidade dum sole como uma prova da estrutura molecular das partículas, e, de facto, o argumento parece-nos de peso.

Loeb⁽¹²⁾ e Pauli⁽¹³⁾ consideram as proteínas como molecularmente dispersas nos seus soles, e para isso baseiam-se no estudo electroquímico e osmótico desses soles e também nas reacções desses mesmos soles com os ácidos bases e sais. Na verdade, no comportamento electroquímico há analogias flagrantes com os electrólitos perfeitamente dissolvidos, e o facto de as combinações com os ácidos e bases se darem a maior parte das vezes segundo a lei das proporções definidas torna provável essa

hipótese, tanto mais que a maior parte dos soles de proteína estudados por Svedberg ⁽¹⁴⁾ se mostrou homodispersa. Contudo, a analogia entre as soluções coloidais e as soluções perfeitas de electrólitos não é completa, como o demonstra Mukherjee ⁽¹⁵⁾, mas nem por isso podemos excluir a hipótese duma dispersão molecular.

As análises que referimos permitem-nos apenas caracterizar as substâncias que existem em quantidade apreciável, mas há substâncias que, embora existindo em pequena quantidade, são essenciais para a estabilidade do sole. São estas muitas vezes as que formam os iões que carregam a partícula.

A carga da partícula pode ser proveniente da sua ionização como, por exemplo, nas proteínas, que são substâncias com carácter anfotérico, nos soles de hidróxidos metálicos, e, em geral, nos soles de electrólitos insolúveis no sentido clássico da palavra. Nos soles formados por substâncias simples temos que recorrer à adsorção, notando que isto não exclui a estrutura molecular, pois nada nos garante que a adsorção não seja um fenómeno químico. Muitas vezes é difícil caracterizar os iões adsorvidos, mas há casos em que a sua natureza está elucidada: no sole de enxôfre de Odén ⁽¹⁶⁾ caracteriza-se bem a presença de iões do ácido tiosulfúrico ou dos ácidos tiónicos, que provavelmente estão adsorvidos e originam a carga; nos soles de ouro ⁽¹⁷⁾ parece que se formam iões do ácido áurico ou então, na presença de substâncias que contenham iões capazes de formar com o ouro complexos negativos, como os halogéneos, formam-se os iões desse complexo, que são adsorvidos; o facto de a presença dessas substâncias favorecer a formação das soluções coloidais de ouro favorece muito a hipótese.

Interessante é a observação de Kruyt ⁽¹⁸⁾ que demonstra, em alguns casos, que não só o ião próprio da partícula pode ser adsorvido e carregar a partícula, mas que também o fazem os iões seus isomorfos; Kruyt diz mais que só os isomorfos o conseguem. Por exemplo, o iodeto de prata coloidal é carregado negativamente pelos cloretos e brometos, mas nunca por outros iões; Kruyt demonstra, por exemplo, que no caso dos fosfatos, em que aparentemente a partícula é carregada pelo fosfato-ião, se dá uma dupla decomposição com formação de iodeto, que depois vai carregar a partícula. A adsorção é, portanto, específica e só são adsorvidos aqueles iões que se adaptam bem ao edificio cristalino da partícula.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Duclaux. *J. Chimie Physique* 7-420-1909.
- 2) Pauli und Valkó. *Elektrochemie der Kolloide*.
- 3) por ex. Pauli und Fuchs *Koll. Beih.* 21-205-1925 Mukherjee. *Koll. Zeit.* 23-36-1933.
- 4) Onsager. *Phys. Zeit.* 27-368-1926; 28-277-1927.
- 5) Wintgen und Biltz. *Zit. Phys. Chem.* 107-403-1924.
- 6) Pauli und Schmidt. *Zeit. Phys. Chem.* 129-199-1927.
- 7) Mc. Bain. *Die Seifen*.
- 8) Boehm und Niclassen. *Zeit. an. Chem.* 132-1-1923. Boehm. 149-203-1925.
- 9) Boehm. *Loc. cit.*
- 10) Duclaux. *Les colloides*.
- 11) Staudinger. *Die hochmoleculare organische Verbindungen*.
- 12) Loeb. *Les proteines. Theories des propriétés colloïdales*.
- 13) Pauli und Valkó. *Loc. cit.*
- 14) Svedberg. *Koll. Zeit.* 67-2-1934.
- 15) Mukherjee. *Koll. Zeit.* 62-257-1833; 63-36-1933; 65-72-1933.
- 16) Odén. *Der Kolloide Schwefel*.
- 17) Eirich und Pauli. *Koll. Beih.* 30-113-1930.
- 18) Kruyt e colaboradores. *Zeit. Phys. Chem.* 139-53-1928 e seg.

III) Hidratação da partícula coloidal

A água ligada à partícula coloidal, ou água de hidratação, tem na solução um papel diferente da água livre, e nesta diferença se fundam os métodos para a sua determinação.

Schulz⁽¹⁾ funda o seu método em medidas de pressão osmótica, a que aplica a equação de Budde. Supõe que a partícula coloidal se comporta como um gele que incha em presença dum líquido, hipótese já usada com sucesso por Loeb⁽²⁾ para explicar a viscosidade das soluções de proteínas. Nestas condições a pressão osmótica é dada pela equação:

$$P [V - b] = \frac{RT}{M}$$

em que V é o volume correspondente, na solução, a um grama do coloide seco, b o volume próprio do número de partículas correspondente a um grama, e M o peso molecular do coloide. Esta equação implica a ausência de ionização, pois nesse caso teria-

mos de atender ao equilíbrio de Donnan. Como Schulz bem salienta, o seu método só se aplica a coloides com dissociação desprezível. Além disso, b não é constante, pois a quantidade de água absorvida por um gele depende da pressão de absorção. Esta pressão é igual à pressão osmótica visto que as partículas do sole estão em equilíbrio com a água quando se faz a medida.

Para determinar o valor de M , Schulz sabendo que

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \frac{PV}{RT} = \frac{1}{M}$$

faz uma extrapolação para esse valor de V , ou seja para a concentração 0; chega assim ao valor de M . Entrando com esse valor na equação da pressão osmótica para outros valores de V , determina b .

Schulz estudou a variação de b com a pressão osmótica e verificou que esta variação era bem representada pela equação de Freundlich e Posnjak ⁽³⁾:

$$P = Kb^{-\nu}$$

em que K e ν são constantes. Esta equação representa a variação do volume do gele em função da pressão de imbibição, e Schulz verificou que a podemos aplicar, com as mesmas constantes, ao volume próprio das partículas; para isso comparou a equação obtida para a imbibição da gelatina e da borracha com a mesma equação para o volume das partículas no sole. Portanto, uma vez conhecidos os valores de K e ν , podemos calcular directamente o valor de b sem necessidade de conhecermos o peso molecular.

Para calcular a partir de b a quantidade de água associada, é preciso conhecer o volume da partícula do coloide menos o da água de hidratação, e para isso precisamos de conhecer a forma da partícula e as suas dimensões.

O trabalho de Schulz foi criticado por Wo. Ostwald ⁽⁴⁾, mas as suas objecções não nos parecem concludentes. A crítica deve ser dirigida ao mecanismo da hidratação, porque nos casos em que se verificam as conclusões de Schulz dificilmente podemos supor que a partícula corresponde a uma molécula, pois nesse caso

deveríamos considerar toda a água do gele como combinada, o que se não verifica.

Polanyi⁽⁵⁾ realizou experiências no sentido de determinar aquilo a que chamou «espaço não solvente dum coloide», e para isso estudou a influência dos coloides na solubilidade de não electrólitos; essa influência foi atribuída ao facto de alguma água estar associada com a partícula coloidal, e, portanto, por um cálculo simples, determinava essa água. Weber⁽⁶⁾ seguiu um processo semelhante.

Gortner e Newton⁽⁷⁾ seguiram um método crioscópico: determinaram o ponto de congelação da solução coloidal, juntaram uma certa quantidade de açúcar, e determinaram novamente o ponto de congelação. Conhecendo a água total da solução coloidal, calculando o abaixamento que o açúcar deveria produzir nessa água e conhecendo o abaixamento real, a água de hidratação é dada pela fórmula:

$$A = \frac{[\Delta_o - \Delta] - \Delta_c}{\Delta_o - \Delta}$$

A = água de hidratação.
 Δ_o = abaixamento de ponto de fusão provocado pelo coloide e açúcar.
 Δ = abaixamento provocado pelo coloide.
 Δ_c = abaixamento correspondente ao açúcar dissolvido na água total da solução coloidal.

Para calcularmos a água associada com um grama do coloide basta dividirmos A pelo peso do coloide seco que existia na solução.

Briggs⁽⁸⁾, numa série de determinações feitas pelo processo de Gortner, melhorou os cálculos atendendo, como é natural, à actividade da água em contacto com o coloide, e verificou que a água de hidratação variava com a actividade. Portanto, falar pura e simplesmente em água de hidratação não é lógico; devemos falar da água de hidratação a uma certa actividade (notemos que o mesmo se conclui dos trabalhos de Schulz). Briggs utilizou também medidas de pressão de vapor, processo já usado por Hill⁽⁹⁾. A partir destas medidas e das leis de Raoult, um cálculo semelhante ao de Gortner dá-nos a água de hidratação. Os resultados obtidos pelos dois processos foram concordantes.

Rubner⁽¹⁰⁾ e depois Thoenes⁽¹¹⁾ e Robinson⁽¹²⁾ arrefeciam as soluções coloidais a 20° e depois, medindo o calor de liquefacção da mistura assim obtida, calculavam a água que tinha solidificado; consideravam a parte não solidificada como combinada

com o coloide. Este método, como Briggs salienta, não pode dar bons resultados, pois a todo e qualquer sal que forme uma outética abaixo de 20° atribuiríamos água de hidratação, mesmo que esse sal cristalizasse anidro. Para soluções coloidais que coagulem acima desta temperatura, pode o método dar bons resultados, mas é preciso entrarmos com a actividade da água.

Dumanski (43) calcula a água de hidratação juntando a um peso conhecido do coloide um peso conhecido duma solução de açúcar, separando por ultrafiltração o líquido, intermicelar e medindo a concentração do açúcar nesse líquido, refractometricamente ou polarimetricamente. Supondo que o coloide contém a % de água, que a solução de açúcar contém b % de açúcar, que ao peso A do coloide juntamos o peso B da solução de açúcar, que o ultrafiltrado mostra uma concentração b' de açúcar, a água combinada é dada pela fórmula:

$$x = \frac{aA}{100} + B \frac{b' - b}{b'} - \frac{Bb}{100}$$

Marinesco (44) funda-se nos trabalhos de Debye (45) sobre a polarização dieléctrica. Como se sabe, esta polarização é devida em parte à deformação do edificio electrónico pelo campo eléctrico, e em parte devida à orientação dos dipolos que possivelmente existam no dieléctrico. Marinesco supõe que a água de hidratação não pode ser orientada pelo campo, e daí deduz as suas fórmulas. Seja M_1 o peso molecular da água, M_3 o peso molecular do coloide, C_1 a fracção molar da água livre, C_2 a fracção molar da água de hidratação, C_3 a fracção molar do coloide, Π_1 a polaridade molar da água livre (dipolos orientáveis), Π_2 a polaridade molar da água de hidratação (dipolos não orientáveis), Π_3 a polaridade molar do coloide, ϵ a constante dieléctrica da solução e d a sua densidade. As polaridades

molares atrás referidas são dadas pela fórmula: $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \Pi$

e que ϵ é a constante dieléctrica. No caso de a molécula do coloide ser homopolar temos:

$$\begin{aligned} \Pi_{\text{solução}} &= \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \left(M_1(C_1 + C_2) + M_3 C_3 \right) \frac{1}{d} = \\ &= \Pi_1 C_1 + \Pi_2 C_2 + \Pi_3 C_3 \end{aligned}$$

e desta equação, como tôdas as outras grandezas são conhecidas, tiramos C_2 , que nos dá a água de hidratação. A constante dielétrica da água de hidratação é suposta igual à do gelo, pois neste os dipolos também não são orientáveis. O valor de ϵ para o coloide corresponde a êsse valor para a substância seca.

Se a molécula do coloide é polar, a fórmula é mais complicada, pois temos de contar com o seu momento permanente e com a temperatura. Temos:

$$\Pi_{\text{solução}} = \Pi_1 C_1 + \Pi_2 C_2 + C_3 \left[\frac{4}{3} \pi N \left(\alpha + \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{kT} \right) \right]$$

em que N é o número de Avogadro, α a deformabilidade de Lorenz-Lorentz, μ o momento permanente da molécula, k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta. Como não conhecemos o momento permanente da molécula, esta fórmula não pode dar imediatamente o valor da água de hidratação. Se variarmos o comprimento de onda da radiação com que se determina a constante dielétrica, podemos atingir uma região em que os dipolos do coloide, mais lentos, não se orientam e em que os dipolos do líquido sofrem orientação; neste caso a fórmula é a deduzida na ausência de polarização do coloide. Caso contrário, temos de determinar μ , mas é mais simples estudar a variação da constante dielétrica com o comprimento de onda, e, desde que conheçamos o comprimento da onda acima do qual a constante dielétrica não sobe mais, podemos determinar o período de relaxação da rotação da molécula. Êste período é deduzido a partir da frequência da radiação usada, ou das equações do movimento Browniano e da equação de Stokes para os movimentos em meios viscosos. Temos:

$$t_A = \frac{4 \pi \eta_0 \rho^3}{kT} \quad \begin{array}{l} t_A = \text{tempo de relaxação} \\ \eta_0 = \text{viscosidade da solução} \\ \rho = \text{raio da molécula ou partícula} \\ C = \text{velocidade da luz} \\ \lambda_A = \text{comprimento de onda das radiações} \end{array}$$

$$t_A = \frac{\lambda_A}{C}$$

Como o volume da molécula, suposta esférica, é:

$$V = \frac{4}{3} \pi \rho^3,$$

e o volume da molécula-grama é

$$V_M = \frac{4}{3} \pi r^3 N \quad N = \text{número de Avogadro}$$

temos :

$$V_M = \frac{1}{3} \frac{\lambda_A}{C} \frac{RT}{\eta_0}$$

Desde que conheçamos o peso molecular da partícula sem água de hidratação, podemos determinar o volume da água de hidratação e podemos fazer os mesmos reparos que fizemos a propósito dos resultados de Schulz; neste caso temos de supor a forma esférica.

A determinação da água de hidratação pode ainda fazer-se a partir de medidas de viscosidade. Einstein deduziu para partículas esféricas, quando não haja ionização e quando as partículas são rígidas, a seguinte equação :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 v)$$

η = viscosidade da solução
 η_0 = " do solvente
 v = volume total das partículas num c. c. de solução

Conhecendo o valor de v para uma partícula esférica, e atribuindo à substância que juntamente com a água forma a partícula uma densidade igual à que tem no estado seco, podemos calcular facilmente o volume da água de hidratação.

A equação de Einstein (¹⁶), deduzida nas condições acima referidas, tem sido usada sem atender a essas condições, e portanto os resultados obtidos nem sempre são de confiança. A equação de Kuhn (¹⁷) ou a de Eisenschitz (¹⁸) atendem ao desvio da esfericidade e a de Smoluchowski (¹⁹) à carga da partícula. Estas equações tem respectivamente a forma :

Kuhn

$$\eta = \eta_0 \left[1 + 2,5 v + \frac{v}{16} \left(\frac{l}{s} \right)^2 \right]$$

l = comprimento da vareta
 s = secção da vareta

Eisenschitz

$$\eta = \eta_0 \left[1 + v \frac{1,15}{\pi} \frac{\frac{l}{s}}{\log 2 \frac{l}{s}} \right]$$

Smoluchowski

$$\eta = \eta_0 \left[1 + 2,5 v \left(1 + \frac{1}{\lambda \eta r^2} \left(\frac{D \zeta^2}{2 \pi} \right) \right) \right]$$

λ = conductibilidade da solução
 D = constante dielétrica
 ζ = potencial electrocinético

Se, nas condições em que as fórmulas foram deduzidas, podemos determinar as grandezas diferentes do volume, estas podem ser usadas para a determinação do volume da água de hidratação. As fórmulas de Kuhn e Eisenschitz prestam-se mais à medida de desvios de esfericidade.

Dos métodos usados para a determinação do raio das partículas, há uns que entram com o raio da partícula sem a água de hidratação (supondo que a água de hidratação tem uma densidade igual à da água livre) e outros que determinam o raio verdadeiro da partícula; combinando uns com os outros podemos fazer uma ideia do raio da camada de hidratação. Svedberg ⁽²⁰⁾ pretende fazer medidas desta natureza combinando medidas ultramicroscópicas do raio de partículas, que como veremos dão o raio sem a camada de hidratação, com os resultados obtidos com a ultracentrífuga. Os raios são calculados neste caso a partir da fórmula:

$$\frac{4}{3} \pi r_a^3 (\rho_s - \rho_a) \omega^2 x = 6 \pi \eta r_a \frac{dx}{dt},$$

t = tempo
 r_a = raio aparente da partícula
 ρ_s = densidade da solução
 ρ_a = densidade do líquido intermicelar
 ω = velocidade angular da ultracentrífuga
 x = distância do centro de rotação ao menisco de separação solução-líquido intermicelar

mas a fórmula exacta é:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_s - \rho_a) \omega^2 x = 6 \pi \eta R \frac{dx}{dt}$$

r = raio da partícula sem água de hidratação
 R = raio verdadeiro

e portanto:

$$R = \frac{r^3}{r_a^2}$$

Conhecido r podemos calcular R .

Svedberg combina também o resultado de medidas de difusão com o resultado obtido com a ultra centrifugadora; supõe que esta dá o raio sem a camada de hidratação, o que é aproximadamente verdade no caso de a densidade da água de hidratação não diferir notavelmente da densidade da água livre; as medidas de coeficiente de difusão dão o raio verdadeiro.

Os métodos que acabamos de referir podem, desde que sejam judiciosamente usados, dar-nos indicações sobre a quantidade de água de hidratação. É preciso que, ao empregarmos uma fórmula, não nos esqueçamos de verificar as condições em que foi deduzida, e de ver se o sistema em estudo satisfaz a essas condições; isto tem sido muito desprezado nos estudos sobre coloides, e tem levado ao cálculo de números que não oferecem nenhuma confiança.

Nenhum dos métodos nos dá indicações sobre o estado da água de hidratação. Pode ser água combinada, pode ser água adsorvida (notando que as causas da adsorção são hoje desconhecidas e é possível que aquilo a que se chama adsorção nem sempre tenha a mesma causa), pode ser considerada como uma camada de água no estado sólido; a diferença entre a água livre e a água de hidratação pode apenas ser devida à orientação, dos dipolos da água, no campo provocado pela partícula carregada. Notemos que os diferentes estados que citamos não são necessariamente diferentes, pois a adsorção pode atribuir-se apenas à orientação dos dipolos, mas podem também intervir forças de afinidade química e outras⁽²¹⁾. Este aspecto do problema está completamente obscuro. Uma tentativa para explicar a adsorção e a hidratação, entrando apenas com acções electrostáticas, é citada por Gyemant⁽²²⁾, mas faltam dados numéricos.

Sobre a retenção mecânica da água veja-se Haller⁽²³⁾. Este autor supõe que as partículas ou moléculas formam edifícios fechados que retêm a água.

Os métodos referidos estão longe de dar resultados concordantes. Por exemplo, para a gelatina, Marinesco avalia a água combinada em 0,013 grs. por gr. de gelatina, ao passo que a partir das fórmulas de Einstein e Schulz se chega a 25 grs. Para a goma arábica, Marinesco calcula 0,028 grs. e Briggs, pelo método de Gortner, chega a 1 gr.

Como todos os métodos teem fundamentos, pelo menos em

parte, seguros, a conclusão a tirar é que a água de hidratação não está toda nas mesmas condições; Schulz, comparando a partícula a uma pequena porção de gele, e aplicando a este gele a fórmula de Freundlich e Posnjak, faz implicitamente aquela hipótese, pois nos geles a água não está toda nas mesmas condições, como foi demonstrado por Katz⁽²⁴⁾, Foot e Saxton⁽²⁵⁾, Gortner⁽²⁶⁾, e outros. Supondo que a partícula é um gele, explicam-se bem os valores excessivamente baixos de Marinesco, pois a água contida nos capilares do gele não deve estar orientada, mas simplesmente está orientada a que está adsorvida ou combinada.

Os outros métodos, como vimos, não dão resultados tão afastados como os de Marinesco; não nos devemos admirar, porque o estado da água retirada do líquido intermicelar interessa menos. Em todo o caso, quando temos de lançar mão dum não-electrólito, todos os métodos supõem que esse não-electrólito só se dissolve na água livre; que a água combinada ou adsorvida não dissolva, compreende-se, mas o resultado é menos evidente para a água dos capilares; a concentração da substância nestes capilares deve, contudo, ser diferente da concentração na água livre.

Determinações de hidratação feitas pelos diferentes processos, e a comparação dos resultados obtidos, devem, a nosso ver, esclarecer bastante o nosso conceito sobre a partícula coloidal. Infelizmente as medidas são poucas, e as medidas comparáveis ainda muito menos.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Schulz. *Zeit. Phys. Chem. A*, 148-237-1931. *A*, 160-407-132. *A*, 161-441-1932.
- 2) Loeb. *Théories des propriétés colloïdales*.
- 3) Freundlich e Posnjak. *Kole. Beih.* 3-442-1912.
- 4) Ostwald. *Zeit. Phys. Chem. A*, 159-375-1931.
- 5) Polanyi. *Biochem. Zeit.* 104-237-1920.
- 6) Weber. *Biochem. Zeit.* 189-407-1927.
- 7) Gortner e Newton. *Bot. Gaz.* 74-442-1922.
- 8) Briggs. *Journ. Phys. Chem.* 36-367-1932.
- 9) Hill. *Proc. Roy. Soc. A*, 106-477-1930.
- 10) Rubner. *Abh. preuss. Ak. Wiss.* 1-1-1932.
- 11) Thoenes. *Biochem. Zeit.* 157-174-1925.
- 12) Robinson. *Journ. Phys. Chem.* 5-199-1933.

- 13) Dumanski. Koll. Zeit. 65-178-1933.
- 14) Marinesco. Journ. Chim. Phys. 28-53-1931
- 15) Debye. Polare Molekeln.
- 16) Einstein. Ann. Phys. 19-289-1906; 34-591-1911; Koll. Zeit. 27-137-1920.
- 17) Kuhn. Zeit. Phys. Chem. A, 161-1-1932; A, 163-133-1933.
- 18) Eisenschitz. Zeit. Phys. Chem. A, 158-78-1931; A, 163-133-1933.
- 19) Smoluchowski. Koll. Zeit. 18-194-1916.
- 20) Svedberg. Kolloidchemie.
- 21) Veja-se Kolloidchemisches Taschenbuch. Publicado por A. Kuhn.
- 22) Gyemant. Grundzüge der Kolloidphysik.
- 23) Haller. Koll. Zeit. 56-257-1931.
- 24) Katz. Koll. Beih. 9-86-1917.
- 25) Foot and Saxton. Journ. Amer. Chem. Sol. 38-586-1916.
- 26) Gortner. Journ. Phys. Chem. 35-387-1932.

IV) Forma das partículas coloidais

Um simples exame dum sole, à vista desarmada, pode dar indicações sobre a forma da partícula dêsse sole: é bem conhecida a formação de estrias por agitação de algumas soluções coloidais; essa formação é devida à existência de partículas não esféricas e que emitem quantidades de luz variáveis com a orientação da partícula; a agitação turbulenta faz com que a orientação varie de região para região, e daí o efeito observado.

A luz emitida por uma partícula tem, caso se trate de luz polarizada, um máximo de intensidade quando o vector eléctrico coincide com o eixo maior da partícula, e um mínimo quando êsse vector coincide com o eixo menor. Quando a luz incidente não é polarizada, a intensidade, quando a direcção do raio incidente coincide com o eixo maior da partícula, é máxima na mesma direcção; quando o raio incidente é perpendicular ao eixo maior da partícula, a intensidade da luz emitida é máxima no plano perpendicular a êsse eixo (1). Além disso, uma partícula não esférica orienta-se num líquido em movimento segundo as linhas ou planos de igual velocidade. Estes factos são a base do método de Freundlich e Diesselhorst (2) para o estudo da forma da partícula.

Freundlich e Diesselhorst fazem passar a solução coloidal através dum recipiente com a forma dum paralelepípedo rectangular e disposto de maneira que permita a observação microscópica segundo o sentido da corrente, perpendicularmente à face maior e perpendi-

cularmente à face menor; iluminam o paralelepípedo com luz polarizada em diferentes planos e observam segundo as diferentes direcções. Para cada iluminação e para cada direcção de observação, vêem-se a luz de Tyndall, da solução em repouso, é mais ou menos intensa do que a mesma luz depois de começar a corrente.

As partículas, com forma de vareta, ou disco, teem, quando a solução está em repouso, a distribuição estatística; quando provocamos a corrente há orientação paralelamente ao sentido da corrente, no caso das varetas, e paralelamente à face maior do recipiente, no caso dos discos. Devemos, procedendo como Freundlich, esperar os seguintes resultados:

Direcção do raio iluminante	Direcção do vector eléctrico	Direcção da obser- vação	Intensidade da luz	
			Varetas	Discos
Direc. da cor- rente	Perp. à face menor	Perp. à face maior	menos intensa	mais intensa
Direc. da cor- rente	Perp. à face maior	Perp. à face menor	menos intensa	menos intensa
Perp. à face maior	Sentido da corrente	Perp. à face menor	mais intensa	mais intensa
Perp. à face maior	Perp. à face menor	Sentido da corrente	menos intensa	mais intensa
Perp. à face menor	Perp. à face maior	Sentido da corrente	menos intensa	menos intensa
Perp. à face menor	Sentido da corrente	Perp. à face maior	mais intensa	mais intensa

Como no caso de partículas esféricas a corrente não deve modificar a intensidade da luz de Tyndall, temos um método para diferenciar as três espécies de partículas. Este método foi aplicado pelos seus inventores para determinar a forma das partículas do sole de hidróxido de ferro, que, quando velho, se mostra formado por discos.

O estudo da polarização da luz de Tyndall pode também fornecer-nos uma base para a determinação da forma da partícula. Segundo Rayleigh, a luz de Tyndall, quando observada num plano perpendicular ao raio incidente, deve estar completamente polarizada. A teoria de Rayleigh applica-se, como já foi dito, a partículas de muito pequenas

dimensões e formadas por substâncias não condutoras e incolores; para outros casos temos de recorrer às ampliações de Mie ⁽³⁾ e Gans ⁽⁴⁾.

Segundo Gans ⁽⁵⁾, a relação entre a intensidade da luz não polarizada e a intensidade da luz polarizada, Θ , é, para partículas não esféricas e não condutoras, e luz incidente polarizada, dada pela relação

$$2 K g = \frac{\Theta - \Theta_0}{1 + \frac{10}{3} \Theta}$$

g = concentração da solução
 K = constante dependente de forma
 Θ_0 = despolarização para diluição infinita
 Θ = despolarização para a concentração g

Para partículas esféricas, nas mesmas condições, a despolarização é dada pela relação:

$$\Theta = \frac{Rg}{1 - \frac{10}{3} Rg}$$

Como se vê, para diluições infinitas, a luz de Tyndall está completamente polarizada.

Para partículas condutoras e coradas, as teorias de Mie e Gans não mostram diferenças essenciais com o que já dissemos. Estudos experimentais sobre a despolarização foram feitos recentemente por B. Lange ⁽⁶⁾ e confirmam as teorias expostas.

A birrefringência sob a acção do campo eléctrico e do campo magnético, levam a considerar as partículas do sole como não esféricas, pois são uma consequência da orientação das partículas. Quer se trate duma birrefringência eléctrica ou magnética, podemos considerá-la como birrefringência de varetas ou discos, ou como o resultado da orientação de partículas com uma birrefringência própria. Este ponto não está ainda bem elucidado.

A birrefringência eléctrica foi estudada, entre outros, por Bjørnstahl ⁽⁷⁾, Chaudier ⁽⁸⁾, Procopiu ⁽⁹⁾, Marshall ⁽¹⁰⁾. A birrefringência magnética por Cotton e Mouton ⁽¹¹⁾, Majorana ⁽¹²⁾, Procopiu ⁽¹³⁾, Bjørnstahl ⁽¹⁴⁾, Freundlich e Diesselhorst ⁽¹⁵⁾, Heller e Zocher ⁽¹⁶⁾.

A birrefringência que se nota quando uma solução coloidal se move em relação às paredes do recipiente que a contém deve também ser atribuída a uma forma não esférica da partícula. A teoria deste fenómeno foi estudada por Freundlich ⁽¹⁷⁾ e depois, por um processo mais lógico, por Kuhn ⁽¹⁸⁾.

Quando um líquido se move em relação às paredes do vaso que

o contém, a sua velocidade varia de ponto para ponto e Kuhn estuda a acção do líquido sobre a partícula. Se as partículas são esféricas, a acção é desprezível, porém, para partículas não esféricas, as diferenças de velocidade provocam um movimento de rotação da partícula, mas a velocidade angular é tal que as partículas não se distribuem uniformemente por todas as orientações; há orientações privilegiadas e, caso as partículas tenham a forma de varetas com secção desprezível, desaparece a rotação e orientam-se segundo as linhas de igual velocidade. Entrando então com o movimento Browniano, que tende a destruir as orientações, Kuhn chega à conclusão de que varetas se dispõem de maneira que, aparentemente, estão orientadas a 45° com as linhas de igual velocidade no caso de as diferenças de velocidade serem pequenas, mas que no caso de as diferenças serem grandes a orientação se dá no sentido dessas linhas. Na teoria de Kuhn não é necessário que as partículas tenham uma birrefringência própria, pois, como as partículas não se orientam segundo as linhas de igual velocidade, elas estão sujeitas a compressões ou trações, e aparece então uma birrefringência mecânica. Kuhn deduz, para o caso de pequenas velocidades, duma birrefringência própria e de se tratar de varetas, a seguinte fórmula:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = N (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\pi}{64} \left(\frac{q \eta s^3}{R T} \right)$$

$\gamma_1 - \gamma_2$ = birrefringência da solução
 N = número de partículas por unidade de volume
 $\alpha_1 - \alpha_2$ = birrefringência correspondente a uma partícula
 q = queda da velocidade por unidade de comprimento
 η = viscosidade
 s = comprimento da vareta
 N = número de Avogadro

O volume ocupado pelas partículas é dado pela relação:

$$V = N \frac{\pi d^2}{4} s \quad d = \text{diâmetro de partícula}$$

e temos:

$$n_\alpha - n_\gamma = N (\alpha_1 - \alpha_2) \quad n_\alpha - n_\gamma = \text{birrefringência da substância sólida}$$

Se conhecermos a birrefringência da substância podemos calcular s . Note-se que $N (\alpha_1 - \alpha_2)$ é a birrefringência da solução quando as partículas estão todas orientadas pela corrente, o que só se dá

para correntes muito fortes; como é difícil atingir este fim, Kuhn indica outros métodos para fazer o cálculo, e estamos assim independentes da birrefringência própria. Esta, pelo contrário, pode ser calculada a partir da birrefringência do sole. Foi exactamente por ter achado valores excessivamente baixos que Kuhn recorreu à birrefringência mecânica, e então a fórmula, para as varetas, é:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = V \frac{s^2}{d^2} \frac{nq}{8} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \quad \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \text{birrefringência provocada por uma tracção de 1 dine por cm}^2$$

A teoria de Kuhn explica perfeitamente o fenómeno observado por Freundlich nos soles de pentóxido de vanádio: estes soles, quando introduzidos num vaso cilíndrico, e sujeitos a uma rotação em volta dum eixo paralelo ao eixo do cilindro, mostram, quando observados entre nicóis cruzados, a cruz característica dos cristais birrefringentes; esta cruz deveria, caso as partículas se dispuzessem nas linhas de igual velocidade, estar contidas no plano de polarização dos nicóis, mas observa-se que faz o ângulo de 45° com essa posição, para velocidades de rotação pequenas.

Trabalhos experimentais sobre birrefringência de corrente foram realizados, entre outros, por Freundlich e seus colaboradores (19) e recentemente por Signer (20).

Já tivemos ocasião de falar na fórmula deduzida por Einstein para a viscosidade das soluções coloidais. Como se sabe, essa fórmula é incapaz de representar o comportamento de muitos soles, e tem sido feitos numerosos esforços para a pôr de acôrdo com os factos, supondo que o volume próprio das partículas não é o volume correspondente à mesma quantidade de substância no estado puro, mas que, devido a movimentos das partículas, ou à solvatação dessas partículas, o volume realmente ocupado é maior. Staudinger (21) supõe que a partícula se comporta como um cilindro achatado de diâmetro igual ao comprimento da partícula, que considera como uma vareta. Fikentscher e Mark (22), Loeb (23) e outros supõem que a partícula se hidrata, e que o volume é, portanto, maior. Os autores citados empregam sempre a fórmula de Einstein, mas, como já tivemos ocasião de dizer, essa fórmula só se aplica a partículas esféricas e rígidas, e, portanto, o emprêgo não é lícito.

Qualquer das teorias citadas não explica de maneira nenhuma os afastamentos da lei de Poiseuille, e várias teorias tem sido propostas para esta explicação; geralmente atribuem-se à elasticidade

e à existência de tempos de relaxe. Sem negar que estes efeitos possam existir e, portanto, que a solvatação e a elasticidade possam explicar a insuficiência da fórmula de Einstein e o afastamento da lei de Poiseuille, Eisenschitz⁽²⁴⁾ e depois Kuhn⁽²⁵⁾ mostram que, atendendo unicamente à forma da partícula e ao movimento Browniano, êsses factos se explicam, pelo menos qualitativamente.

Kuhn parte das hipóteses citadas a propósito da birrefringência de corrente e calcula a viscosidade a partir do calor desenvolvido pela rotação das partículas. Para pequenas velocidades e para varetas chega à fórmula :

$$\eta = \eta_0 \left[1 + 2,5 v + \frac{v}{16} \left(\frac{s}{d} \right)^2 \right]$$

η = viscosidade de solução
 η_0 = viscosidade do líquido intermicelar
 v = volume das partículas
 d = diâmetro das mesmas
 s = comprimento das mesmas

Para grandes velocidades a fórmula é complicada, mas chegamos à conclusão de que a viscosidade deve diminuir com a velocidade, pois o binário que actua sobre a partícula diminui à medida que a direcção da partícula se aproxima duma linha de igual velocidade.

Kuhn deduz, para partículas com estrutura semelhante à de duas varetas iguais, com centro de gravidade comum e formando um ângulo recto, a seguinte fórmula :

$$\eta = \eta_0 \left[1 + 2,5 v + \frac{v}{8} \left(\frac{s}{d} \right)^2 \right]$$

Como se vê, esta pouco difere da anterior, e, como as fórmulas não são muito exactas, será difícil só com a viscosidade distinguir as duas espécies de partículas. Kuhn mostra, além disso, que, se o líquido ficar em parte prêso entre as partículas cruzadas, não será fácil demonstrá-lo. Porisso o referido autor aconselha mais o seu método baseado na birrefringência de corrente.

Eisenchitz deduz, a partir das equações da hidrodinâmica, para elipsoides, no caso de ser preponderante a orientação pela corrente, a seguinte fórmula :

$$\eta = \eta_0 \left(1 + v \frac{1,15}{\pi} \frac{\frac{s}{d}}{\ln 2 \frac{s}{d}} \right)$$

e para o caso de ser preponderante a influência do movimento Browniano, a seguinte

$$\eta = \eta_0 \left[1 + v \left(\frac{\left(\frac{s}{d}\right)^2}{15 \left(\log 2 \frac{s}{d} - \frac{3}{2}\right)} \right) \right]$$

A primeira fórmula será válida para grandes velocidades e a segunda para pequenas.

Tanto Kuhn como Eisenschitz prevêm que a viscosidade, quando a partícula não é esférica, deve diminuir com o aumento do gradiente de velocidade de que nos servimos para a medida, isto é, com a pressão exercida sobre o líquido caso se trate dum viscosímetro de Ostwald, ou com a velocidade de rotação do cilindro caso se trate dum viscosímetro de Couette. Ambas as fórmulas se aplicam na ausência de elasticidade, e, portanto, nem sempre é preciso supôr a existência de estruturas, como se tem geralmente usado e abusado.

A vasta literatura sobre êste assunto e os métodos de determinação da viscosidade acham-se descritos no magnífico livro de Freundlich *Kapillarchemie* de que fizemos largo uso na preparação d'êste trabalho.

Quando estudarmos os métodos para a determinação do tamanho das partículas, veremos que alguns dêstes métodos supõem a validade da lei de Stokes sobre o movimento em líquidos viscosos, e outros são independentes dessa lei. Comparando os resultados, não devem ser concordantes para soles de partícula não esférica, pois a lei de Stokes só é válida para partículas esféricas. A título de exemplo citaremos o método preconizado por Svedberg (26).

Como veremos mais adiante, Svedberg deduz, a partir do equilíbrio de sedimentação, a seguinte fórmula que dá o pêso molecular:

$$M = \frac{2 RT \log \frac{c_1}{c_2}}{(1 - V \rho) \omega^2 (x_1^2 - x_2^2)}$$

c_1 = concentração à distância x_1 do eixo de rotação

c_2 = concentração à distância x_2 do eixo de rotação

V = volume de 1 gr. da substância que forma a partícula, sêca

ρ = densidade da solução

ω = velocidade de rotação da centrífuga

A partir da velocidade de sedimentação deduz :

$$M = \frac{RTs}{(1 - V\rho) D} \quad \begin{array}{l} D = \text{coeficiente de difusão} \\ s = \text{constante de sedimentação de Svedberg} \end{array}$$

Ora, a fórmula correspondente ao equilíbrio de sedimentação é independente da lei de Stokes, o que não sucede com a segunda, e, portanto, os valores não devem concordar.

A observação ultramicroscópica da solução pode também dar indicações sobre a forma da partícula, pois, a-pesar-da imagem ultramicroscópica não corresponder à forma da partícula, quando o desvio da esfericidade é muito grande pode-se notar. Conclusão certa pode-se tirar quando se observam cintilações, pois já vimos que isso só é possível para partículas não esféricas a que corresponde uma emissão que varia com a orientação. Para este fim é particularmente recomendável o ultramicroscópio de Zsigmondy⁽²⁷⁾, ou então um ultramicroscópio vulgar com um diafragma de azimute de Szegvari⁽²⁸⁾, pois a iluminação é feita num só azimute. Com um condensador vulgar, a cintilação só pode ser causada por rotações nos planos verticais, ao passo que com os meios citados também rotações no plano horizontal as provocam.

Cita a literatura ainda outros métodos para a determinação da forma da partícula, mas são de aplicação muito restrita. Está nestas condições, por exemplo, o método aplicado por Gans⁽²⁹⁾ para explicar a cor das soluções de ouro obtidas por Steubing⁽³⁰⁾ pela redução do cloreto de ouro pela hidrazina.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Siedentopf. Zeit. fur wiss. Mikroskopie 29-1-1912.
- 2) Diesselhorst und Freundlich. Phys. Zeit. 17-117-1916.
- 3) Mie. Ann. Phys. 11-489-1912.
- 4) Gans. Ann. Phys. 37-881-1912.
- 5) Gans. Ann. Phys. 62-331-1920.
- 6) Lange. Zeit. Phys. Chem. 132-1-1928.
- 7) Bjoernstahl. Dissertation. Upsala. 1924.
- 8) Chaudier. Ann. Chim. Ph. 18-67-1908.
- 9) Procopiu. Ann. Chim. Ph. (9) 1-213-1924.
- 10) Marshall. Trans. Far. Soc. 26-173-1930.

- 11) Cotton et Mouton. Ann. Chim. Ph. (8) 11-330-1903.
- 12) Majorana. Atti. Linc. 11-I-374, 463, 531-1902; 11-II-90, 139-1902.
- 13) Procopiu. Loc. cit.
- 14) Bjoernstahl. Loc. cit.
- 15) Diesselhorst u. Freundlich. Loc. cit.
- 16) Heller e Zoher. Koll. Beih. 39-1-1933, Zeit. Phys. Chem. 164-55-1933, 166-365-1933.
- 17) Freundlich. Kapillarchemie.
- 18) Kuhn. Zeit. Phys. Chem. A 161-1-1932; A 161-427-1932.
- 19) Diesselhorst, Freundlich und Leonhardt. Elster-Geitel Festschrift. 1915.
- 20) Signer. Zeit. Phys. Chem. A 150-257-1930.
- 21) Staudinger. Die hochmolekularen organischen Verbindungen.
- 22) Fikentscher und Mark. Koll. Zeit. 49-135-1929.
- 23) Loeb. Theories des propriétés colloïdales.
- 24) Eisenchitz. Zeit. Phys. Chem. A 158-78-1931; A 163-133-1933.
- 25) Kuhn. Loc. cit.
- 26) Svedberg. Koll. Zeit. 67-2-1934.
- 27) Zsigmondy. Ann. Phys. 10-1-1903; Koll. Zeit. 14-281-1914.
- 28) Szegvari. Phys. Zeit. 24-91-1923; Zeit. Phys. 1-348-1924; Koll. Zeit. 14-281-1924.
- 29) Gans. Loc. cit.
- 30) Steuling. Ann. Phys. (4) 26-329-1908.

V) Dimensões e pêso da partícula coloidal

Medidas por contagem directa

Zsigmondy (1) elaborou um método ultramicroscópico que nos permite fazer uma ideia das dimensões da partícula. O princípio do método consiste em contar o número de partículas num certo volume e depois, por análise, determinar a quantidade de substância dissolvida por unidade de volume; dividindo o pêso por unidade de volume pelo número de partículas no mesmo volume temos o pêso da partícula, e, desde que saibamos a densidade da partícula e a sua forma, ficamos sabendo as dimensões. É claro que o método só pode ser aplicado a soles homodispersos com partículas bem visíveis e, além disso, é preciso saber a composição da partícula e a do líquido intermicelar. Temos também de saber limitar na solução um determinado volume, para nêsse volume fazer a contagem.

O ultramicroscópio de Zsigmondy com a sua fenda regulável permite limitar óticamente na solução um volume conhecido, e só nêsse se pode fazer a contagem. A câmara de quartzo de Sieden-

topf⁽²⁾, com uma profundidade fixa, também se presta para esse fim, assim como tôdas as câmaras construídas segundo o mesmo princípio. A contagem não é simples, devido ao movimento Browniano das partículas, e só observadores experimentados conseguem bons resultados. É preciso empregar soles diluídos para não se sobrepor as imagens.

Zsigmondy⁽³⁾ elaborou ainda um método para determinar o tamanho das partículas invisíveis com o ultramicroscópio. É o chamado método dos germens. O método foi aplicado por Zsigmondy às soluções de ouro preparadas por redução. Zsigmondy mede na solução que quer estudar a concentração do ouro, e depois junta-lhe nova quantidade de cloreto de ouro e de redutor; como o ouro se deposita sobre as partículas já existentes, estas aumentam de tamanho e pode-se conseguir que cheguem às dimensões ultramicroscópicas, e, portanto, fazer a contagem. Este processo tem largas aplicações, pois parece que na precipitação dum metal não só as partículas desse metal podem actuar como germens, mas também partículas de outras soluções, principalmente de soluções de outros metais. Boerjson⁽⁴⁾ mediu por este processo partículas dum grande número de metais e até de sulfureto de arsénio. A validade do princípio que serve de base a este método foi verificada por Westgern⁽⁵⁾; a presença de algumas substâncias pode perturbar o depósito. Contagens directas foram realizadas por Zsigmondy, Wintgen⁽⁶⁾, Reisig⁽⁷⁾, Odén⁽⁸⁾, Wiegner⁽⁹⁾ e outros. A descrição e discussão do método encontra-se no livro de F. V. von Hahn *Dispersoidanalyse* de que fizemos largo uso na preparação deste capítulo.

Métodos fundados nos fenómenos que se passam quando a luz atravessa um coloide.

A medida do tamanho das partículas a partir da côr, luz de Tyndall e mais propriedades óticas, e que tem como base as teorias de Rayleigh, Gans e Mie, já citadas, não pode ainda ser feita devido às incertezas dessas teorias. Para o caso de partículas não condutoras, a lei de Rayleigh foi verificada até tamanhos de 800 $\mu\mu$ por Bechold e Hebler,⁽¹⁰⁾ e Mecklenburg⁽¹¹⁾. Kabelik⁽¹²⁾ estudou por este processo as proteínas. Sobre este assunto pode consultar-se o livro de Wo. Ostwald *Licht und Farbe in Kolloiden*.

O que acabamos de dizer não significa que, uma vez determinada a curva que representa a variação da côr em função da dis-

persão, não a podemos utilizar para determinar essa dispersão, mas o mesmo podemos fazer com qualquer outra propriedade do sole, e para isso é preciso conhecer métodos que determinem directamente o grau de dispersão.

Método interferométrico de Gerhardt.

Gerhardt⁽¹³⁾ applicou aos coloides um método usado por Michelson para determinar a distância angular entre estrêlas próximas. Junto à objectiva dum microscópio colocou uma fenda dupla; a luz emitida por um ponto do objecto dá origem a uma série de linhas de interferência, e o mesmo succede com todos os outros pontos.

Gerhardt iluminou a solução coloidal com um ultracondensador, e usou uma fenda de azimuth de Siedentopf; apenas duas regiões radialmente opostas da partícula emitem luz. Nestas condições, a cada partícula correspondem geralmente duas séries de linhas de interferência, que se podem levar à coincidência fazendo variar a distância da fenda ao objecto. Para a primeira coincidência foi deduzida a fórmula:

$$d = \frac{1}{4} \lambda \sqrt{\frac{4 l^2}{s^2} + 1}$$

d = diâmetro de partícula

λ = comprimento de onda de luz

l = distância da fenda ao objecto

s = distância entre as duas fendas

que nos dá o diâmetro da partícula.

Segundo a técnica de Gerhardt podiam-se medir partículas maiores que 100 $\mu\mu$, mas Siedentopf⁽¹⁴⁾ modificou o aparelho e conseguiu medir partículas até 10 $\mu\mu$. O aparelho usado é o microscópio de interferência, já fabricado por alguns construtores de microscópios. O método dá bons resultados, pois concordam com os obtidos por contagem directa, e é mais fácil de realizar.

Métodos baseados no estudo da difracção dos raios X.

A luz quando atravessa um orificio da ordem de grandeza do seu comprimento de onda dá origem a fenómenos de difracção; a região da superficie da onda definida pelo orificio não tem uma extensão suficiente para bem definir um raio luminoso. Da mesma maneira, quando as dimensões dos cristais atravessados pelos raios X

descem abaixo dum certo valor (aproximadamente 1μ), o número de centros de difracção não é suficiente para definir bem um raio difractado, e, nêsse caso, observa-se, quando usamos o método de Debye-Scherrer, um alargamento anormal de riscas. A largura duma risca define-se pela distância entre o ponto que corresponde ao máximo de intensidade e o ponto onde a intensidade é igual a um meio dêsse valor, e pode ser medida com um fotómetro. A largura normal duma risca depende do tamanho do cristal usado ou das dimensões da preparação de Debye-Scherrer.

Laue ⁽¹⁵⁾ deduziu, para um cristal ortorrômbico e para o caso de as partículas não absorverem apreciavelmente, as seguintes equações:

$$B = \frac{b}{R}$$

$$n = 0,088 \left[B \cos \frac{\Theta}{2} - \frac{1}{B} \left(\pi \frac{r}{R} \right)^2 \cos^3 \frac{\Theta}{2} \right]$$

$$n = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{\frac{h}{m_1 a^2} + \frac{k}{m_2 b^2} + \frac{l}{m_3 c^2}}{\frac{h}{a^2} + \frac{k}{b^2} + \frac{l}{c^2}}}$$

b = largura da risca

R = raio do cilindro

formado pela pe-

licula fotográfica

r = raio da prepara-

ção Debyl-Scher-

rer

Θ = ângulo entre o

raio incidente e

o raio difractado

λ = comprimento de

onda dos raios X

h, k, l = índices da face

cristalina

a, b, c = período de

identidade ao lon-

go dos três eixos

m_1, m_2, m_3 = número

de vezes que nos

pequenos cristais

se repetem a, b, c

Para outros sistemas veja-se o trabalho de Laue.

Um outro método interessante funda-se no uso duma preparação com a forma dum cilindro ôco; nêsse caso as riscas teem dois máximos. A distância entre êsses máximos depende das dimensões do cristal. Veja-se o trabalho de Brill ⁽¹⁶⁾. O mesmo autor ⁽¹⁷⁾ elaborou, para substâncias que absorvem apreciavelmente os raios X, métodos com que se chega a bons resultados.

Para soluções coloidais, ou se aplica o exame aos coágulos, ou então examina-se directamente a solução introduzida num pequeno tubo. Em todo o caso, os melhores resultados são obtidos com geles.

Vejam-se os trabalhos de Scherrer⁽¹⁸⁾, Herzog⁽¹⁹⁾, Björnstahl⁽²⁰⁾ e Koll. Zeit. 69-1934 número intitulado *Roentgenoskopie und Elektronoskopie*.

Segundo a mecânica ondulatória, a um electrão com a energia cinética $\frac{mv^2}{2}$ está associado a uma onda de comprimento $\frac{h}{mv}$ em que h é a constante de Planck; a direcção de propagação da onda é a trajectória do electrão. Os comprimentos de onda para electrões com energias cinéticas realizáveis são da ordem de grandeza dos que correspondem aos raios X, e, portanto, quando um feixe de electrões incide sobre um cristal, ou sobre um pó cristalino, devemos observar fenómenos de interferência. Davisson e Germer⁽²¹⁾ foram os que primeiro conseguiram obter estas interferências, e assim confirmaram esta conclusão importante da mecânica ondulatória.

Hoje usam-se as radiações electrónicas, ao lado das de Roentgen, para estudar a constituição dos sistemas cristalinos, e, assim como para os raios X observamos com pequenos cristais alargamento de riscas, o mesmo devemos observar com os raios electrónicos. As fórmulas são necessariamente semelhantes, se bem que não iguais. Vejam-se os trabalhos de Brill⁽²²⁾, Schoëbitz⁽²³⁾, Laue⁽²⁴⁾, Mongan⁽²⁵⁾ e o livro *Elektronen-Strahlen* de Hengstenberg e Wolf.

Ultrafiltração

Um processo cómodo e muito usado para determinar o tamanho das partículas é o que se funda na ultrafiltração. Supondo uma membrana como um sistema sulcado por capilares, parece à primeira vista que esta só seria atravessada por partículas com diâmetro inferior ao do capilar; uma vez este diâmetro determinado, e dispondo de ultrafiltros com porosidades diferentes, seria, portanto, fácil saber o diâmetro da partícula.

O fenómeno é bastante complicado. Se a partícula não é rígida, pode haver deformações e, mesmo no caso de se tratar de partículas metálicas como as de ouro, como estas partículas estão solvatadas, pode ainda haver deformações. Temos de contar, desde que a partícula atingiu dimensões da ordem de grandeza das dimensões do poro, com as forças que partem da parede do mesmo, e estas forças são por ordem crescente do raio de acção: forças químicas, forças de adsorção, forças eléctricas. Como estas variam com a natureza do líquido que imbebe o poro, varia também a espessura da camada

de líquido adsorvido, e assim o diâmetro daquele. A permeabilidade depende, portanto, do sistema que filtramos.

A permeabilidade não é necessariamente a consequência duma estrutura porosa, e para isso basta que consideremos a seguinte experiência citada por Tammann ⁽²⁶⁾: num tubo de ensaio deita-se clorofórmio, água e éter, que se dispõem segundo esta ordem a partir do fundo do vaso; nota-se que o clorofórmio aumenta de volume, pois o éter passa para este líquido através da água. Não podemos de maneira nenhuma admitir que a água tem uma estrutura porosa, e a permeabilidade é devida ao facto de o éter ser solúvel na água. É este o mecanismo admitido por Tammann para a permeabilidade, e não pode haver dúvidas que, em muitos casos, a devemos explicar assim.

A explicação de Tammann não pode contudo aplicar-se a todos os casos, pois, por exemplo, uma membrana de colódio seca não incha em presença da água, e o mesmo acontece com uma folha de metal. Segundo os cálculos de Manegold ⁽²⁷⁾, se supusermos o metal formado por moléculas esféricas com a disposição mais compacta possível, temos um espaço livre de 47,64 % e a folha não é permeável á água; uma membrana de colódio, com um espaço livre da mesma ordem de grandeza, é atravessada facilmente pela água. A membrana deve portanto ter uma estrutura porosa.

Mesmo admitindo uma estrutura porosa, o mecanismo não é por todos explicado pelo mesmo processo. Por exemplo, Weiser ^(27 a) admite que a permeabilidade depende do facto de uma substância sofrer, pelas paredes do capilar, em relação ao solvente, uma adsorção positiva ou negativa: uma adsorção negativa provoca a falta de permeabilidade, uma adsorção positiva extrema pode também provocar a falta de permeabilidade; nos outros casos há permeabilidade. É preciso, contudo, notar que estes efeitos só se começam a sentir quando a partícula ou molécula atinge dimensões da ordem de grandeza das dimensões do poro, e que, portanto, a atitude mais lógica é, pelo menos para as membranas que usamos como ultrafiltros, a de Bechhold ⁽²⁸⁾, Michaelis ⁽²⁹⁾, Duclaux ⁽³⁰⁾, Manegold ⁽³¹⁾, Erbe ⁽³²⁾ e outros: a membrana é uma estrutura porosa; quando a molécula atinge dimensões da ordem de grandeza das dimensões do ultrafiltro, a sua passagem sofre impedimentos que não são simplesmente mecânicos, mas também das naturezas já citadas; as dimensões do poro dum ultrafiltro não são contantes, mas dependem do líquido que o

imbebe, e também não são constantes as forças exercidas pelas paredes.

Os trabalhos de Manegold sôbre membranas são tão elucidativos que vamos citá-los rapidamente. Estes trabalhos foram em grande parte executados com membranas de colódio preparadas pelo método de Malfitano⁽³³⁾, por vezes aperfeiçoado; escolhendo convenientemente a concentração da solução de colódio, a relação álcool-éter do solvente, as condições de evaporação deste solvente e o momento de lançar a membrana na água, Manegold conseguiu obter membranas com porosidades diferentes e reproduzi-las, sempre que era necessário. A membrana é caracterizada pelas seguintes grandezas: W ou volume de água por c. c. de membrana, d ou espessura da membrana, D_H ou permeabilidade para a água (volume de água que atravessa 1 cm^2 da membrana em 1 segundo, quando a diferença de pressão entre as faces da membrana é de 1 cm. de água).

Manegold distingue agora diferentes possibilidades para a estrutura porosa da membrana:

- 1) capilares de secção circular;
- 2) capilares com secção rectangulares, ou fendas.

Em qualquer destes casos, a orientação dos capilares pode ser diferente, e distingue:

- a) o capilar é perpendicular à superfície filtrante;
- b) os capilares estão distribuídos uniformemente por três direcções normais;
- c) os capilares tem todas as orientações possíveis.

Para capilares circulares, Bjerrum e Manegold⁽³⁴⁾ deduziram, baseando-se na lei de Poiseuille:

$$D_H = \frac{1}{8} \frac{r^4 \pi n}{\eta_s \lambda}$$

r = raio do poro
 n = número de poros por cm^2
 η_s = viscosidade do liquido
 λ = comprimento dos poros

Ou, definindo a grandeza C_D , a que chamou capacidade de permeabilidade:

$$C_D = \frac{r^2 \pi n}{\lambda}$$

temos

$$D_H = \frac{r^2}{\eta_s} C_D$$

e, como $r^2 \pi n$ é a superfície dos poros utilizáveis, temos :

$$\text{caso a) } C_D = \frac{W}{d} \quad r = \sqrt{D_H \frac{8 \eta_s d}{W}}$$

$$\text{caso b) } C_D = \frac{W}{3d} \quad r = \sqrt{D_H \frac{8 \eta_s d_3}{W}}$$

caso c) o mesmo que no caso b.

No caso de se tratar de fendas, deduzem os mesmos autores :

$$D_H = \frac{2}{3} \frac{\beta^3}{\eta_s \lambda} \cdot n \quad \begin{array}{l} n = \text{comprimento das fendas por cm}^2 \\ \beta = \text{espessura de fenda} \end{array}$$

Definindo C_D pela equação :

$$C_D = \frac{2 \beta n}{\lambda},$$

temos

$$D_H = \frac{\beta^2}{3 \eta_s} \cdot C_D$$

e, portanto :

$$\text{caso a) } C_D = \frac{W}{d} \quad \beta = \sqrt{3 D_H \eta_s \frac{d}{W}}$$

$$\text{caso b) } C_D = \frac{2}{3} \frac{W}{d} \quad \beta = \sqrt{3 D_H \eta_s \frac{3d}{2W}}$$

caso c) o mesmo que no caso b.

Como se vê, não é possível decidir, a partir da permeabilidade, a estrutura da membrana. Para decidir esta questão Manegold (35) e colaboradores lançam mão da velocidade de diálise e da condutibilidade da membrana.

A velocidade de diálise é definida pela equação :

$$\frac{dc_i}{dT} = \frac{\partial F}{v_i} (c_i - c_e)$$

δ = constante de diálise

F = superfície da membrana

v_i = volume do líquido interior

c_i = concentração interior

c_e = concentração exterior

que Manegold integra para as condições das suas experiências. Supondo agora que a substância dissolvida difunde livremente através dos poros, temos as equações:

Para poros circulares:

$$a) \quad K = \frac{d \delta}{W}$$

$$b) \quad K = \frac{d \delta}{W} 3$$

c) O mesmo que a anterior.

$K =$ constante de difusão livre

Para fendas:

$$a) \quad K = \frac{d \delta}{W}$$

$$b) \quad K = \frac{d \delta}{W} 1,5$$

c) O mesmo que a anterior.

A conductibilidade da membrana, supondo que a corrente é conduzida pelo líquido dos poros, é dada pela equação:

$$L = C_L z_0 \quad z_0 = \text{conductibilidade do líquido que enche os poros.}$$

Para poros circulares:

$$a) \quad C_L = \frac{W}{d}$$

$$b) \quad C_L = \frac{W}{3d}$$

c) O mesmo que a anterior.

Para fendas:

$$a) \quad C_L = \frac{W}{d}$$

$$b) \quad C_L = \frac{2W}{3d}$$

c) O mesmo que a anterior.

Comparando a velocidade de diálise com a velocidade de difusão livre, e comparando a conductibilidade da membrana com a conductibilidade do líquido que enche os poros, podemos decidir de que estrutura se trata, e depois, a partir da permeabilidade para a água, pelas equações citadas, calcular a secção dos poros ou a espessura das fendas.

Estudando membranas de colódio preparadas como anteriormente se disse, Manegold chega às seguintes conclusões:

1) Membranas com volumes de água por c. c. compreendidos entre 0,930 e 0,910, tem estrutura de fendas.

2) Membranas com volumes de água compreendidos entre 0,910 e 0,800, correspondem a velocidades de diálise e a conductibilidades compreendidas entre os valores de poros e fendas, o que leva Manegold a admitir que se trata de poros com secção elíptica.

3) Membranas com volume de água por c. c. próximo de 0,800 tem poros circulares.

4) Para membranas com volume de água inferior a 0,800, os valores da conductibilidade e da velocidade de diálise são inferiores aos calculados pelas fórmulas. Manegold sugere duas explicações para este facto: ou há poros fechados, ou há impedimentos no movimento da substância através dos poros.

Os estudos de Michaëlis ⁽³⁶⁾ sôbre o potencial de membrana permitem decidir entre as duas explicações de Manegold, pois veremos que se fundam no impedimento causado por fôrças eléctricas, que são as que tem maior raio de acção. Só depois de se manifestarem estas fôrças começam a ter influência as fôrças de outra natureza, já citadas.

Como se sabe, quando pomos em contacto duas soluções dum mesmo electrólito com concentrações diferentes, se as mobilidades dos iões positivo e negativo não são as mesmas, há uma diferença de potencial no contacto; no caso do KCl , em que as mobilidades são iguais, a diferença é nula. Se as soluções estiverem separadas por uma membrana, Michaëlis observou que a diferença de potencial é, muitas vezes, diferente da que corresponde ao contacto directo, e, portanto, para o KCl pode ter um valor diferente de zero; é o que succede com as membranas de Manegold quando a hidratação é inferior a 0,675 de água por c. c.. Michaëlis explica este fenómeno a partir da diferença de potencial que corresponde ao contacto de duas fases e que se manifesta, por exemplo, na electrosmose. Enquanto o raio do capilar é grande, quando comparado com o raio de acção da

dupla camada das paredes, a difusão dos iões é praticamente livre; quando os dois raios são da mesma ordem de grandeza, há impedimentos eléctricos.

Segundo a teoria de Nernst, a diferença de potencial entre duas soluções de concentração diferente, em contacto directo, é dada pela equação:

$$E = \frac{u - v}{u + v} \frac{RT}{F} \log \frac{c_1}{c_2}$$

u = mobilidade do ião positivo
 v = mobilidade do ião negativo
 F = Faraday
 c_1 = concentração duma solução
 c_2 = concentração da outra solução.

Michaëlis applicou esta equação quando as soluções estão separadas por uma membrana. Quando há impedimentos de ordem eléctrica os dois iões não são influenciados da mesma maneira, u e v variam, e a diferença de potencial é diferente da que corresponde à difusão livre. Temos portanto um critério para caracterizar os impedimentos eléctricos, e, como são êstes os que primeiro se manifestam, sabemos que uma membrana que não acuse o efeito de Michaëlis para determinado electrólito não oferece impedimentos à difusão dêsse electrólito ou de outras substâncias com pesos moleculares da mesma ordem de grandeza.

Manegold estudou as suas membranas debaixo do ponto de vista de Michaëlis e chegou à conclusão de que as membranas com hidratação compreendida entre 0,800 e 0,675 por c. c. tem capilares fechados. A quantidade de água W_i nesses capilares é dada pelas equações:

$$K = \frac{\partial W_E}{d} 3, \quad W_i = W - W_E$$

em que K , ∂ e d são conhecidos. A secção do poro deverá ser calculada a partir de W_E e não de W .

As membranas de Manegold, com hidratação inferior a 0,675, impedem a difusão dos electrólitos e apresentam, portanto, potenciais de Michaëlis.

A teoria de Manegold, embora incompleta, mostra-nos bem as dificuldades que tem o conhecimento completo duma membrana, e, além disso, mostra o caminho a seguir para obtermos um conhecimento perfeito.

Manegold observou também, no decurso dos seus trabalhos, o efeito, já notado por Duclaux e Errera (37) e também notado por

Erbe ⁽³⁸⁾, da natureza do líquido sôbre a porosidade da membrana. A permeabilidade específica duma membrana define-se pela equação:

$$D_{II} = D_{II}^e d \eta.$$

O valor de D_{II}^e , segundo a lei de Poiseuille, dependerá unicamente das dimensões do poro e não do líquido contido no poro. Como os referidos autores notaram diferenças nesses valores, não só para diferentes soluções aquosas como também para solventes diferentes, temos de supor que as dimensões variam com o líquido. É um fenómeno que nada repugna admitir, pois as paredes do poro adsorvem as substâncias que formam a solução, e as dimensões da camada adsorvida dependem da natureza dessas substâncias.

Brinkman ⁽³⁹⁾ observou o efeito duma substância capilarmente activa na permeabilidade, e verificou que a hemoglobina era retida por alguns ultrafiltros, mas que, em muitos casos, a junção duma substância capilarmente activa tornava o filtro permeável. A explicação do fenómeno é-nos dada pela adsorção, pois, sem substância capilarmente activa, a hemoglobina é retida e tapa o filtro, ao passo que na presença da substância activa as paredes dos poros são cobertas por esta.

Bechold ⁽⁴⁰⁾ estudou o efeito dos coloides protectores na permeabilidade, e chegou à conclusão de que estes tem uma grande influência. Por exemplo, a partícula dum sole de azul da Prússia era facilmente retido por uma membrana, mas, desde que juntemos ao sole albumina do sóro, esta atravessa a mesma membrana. É possível que aqui tenhamos não só variação de permeabilidade, mas também alteração do coloide; Bechold fala em lubrificação. Nos nossos estudos tivemos ocasião de notar que um filtro, da série *Ultrafein* da *Membrangesellschaft*, era atravessado por um sole de hidróxido de ferro, e perdia essa propriedade desde que o fizéssemos atravessar primeiro por um sole de ácido lisabínico.

Erbe ⁽⁴¹⁾ chama a atenção para a influência da pressão sôbre a porosidade da membrana, e, trabalhando com filtros da *Membrangesellschaft*, cita casos em que essa influência é muito grande. Nesse trabalho também se faz notar bem a necessidade de utilizar, na preparação dos soles, líquidos óticamente puros, pois caso contrário as substâncias em suspensão no líquido podem tapar completamente o filtro. Ainda no mesmo trabalho, Erbe mostra que a imbibição tanto pode causar um aumento como uma diminuição na

porosidade. Por exemplo, os filtros *Cella* e *Membran* da *Membrangesellschaft* são mais permeáveis ao álcool isobutílico que à água, e, contudo, o *Cella* incha na água e o *Membran* incha no álcool. O fenómeno era já conhecido, e a imbibição nunca pode explicar um aumento de porosidade. Sobre as perturbações do curso normal duma ultrafiltração pode-se ler com vantagem um artigo de Simon e Neth (⁴²).

De tudo o que dissemos, podemos concluir que, por ultrafiltração, podemos, quando muito, obter a ordem de grandeza do tamanho das partículas, pois os efeitos citados só se fazem sentir quando o tamanho do poro é da ordem de grandeza do tamanho da partícula. Que a velocidade de diálise desce rapidamente com o aumento de peso molecular, mostram-no os trabalhos de Collander (⁴³), e que, para uma mesma substância, a velocidade de diálise desce rapidamente com o diâmetro do poro, mostram-no os trabalhos de Manegold (⁴⁴). Contudo nunca se nota uma passagem brusca de zero a um valor finito.

Além do método que acabamos de citar há outros que, a-pesar-de não estarem tão bem estudados como o de Manegold, podem servir para determinar as dimensões dos poros. Citaremos em primeiro lugar o método de deslocamento de Bechold (⁴⁵), que tem a desvantagem de só se aplicar a capilares de secção circular.

Consiste o método de Bechold em determinar a pressão mínima e necessária para que um gás, ou um líquido que não molha as paredes dos capilares, desloque destes um líquido que molha as mesmas paredes. Segundo uma fórmula devida a Cantor (⁴⁶) essa pressão é dada pela equação:

$$P = \frac{2\sigma}{r}$$

σ = tensão superficial de contacto entre as duas fases
 r = raio do capilar
 P = pressão mínima.

A teoria completa do método é devida a Schlesinger (⁴⁷). Este autor emprega uma pressão crescente com o tempo, que é dada pela equação:

$$P = At$$

A = constante que depende das condições da experiência
 t = tempo.

Considera agora uma membrana imbebida pelo líquido que molha a parede, e supõe que sobre uma das faces comprimimos o outro líquido, ou o gás, com uma pressão dada pela equação anterior.

Determina o tempo necessário para que na outra face apareça uma gota de líquido ou uma bôlha de gás (supõe que as gotas visíveis tem o diâmetro de 1 mm.), e a pressão correspondente a este tempo. Temos a equação :

$$P = \frac{2\sigma}{2} \left(1 + \frac{2l}{\sigma} \sqrt{A \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}} \right)$$

η_1 = viscosidade do líquido 1
 η_2 = viscosidade do gás ou líquido 2
 e = comprimento do poro.

Fazendo duas determinações com valores diferentes de A , ou com dois pares de líquidos diversos, e resolvendo o sistema de equações, chega ao valor do diâmetro e do comprimento do poro. Os cálculos de Schlesinger permitem, além disso, determinar o tempo de espera necessário para que haja a certeza de que uma determinada pressão não é capaz de forçar o líquido através dos poros. Este tempo é dado pela equação :

$$T = \frac{2\sigma + \sqrt{8A(\eta_1 + \eta_2)l^2}}{Ar}$$

A ordem de grandeza deste tempo chega a dias, mas para as membranas correntes é de uma hora. Contudo Bechold, aumentando continuamente a pressão, determinando a pressão a que aparece a gota e usando factores de correção, consegue trabalhar rapidamente. Os factores de correção são independentes do tamanho do poro, e, portanto, conhecidos para uns poros ficam determinados para sempre.

Uma vantagem importante do método de Bechold-Schlesinger é a determinação do comprimento do poro, e, em alguns casos, esse comprimento é quinze vezes a espessura do ultrafiltro. Bechold aproveitou este facto para explicar porque é que coloides com partículas de determinado tamanho (determinado directamente) são retidos por filtros com diâmetro de poro 10 vezes maior; a passagem dos coloides pelo caminho tortuoso dum poro provocaria o depósito das partículas nas paredes. Isto só se pode aplicar quando o equilíbrio de adsorção ainda não está atingido, pois, caso contrário, a retenção não se dá. Contudo, como a superfície das paredes é muito grande, a adsorção pode reter quantidades importantes e portanto aparentar durante muito tempo a impermeabilidade.

O que dissemos até agora só se aplica a membranas homopórosas e, caso contrário, determinamos apenas o diâmetro máximo dos poros. O método pode contudo ser aplicado para determinar a distribuição dos poros pelos diferentes tamanhos, como se vê pelas considerações teóricas de Erbe⁽⁴⁸⁾, e pelas experiências de Pisa⁽⁴⁹⁾.

Supunhamos uma membrana homopórosa de poros de raio r e imbebida por um líquido que molha as paredes, e supunhamos que comprimimos um líquido, que não molha as mesmas, através da membrana, empregando pressões que vão de zero a um valor elevado; observar-se-há então que, até uma pressão p , não passa corrente, e que a partir dessa pressão a corrente segue a lei de Poiseuille. Portanto:

$$P = \frac{2\sigma}{r} \quad \Delta S = \frac{n\pi r^4}{8\eta_s l} P \quad \begin{array}{l} n = \text{número de poros por cm}^2 \\ \Delta S = \text{quantidade de água que atraves-} \\ \text{sa 1 cm}^2 \text{ em 1 segundo.} \end{array}$$

Se tivermos um filtro com poros de dimensões r_1, r_2, r_3, r_4 , a curva de variação da corrente em função da pressão terá a forma da fig. 1.

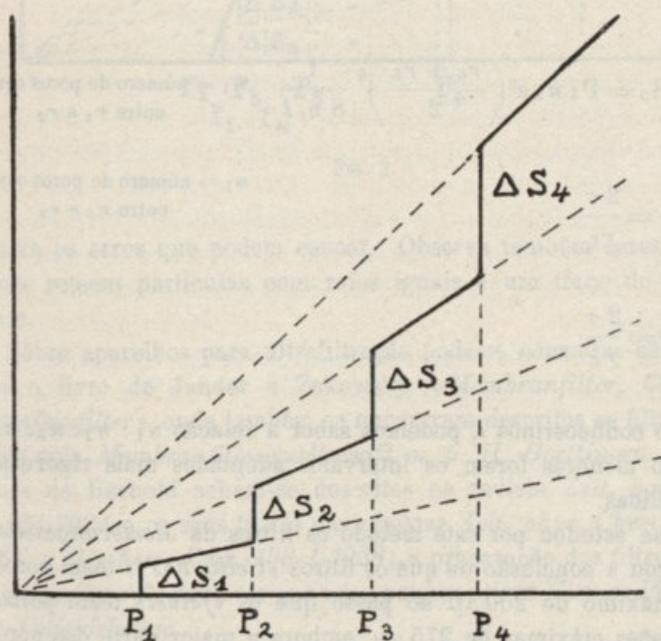


FIG. 1

Temos:

$$\Delta S_1 = \frac{n_1 P_1 \pi r_1^4}{8 \eta_s l_1} \quad \Delta S_3 = \frac{n_3 P_3 \pi r_3^4}{8 \eta_s l_3} \quad P_1 = \frac{2\sigma}{r_1} \quad P_3 = \frac{2\sigma}{r_3}$$

$$\Delta S_2 = \frac{n_2 P_2 \pi r_2^4}{8 \eta_s l_2} \quad \Delta S_4 = \frac{n_4 P_4 \pi r_4^4}{8 \eta_s l_4} \quad P_2 = \frac{2\sigma}{r_2} \quad P_4 = \frac{2\sigma}{r_4}$$

n_1, n_2, n_3, n_4 são o número de poros correspondentes a r_1, r_2, r_3, r_4

No caso dum filtro real temos uma curva com a forma da fig. 2. O raio dos poros com maiores dimensões corresponde à pressão a que a corrente começa a passar, e o raio dos poros menores corresponde à pressão a partir da qual a corrente segue a lei de Poiseuille. Consideremos agora no eixo das abscissas intervalos iguais $P_2 - P_4, P_3 - P_2, P_4 - P_3, P_5 - P_4, P_6 - P_5$; fazendo a construção indicada na figura obtemos os valores $\Delta S_1, \Delta S_2, \Delta S_3, \Delta S_4, \Delta S_5$. Temos:

$$\Delta S_1 = P_2 n_1 \pi \left(\frac{r_1 + r_2}{2} \right)^4 \frac{1}{8 \eta_s l}$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$\Delta S_5 = P_4 n_5 \pi \left(\frac{r_6 + r_5}{2} \right)^4 \frac{1}{8 \eta_s l}$$

n_1 = número de poros com raios entre r_1 e r_2

com

$$P_1 = \frac{2\sigma}{r_1}$$

$$\vdots$$

$$P_6 = \frac{2\sigma}{r_6}$$

\vdots

n_5 = número de poros com raios entre r_5 e r_6

Se não conhecermos l , podemos saber a relação $n_1 : n_2 : n_3 : n_4 : n_5$. Quanto menores forem os intervalos adoptados mais rigorosas são as medidas.

Pisa estudou por êste método os filtros da *Membrangesellschaft* e chegou à conclusão de que os filtros «*Cella 100*» teem poros com raio máximo de $200 \mu\mu$ ao passo que os «*feinst*» teem poros com dimensões máximas de $275 \mu\mu$, embora a maior parte dos poros dos últimos seja de dimensões menores do que as dos primeiros. Por isto

podemos ver qual pode ser a importância destas determinações, pois, se para a filtração de coloides isto não importa, para a filtração de organismos vivos, capazes de se reproduzir, pode ter grande influência.

No mesmo trabalho, Pisa chama a atenção para o entupimento por partículas em suspensão ou por partículas de maiores dimensões

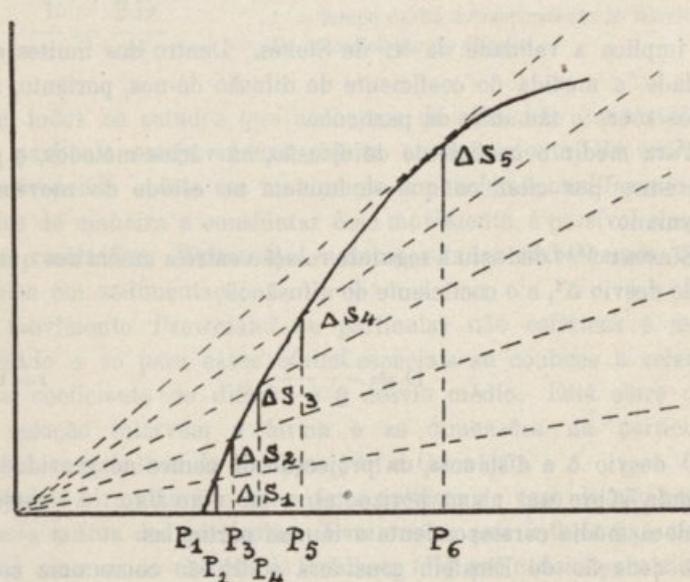


FIG. 2

e para os erros que podem causar. Observa também casos em que filtros reteem partículas com raios iguais a um têrço do raio dos poros.

Sôbre aparelhos para ultrafiltração pode-se consultar com vantagem o livro de Jander e Zakowsky «*Membranfilter, Cellafilter, Ultrafeinfilter*» onde também se encontram descritos os filtros fabricados pela *Membranfiltergesellschaft m. b. H. Goettingen*. Os aparelhos de Bechold acham-se descritos na revista *Zeit. ang. Chem.* 37-494-1924 e os seus filtros nas revistas *Zeit. phys. Chem.* 60 257-1907 e *Biochem. Zeit.* 199-1-1928; a preparação dos filtros expon-tâneos de Ostwald pode ver-se no seu pequeno livro *Kleines Praktikum der Kolloidchemie*.

Métodos fundados no estudo de difusão livre.

O coeficiente de difusão está, segundo Einstein ⁽⁵³⁾, ligado com o raio da partícula pela equação :

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6 \pi \eta r}$$

N = número de Avogadro

η = viscosidade

r = raio da partícula

que implica a validade da lei de Stokes. Dentro dos limites desta validade, a medida do coeficiente de difusão dá-nos, portanto, indicações sobre o tamanho da partícula.

Para medir o coeficiente de difusão, há vários métodos, e principiaremos por citar os que se fundam no estudo do movimento Browniano.

Einstein ⁽⁵¹⁾ deduziu a seguinte relação entre a média dos quadrados do desvio Δ^2 , e o coeficiente de difusão :

$$D = \frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{t}$$

t = tempo

O desvio é a distância, da projecção do centro de gravidade da partícula sobre um plano horizontal, a um eixo fixo. Δ^2 obtem-se tirando a média correspondente a muitas partículas.

A dedução de Einstein considera a difusão como uma consequência do movimento Browniano, e, sem mais hipóteses, chega à fórmula referida.

Trabalhos executados por Svedberg ⁽⁵²⁾, Seddig ⁽⁵³⁾, Henri ⁽⁵⁴⁾, Perrin ⁽⁵⁵⁾, Nordlund ⁽⁵⁶⁾ e outros, confirmam a fórmula, e os métodos usados permitem uma aplicação directa à determinação do tamanho das partículas.

Perrin ⁽⁵⁷⁾ estudou também o movimento de rotação das partículas e confirmou a equação de Einstein :

$$\frac{A^2}{t} = \frac{RT}{4 \pi N r^3}$$

A = um terço da média dos quadrados dos ângulos de desvio no tempo t

N = número de Avogadro

t = tempo.

Os estudos de Perrin foram feitos sobre partículas de mastique contendo inclusões, de maneira que se podia estudar o movimento de rotação. O estudo é ainda possível com partículas não esféricas,

mas pode-se considerar impossível para partículas de pequenas dimensões.

Fuerth (⁵⁸) estudou o movimento Browniano por outro método e, em lugar de determinar o desvio médio, determinou o tempo médio necessário para um determinado desvio. A fórmula a aplicar é a seguinte:

$$\frac{1}{t} = \frac{2D}{b^2} \quad \begin{array}{l} t = \text{tempo médio correspondente ao desvio } b \\ D = \text{coeficiente de difusão.} \end{array}$$

Em todos os estudos que acabamos de citar não é necessário que a partícula esteja apenas sujeita ao movimento Browniano, mas, sobrepondo a êste um movimento conhecido e modificando as fórmulas de maneira a considerar êsse movimento, é possível chegar a bons resultados. Muitos dos autores citados trabalharam com partículas em sedimentação.

O movimento Browniano de partículas não esféricas é mais complicado e só para casos muito especiais se conhece a relação entre o coeficiente de difusão e o desvio médio. Está claro que nessa relação intervém a forma e as dimensões da partícula. Vejam-se os trabalhos de Przibam (⁵⁹) e Gans (⁶⁰).

Todas as fórmulas que citamos se aplicam ao caso de não haver influência mútua das partículas. Para ver se esta influência existe, podemos recorrer ao método de Svedberg (⁶¹) que consiste em medir as variações do número de partículas, num determinado volume, com o tempo, e comparar o resultado com as equações da teoria cinética dos gases. Quando a influência existe, os resultados não concordam e temos de recorrer a outras equações em que intervém a acção mútua das partículas e, portanto, o desvio das leis de Vant Hoff para as soluções ideais.

Os métodos que acabamos de citar são dos mais seguros e elegantes, mas, infelizmente, nem tôdas as partículas são visíveis ao ultramicroscópio, e só os podemos aplicar a soles muito diluídos.

Quando os métodos considerados não se podem aplicar, temos então de medir directamente o coeficiente de difusão e para isso baseamo-nos na lei de Fick:

$$Q = D \frac{dc}{dx} \quad \begin{array}{l} Q = \text{quantidade de substância que num segundo atravessa } 1 \text{ cm}^2 \\ D = \text{coeficiente de difusão} \\ c = \text{concentração} \\ x = \text{distância de secção a uma origem fixa.} \end{array}$$

A partir desta lei deduz-se uma outra que se pode aplicar directamente :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad t = \text{tempo}$$

A integração desta equação não oferece dificuldades, mas é preciso conhecer as condições em que o método usado permite a difusão. Para a integração pode-se consultar o livro de Frank-Mises «*Die Differential und Integralgleichung der Mechanik und Physik*».

O método difusiométrico consiste em colocar sobre uma camada de solução, uma camada de líquido intermicelar ou de outro líquido que não altere o equilíbrio da solução, e estudar depois dum tempo conhecido a distribuição da substância por todo o sistema. O estudo da distribuição pode ser feito pelo método clássico da análise química ou então aplicando os cómodos e elegantes métodos físicos de análise. Svedberg⁽⁶²⁾, por exemplo, estudou a difusão das proteínas fazendo análises colorimétricas com luz ultravioleta. A observação pode ser microscópica, e temos a vantagem de empregar quantidades muito menores e distâncias de difusão também menores, o que poupa muito tempo e substância, que nem sempre abunda. Vejam-se sobre este assunto os trabalhos de Svedberg, Cohen e Bruins⁽⁶³⁾, Fuerth⁽⁶⁴⁾, Thovert⁽⁶⁵⁾, Procopiu⁽⁶⁶⁾, Westgern⁽⁶⁷⁾, etc.

O método difusiométrico tem várias causas êrro como sejam as que resultam de não mantermos no aparelho de medida as condições que serviram de base á integração da equação, do tempo que geralmente leva uma difusão apreciável, e que pode permitir o envelhecimento da solução, da variação da constante de difusão com a concentração, das reacções químicas, quando usamos métodos que exigem uma iluminação intensa da solução, do uso, para cobrir a solução, de líquidos que alteram o equilíbrio e da alteração do equilíbrio com a concentração, além dos que vamos citar adiante e que merecem menção especial.

Caso a partícula esteja carregada e, portanto, em presença doutros iões com mobilidades diferentes, temos de contar com o potencial de difusão, que acelera o movimento da partícula mais lenta e retarda o da mais rápida, de maneira a não permitir desvios apre-

ciáveis da lei da electroneutralidade. Segundo a teoria de Nernst o o coeficiente de difusão é dado pela equação⁽⁶⁸⁾:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6 \pi \eta \left(\frac{r_k + z r_i}{z + 1} \right)}$$

r_k = raio da partícula coloidal
 r_i = raio do ião contrário que se supõe monovalente
 z = valência do ião coloidal

Para $z r_i$ desprezível em comparação com r_k temos:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6 \pi \eta \frac{r_k}{z + 1}}$$

É interessante notar que Svedberg, medindo a velocidade de difusão duma solução coloidal de ouro sem contar com a correção citada, obteve, para as partículas, um valor do raio que concorda com o obtido por contagem directa. Isto é devido em parte à incerteza das medidas e também, talvez, porque as suas soluções continham um excesso de electrólito, o que faz desaparecer o potencial de difusão.

Quando a substância de que queremos medir a velocidade de difusão se combina com outra de velocidade diferente, e quando a transformação corresponde um equilíbrio, temos também de entrar com uma correção que nem sempre é fácil de achar. Veja-se sobre este assunto Euler⁽⁶⁹⁾,

A difusão em geles também pode ser usada para a medida do tamanho das partículas, mas os valores são relativos. Desde que o coeficiente para uma espécie de partículas seja conhecido, podemos determinar os outros. O princípio d'êste método é semelhante ao que estudamos a propósito da ultrafiltração que se funda nos trabalhos de Manegold⁽⁷⁰⁾. Sobre êste assunto vejam-se os trabalhos de Frick⁽⁷¹⁾, Fuerth⁽⁷²⁾, Liesegang⁽⁷³⁾, etc. O método é por vezes cómodo, pois permite separar facilmente a sistema em várias porções.

Medidas de sedimentação sob a acção da gravidade.

As partículas duma solução coloidal estão sujeitas ao seu pêso e, portanto, tendem a depositar-se no fundo do vaso. A velocidade

de queda, quando é válida a lei de Stokes e quando a partícula está descarregada, é dada pela equação:

$$v = \frac{(\rho_1 - \rho_2) \varphi g}{6 \pi \eta r};$$

ρ_1 = densidade da partícula
 ρ_2 = " do líquido intermicelar
 φ = volume da partícula
 r = raio da partícula
 v = velocidade da partícula
 g = aceleração da gravidade

como

$$\varphi = \frac{4}{3} \pi r^3$$

temos

$$r = \sqrt{\frac{g}{2} \frac{\eta v}{(\rho_1 - \rho_2) g}}$$

Para partículas carregadas temos, segundo Nernst:

$$(\rho_1 - \rho_2) \varphi_k g + z (\rho_1 - \rho_2) \varphi_i g = 6 \pi \eta (z r_i + r_k)$$

z = valência do ião coloidal r_i = raio do ião coloidal

que, para $z r_i$ desprezível em face de r_k , dá a fórmula anterior. Portanto, para os colóides podemos considerar válida geralmente a primeira fórmula.

Caso as partículas não sejam esféricas, temos de tomar em conta a modificação da fórmula de Stokes feita por Boseli⁽⁷⁴⁾, o que complica as equações.

A medida da velocidade de sedimentação pode ser feita directamente observando a queda da superfície de separação entre o líquido intermicelar puro e o coloide, o que nem sempre é possível, pois soluções não turvas, e portanto com partículas muito pequenas, não teem velocidade de queda apreciável (uma partícula de densidade 10 e com o tamanho de 10μ levaria, a cair de um centímetro, dois meses). A observação pode ser microscópica e nesse caso pode-se observar, por vezes, a queda de cada partícula separadamente.

A medida indirecta da sedimentação consiste, em geral, em medir a quantidade de substância depositada em tempos conhecidos, em provocar uma corrente de água na vertical e observar a quantidade de substância arrastada, em medir a variação de densidade com a sedimentação ou em tomar provas a diferentes alturas e analisar estas provas⁽⁷⁵⁾.

Particularmente elegante e preciso é o método de Odén (⁷⁶), aperfeiçoado por Rinde (⁷⁷), que regista automaticamente o pêso de substância que em intervalos conhecidos se deposita sobre o prato, numa balança, mergulhada na solução.

Como a velocidade de sedimentação diminui com o raio, o pêso não é suficiente para provocar velocidades de queda apreciáveis em coloides com partículas inferiores a $0,1 \mu$.

Intimamente relacionado com a sedimentação está o equilíbrio de sedimentação. Como foi estabelecido por Perrin (⁷⁸) e Einstein (⁷⁹), a concentração numa solução sujeita ao campo da gravitação varia com a altura. A equação é a seguinte: (⁸⁰)

$$RT \lg \frac{n_1}{n_2} = Mgh (1 - V\rho)$$

n_1 e n_2 = número de partículas por unidade de volume a alturas que diferem de h
 M = pêso da partícula
 g = aceleração da gravidade
 V = volume da partícula
 ρ = densidade do líquido intermicelar

para partículas não carregadas.

Para partículas carregadas, como não pode haver separação apreciável de cargas, forma-se um campo eléctrico que se opõe à sedimentação da partícula mais pesada; a equação toma a forma:

$$(z + 1) RT \lg \frac{n_1}{n_2} = [M_k (1 - V\rho) + z M_i (1 - V_i\rho)] gh.$$

z = valência do ião coloidal

Quando $z M_i$ fôr desprezível em face de M_k , temos:

$$RT \lg \frac{n_1}{n_2} = \frac{M_k}{z + 1} (1 - V\rho).$$

Para conhecermos o pêso da partícula temos de conhecer a sua valência, mas, no caso de estarmos em presença dum excesso de electrólito não sedimentável, a equação toma a forma correspondente a partículas não carregadas, pois o potencial de sedimentação desaparece. Foi por isso que Perrin (⁸¹) e Westgern (⁸²), não usando nos seus equilíbrios de sedimentação a correcção de carga, conseguiram chegar a bons resultados.

As equações são apenas verdadeiras quando não há acções entre as partículas e quando se trata dum verdadeiro equilíbrio, e não dum equilíbrio aparente que resulte duma sedimentação muito lenta (⁸³ e ⁸⁴).

O equilíbrio de sedimentação é independente da forma das partículas e, portanto, os pesos de partícula determinados com o seu auxílio não dependem da lei de Stokes, o que representa uma vantagem sobre o método anterior. Outro tanto se não pode dizer das dimensões, pois a sua determinação, a partir do pêso, exige o conhecimento da densidade e da forma.

A distribuição de substância que corresponde ao equilíbrio, determina-se pelos processos citados a propósito de sedimentação, difusão, etc.

Sedimentação sob a acção da fôrça centrífuga.

Quando um recipiente que contém uma solução coloidal é centrifugado, o movimento da partícula em relação ao recipiente dá-se como se, sobre a partícula, actuasse uma fôrça a que se chama fôrça centrífuga. Esta fôrça, para velocidades de rotação realizáveis, pode-se tornar muito maior que o pêso da partícula; para o compreender basta que pensemos que, para uma velocidade de rotação de 2000 voltas por minuto e a uma distância do centro de rotação de 5 cm., a fôrça centrífuga é 200 vezes maior que o pêso, e que Svedberg, com a sua ultracentrífuga (75.000 rotações por minuto), realiza fôrças 400.000 vezes o pêso. A velocidade de sedimentação é portanto muito maior e o equilíbrio de sedimentação atinge-se muito mais rapidamente.

A teoria do método citado é a seguinte, desde que se suponha que a solução não é agitada, isto é, que tem apenas o movimento de rotação. Temos:

$$v = \frac{dx}{dt}$$

e

$$\frac{dx}{dt} 6 \pi \eta r = \varphi (\rho_1 - \rho_2) \omega^2 x$$

ou

$$\frac{dx}{xdt} = \varphi (\rho_1 - \rho_2) \omega^2 \frac{1}{6 \pi \eta r}$$

e, integrando,

$$\log \frac{x_2}{x_1} = \varphi (\rho_1 - \rho_2) \omega^2 \frac{1}{6 \pi \eta r} = \frac{2}{9} (\rho_1 - \rho_2) \omega^2 \frac{1}{\eta} t r^2$$

ou

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\log \frac{x_2}{x_1} \eta}{(\rho_1 - \rho_2) \omega^2 t}}$$

v	= velocidade de sedimentação
x	= distância ao centro de rotação
$x_2 - x_1$	= distância percorrida no tempo t
φ	= volume da partícula
ρ_1	= densidade da partícula
ρ_2	= densidade do líquido intermicelar

Para partículas carregadas temos a equação :

$$\frac{dx}{dt} 6 \pi \eta (r_k + z r_i) = [\varphi_k (\rho_k - \rho_2) + z_i \varphi_i (\rho_i - \rho_2)] \omega^2 x,$$

que, sendo $z r_i$ desprezível em face de r_k , dá a equação anterior. Para soluções em que haja um excesso de electrólito não sedimentável, o potencial de sedimentação desaparece e não temos de contar com a carga.

A realização mais perfeita da ultracentrifugadora é devida a Svedberg⁽⁸⁵⁾. A rotação é provocada por uma turbina de óleo que permite realizar velocidades de rotação até 75.000 voltas por minuto. O movimento de rotação é imprimido a um volante massiço, perfurado em dois pontos radialmente opostos. É nestas perfurações que se introduz, num invólucro metálico, o recipiente transparente que contém o coloide. Este invólucro é também perfurado de maneira a permitir a fotografia da solução coloidal, quando esta passa diante da objectiva duma máquina fotográfica. A iluminação é feita com luz ordinária, ou com luz ultra-violeta, como no caso das protefmas. Outro processo usado por Svedberg é fotografar, através da solução, uma escala, e medir o desvio entre a fotografia assim obtida e a obtida sem a solução. No primeiro método, o deslocamento da separação, solução-líquido intermicelar, mede a velocidade de difusão, no segundo o desvio é uma função da variação do índice de refração com a distância ao eixo de rotação, e, conhecendo esta variação, ficamos conhecendo a variação da concentração do coloide com essa distância.

A ultracentrifugadora, que é uma maravilha de construção, consegue fazer depositar as protefmas, e as suas indicações são das mais

seguras, pois actua sôbre as partículas sem introduzir grande perturbação no sistema. Veja-se para mais pormenores o artigo publicado pelo seu realizador ⁽⁸⁶⁾, onde se encontram extensas indicações de literatura.

Com centrífugas de laboratório (2.000 a 3.000 rotações por minuto) fizeram determinações com partículas de dimensões relativamente grandes Dumansky e Zobotinsky ⁽⁸⁷⁾.

Svedberg realizou também medidas de equilíbrio de sedimentação. As equações para êste caso são:

$$RT \frac{dn}{n} = M (1 - V \rho) \omega^2 x dx$$

e, integrando,

$$RT \log \frac{n_2}{n_1} = M (1 - V \rho) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2).$$

n_2 e n_1 número de partículas por unidade de volume às distâncias x_2 e x_1 do eixo de rotação

Para partículas carregadas temos:

$$(z+1) RT \log \frac{n_2}{n_1} = M_k (1 - V_k \rho) + z_i M_i (1 - V_i \rho) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2);$$

para $z_i M_i$ desprezível em face de M_k temos:

$$RT \log \frac{n_2}{n_1} = \frac{M_k}{z+1} (1 - V \rho) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2).$$

Como no caso da sedimentação, temos de contar com a valência, mas êsse efeito desaparece desde que o líquido contenha um excesso de electrólito ⁽⁸⁸⁾.

No caso do equilíbrio de sedimentação, não temos de contar com a lei de Stokes, e o peso da partícula é portanto obtido com mais exactidão. Para obter o raio, as dificuldades são as mesmas da sedimentação livre. Já vimos como Svedberg applicou estas medidas para saber a fórma da partícula.

No Laboratório de Bechold, Schlesinger ⁽⁸⁹⁾ pôs em prática um método que permite usar, para a determinação do peso da partícula, uma centrífuga corrente, isto é, construída de maneira a não evitar a agitação da solução. Utilizou nos seus

trabalhos centrifugadoras da marca Ecco, dos tipos Super Rapid e Ultima, que permitem realizar, respectivamente, velocidades de rotação de 10.000 e 15.000 voltas por minuto. É preciso evitar que a substância, uma vez atingido o fundo do vaso que contém a solução, possa regressar à mesma solução, e assegurar uma concentração uniforme; a agitação é assegurada pelo movimento da própria centrifugadora, e a primeira condição é realizada introduzindo no fundo do vaso um disco de papel de filtro espesso, tanto mais quanto maior fôr o tempo de sedimentação e a velocidade de sedimentação da substância; o papel de filtro impregna-se com o sedimento e impede o regresso à solução. Nestas condições, a quantidade de substância depositada é $cqdx$, sendo c a concentração da solução, q a secção do tubo e dx a distância percorrida pelas partículas no tempo dt . Pela lei de Stokes temos:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \frac{\omega^2 R (\rho_2 - \rho_1)}{\eta} r^2 = K r^2 \quad \text{R = distância do papel de filtro ao centro de rotação}$$

$$e \quad dc = \frac{cqdx}{qh} = \frac{cKr^2 dt}{h} \quad h = \text{altura da solução no tubo}$$

Integrando vem:

$$\log \frac{c_0}{c_t} = \frac{Ktr^2}{h}$$

$$e \quad c_0 = \text{concentração inicial} \\ c_t = \text{concentração depois do tempo } t$$

$$r = \sqrt{\log \frac{c_0}{c_t} \frac{h}{Kt}}$$

Medindo a variação da concentração com o tempo, para o que se pode parar a centrifugadora, podemos calcular o raio da partícula suposta esférica. Trabalhando com soluções coloidais de ouro e com coloides orgânicos, Schlesinger obteve bons resultados para partículas com raios compreendidos entre $5 \mu\mu$ e $50 \mu\mu$. O método tem um grande interesse, pois permite com um aparelho acessível e não extraordinário como a ultracentrifugadora, de que só existem dois exemplares no mundo (Upsala e Wisconsin), obter o tamanho da partícula por centrifugação.

Assim se possam realizar as condições que servem de base ao método.

Pelos métodos de sedimentação livre ou centrifugação, pode-se ir um pouco mais longe e, para soles polidispersos, determinar a distribuição da substância pelas partículas de diferentes tamanhos. Isto não quer dizer que os outros métodos o não permitam, mas não foram ainda utilizados para esse fim. Por exemplo, no caso da difusão livre, desde que não seja observada a lei de Fick, podemos concluir que o sole é polidisperso, quando não intervenham as causas de erro que citámos.

O método de Svedberg e Rinde ⁽⁹⁰⁾ consiste em deixar sedimentar a solução durante algum tempo e estudar depois a distribuição da concentração por toda a massa do sole.

Se deixarmos sedimentar, durante um tempo t , uma solução polidispersa, as partículas com raios superiores a r estarão a uma distância, da superfície x , que é dada pela equação:

$$\frac{x}{t} = \frac{2(\rho_2 - \rho_1)r^2g}{9\eta} = \frac{r^2}{A^2t}$$

Derivando;

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{A}{2\sqrt{x}}$$

A variação da concentração com o raio é:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = \frac{\frac{\partial c}{\partial x}}{\frac{\partial r}{\partial x}}$$

Determinando $\frac{\partial c}{\partial x}$ ficamos conhecendo $\frac{\partial c}{\partial r}$ e, portanto, a distribuição da substância pelos diferentes raios. Temos:

$$\int_{r=0}^{r=\infty} \frac{\partial c}{\partial r} dr = c \quad c = \text{concentração total da solução}$$

O valor de $\frac{\partial c}{\partial x}$ foi determinado por Svedberg, nas soluções de oiro, estudando a curva de absorção, de raios X, da solução.

O método de Odén (⁹¹), depois também usado por Svedberg, estuda, pelo processo já citado, a variação, da quantidade de sedimento, com o tempo. Esta quantidade P é composta por duas partes, uma que é formada pelas partículas de dimensões correspondentes a um depósito completo, e a outra pelas partículas em sedimentação. Temos, visto que $\frac{\partial P}{\partial t}$ é constante para as partículas em sedimentação:

$$P = S + t \frac{\partial P}{\partial t}$$

e, portanto,

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -t \frac{\partial^2 P}{\partial t^2}.$$

Além disso temos:

$$\frac{\partial S}{\partial r} = \frac{\frac{\partial S}{\partial t}}{\frac{\partial t}{\partial r}}.$$

O valor de $\frac{\partial r}{\partial t}$ é dado pela lei de Stokes, como já vimos.

Odén determina os valores das derivadas, por um método gráfico.

Com a ultracentrifugadora também se atinge o mesmo fim, e a teoria do método é semelhante à estudada para a sedimentação livre. O valor de $\frac{\partial r}{\partial x}$ tem de ser calculado pela equação:

$$r = \sqrt{\frac{q \eta \log \frac{x}{x_0}}{2 (\rho_1 - \rho_2) \omega^2 t}}$$

Vejam-se os trabalhos de Svedberg (⁹²).

Deslocamento da partícula num campo eléctrico.

Se o ião coloidal não fôr influenciado, apreciavelmente, pelos outros iões da solução, a sua velocidade de cataforese é dada pela equação :

$$ze = 6 \pi \eta r \frac{V}{F} = 6 \pi \eta r v.$$

z = valência do ião
 e = carga do electrão
 F = campo eléctrico
 V = velocidade do ião
 v = mobilidade do ião

Além disso, determinando o valor do electro-equivalente do coloide, a carga da partícula é dada pela equação :

$$zk = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho. \quad k = \text{electro-equivalente do coloide}$$

ρ = densidade da substância que forma o coloide

Das duas equações anteriores tiramos :

$$r = \sqrt{\frac{9 vk \eta}{2 \rho l}}.$$

Estas medidas podem, portanto, servir para a determinação do raio da partícula. A primeira equação, utilizada por Duclaux, está sujeita a sérias objecções, pois a sua validade prende-se com o problema da estrutura da dupla camada eléctrica, sobre que não há ainda acôrdo. Esta questão será tratada ulteriormente; desde já podemos dizer que a equação de Duclaux será verdadeira para soluções infinitamente diluidas, caso aceitemos a teoria de Stern para a dupla camada; esta teoria compara o movimento da partícula ao movimento dum ião, como é lógico. Para as soluções com concentrações da ordem de grandeza que tratamos, temos, contudo, de entrar com as correcções de Debye e Hückel.

O método é muito pouco seguro e leva a resultados que não concordam com os obtidos por outros processos, o que é natural; as causas de erro são muito grandes e, mesmo entrando com as correcções de Debye e Hückel, não conseguimos levantar a discordância.

Como causas mais importantes temos a notar, primeiro, as

que derivam ou de não empregarmos a teoria de Debye e Hückel, ou então de a empregarmos com a simplificação feita pelos autores; temos, além disso, de notar que a densidade da partícula não é a da substância seca, pois há a contar com a hidratação; também a lei de Stokes só se aplica a partículas esféricas.

A velocidade de cataforese pode ser medida directamente no ultramicroscópio, ou pelos processos que conhecemos para a determinação da mobilidade dos iões. Para pormenores veja-se o trabalho de Reitstoetter e Prausnitz «*Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse*» onde veem referências à extensa literatura original.

Métodos fundados na medida da pressão osmótica.

A pressão osmótica está ligada, com o volume ocupado na solução, por um grama do coloide, pela equação de Budde:

$$P(V - b) = \frac{kT}{M}$$

P = pressão osmótica
 V = volume ocupado, na solução, por 1 grama de coloide.
 b = volume próprio de 1 grama de coloide
 M = pêso de partícula

Esta equação é apenas válida para partículas descarregadas e para soluções diluídas. O valor de b não pode ser tomado como o volume da substância seca, pois devemos contar com uma hidratação importante, que pode variar com a concentração do sole. Em todo o caso, temos sempre:

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \frac{PV}{kT} = M.$$

O valor de b pode ser calculado pelo processo que foi indicado por Schulz, e a que já nos referimos quando tratámos da hidratação da partícula.

A fórmula proposta por Ostwald: ⁽⁹³⁾

$$P = RTn + P_0 c^k,$$

n = número de partículas por unidade de volume
 c = concentração de substância dentro duma partícula
 k e P_0 = constantes

em que adiciona à pressão osmótica a pressão de imbibição, deriva duma má interpretação. A pressão das partículas é necessariamente igual à pressão do meio que as contém, e a água que absorvem corresponde, caso se aceite a teoria de Schulz, à que absorveria um gele a sobre-pressão igual à pressão osmótica. Outras fórmulas tem sido propostas, mas a sua aplicação é muito restrita e não merecem menção especial.

Quando se trata de partículas carregadas, temos de entrar com a correcção de Donnan⁽⁹⁴⁾, pois, de todos os componentes da solução, só o ião coloidal não é capaz de atravessar a parede. Para evitar a separação de cargas forma-se um potencial, chamado de membrana, o que faz variar a distribuição dos iões pelas duas soluções.

Imaginemos que dum lado da membrana temos um sal coloidal com ião contrário monovalente e com a concentração molar $\frac{c_1}{z}$; coloquemos do outro lado da membrana uma solução, dum electrólito dialisável tendo um ião comum com o sal coloidal e o outro ião também monovalente, com a concentração molar c_2 ; consideremos volumes iguais de solução dum e doutro lado da membrana. Quando o sal passa para o outro lado da membrana, a concentração diminui, do seu lado, de x , e aumenta, do outro lado, da mesma quantidade. A pressão osmótica, desprezando a correcção devida ao volume próprio das partículas, é dada pela equação:

$$\begin{aligned} P &= RT \left(\frac{c_1}{z} + c_1 + 2x - 2(c_2 - x) \right) \\ &= RT \left(c_1 + \frac{c_1}{z} + 4x - 2c_2 \right). \end{aligned}$$

A condição de equilíbrio é representada pela equação:

$$(c_2 - x)^2 = (c_1 + x)(x),$$

que significa que as moléculas neutras devem ter igual concentração dos dois lados. Portanto:

$$P = RT \left(\frac{c_1}{z} + \frac{c_1^2}{c_1 + 2c_2} \right).$$

Vemos que a pressão osmótica não é a que corresponde às partículas coloidais. Em presença dum excesso de electrólito, a expressão torna-se em :

$$P = RT \frac{c_1}{z}$$

e a correcção de Donnan desaparece, mas, a não ser em soluções muito diluídas, é preciso juntar uma quantidade de electrólito que causará a precipitação da solução, ou pelo menos uma grande alteração no equilíbrio da mesma.

As medidas de pressão osmótica tem sido muito utilizadas na determinação de pêsos de partículas, mas nem sempre com a devida correcção, não só por se não atender à teoria de Donnan como também por não se esperar tempo suficiente para haver equilíbrio. Caso este leve muito tempo a atingir, pode ser que a solução sofra durante esse tempo envelhecimento apreciável, e o método torna-se inaplicável. Vejam-se os trabalhos de Soerensen⁽⁹⁵⁾, Zsigmondy⁽⁹⁶⁾, Adair⁽⁹⁷⁾, Svedberg⁽⁹⁸⁾, Bjerrum⁽⁹⁹⁾, Loeb⁽¹⁰⁰⁾, etc.

No estudo do equilíbrio de Donnan, a equação de equilíbrio implica a aplicação da lei da acção da massa aos electrólitos fortes, o que não é lícito para as concentrações com que se pode trabalhar. Deve ser feita a aplicação das novas teorias sobre a acção interiónica como faz recentemente Donnan⁽¹⁰¹⁾.

Método baseado na medida da constante dieléctrica.

A propósito da determinação da água de hidratação, já falamos no método de Marinesco. Aí vimos que chegou à fórmula :

$$V_M = \frac{1}{3} \frac{\lambda_A}{c} \frac{RT}{\eta_0}$$

Para partículas não hidratadas :

$$V_M = \frac{M}{\rho}$$

e o raio é dado pela relação :

$$V_M = \frac{4}{3} \pi r^3$$

Para partículas hidratadas é preciso conhecer a densidade da partícula (substância mais água de hidratação), e para esse fim temos de conhecer a água de hidratação.

O factor água de hidratação tem de ser sempre tomado em conta quando se passa de peso de partícula para volume de partícula, isto tanto neste método como em todos os já estudados. A partícula hidratada tem densidade diferente da substância que forma o coloide, pura e seca, e mesmo nada garante que as forças em partículas muito pequenas sejam iguais às das partículas macroscópicas, e que, portanto, na partícula coloidal a substância figure com a densidade macroscópica.

Métodos fundados em medidas de viscosidade.

Quando tratámos da forma das partículas, referimo-nos à teoria de Kuhn sobre a birrefringência e a viscosidade. Vimos que Kuhn chegou às fórmulas:

$$\eta_1 - \eta_2 = N (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\pi}{64} G \frac{\eta s^3}{KT}$$

$$\eta_{rel} = 2,5 G + \frac{G}{16} \left(\frac{s}{d} \right)^2$$

s = comprimento da partícula
 d = diâmetro da partícula
 G = volume próprio da substância coloidal contida em 1 c. c. de solução

Para partículas muito alongadas a fórmula anterior transforma-se em:

$$\eta_{rel} = \frac{G}{16} \left(\frac{s}{d} \right)^2,$$

Caso conheçamos G , podemos determinar o valor de s e d , e, portanto, o peso da partícula e o seu volume.

G é, quasi sempre desconhecido, e, portanto, temos que nos limitar a determinar o peso de substância (peso total menos água de hidratação) contido numa partícula. O volume da partícula seca é dado pela equação:

$$V_o = V \frac{G_o}{G} = \frac{\pi}{4} s^3 \cdot \frac{1}{G} \frac{d^2}{s^2} G_o = \frac{\pi}{4} \frac{G_o}{G} s d^2$$

G_o = volume da substância contida na unidade de volume menos o volume da água de hidratação

Aplicando a densidade no estado sólido, chegamos ao peso desejado. G_0 deduz-se a partir da densidade da substância que forma o coloide seco e da concentração de solução.

As fórmulas de Kuhn são, como já dissemos, uma primeira aproximação e os resultados não podem, portanto, ser de muita confiança; o próprio autor o faz notar.

Staudinger⁽¹⁰²⁾ deduziu também uma fórmula que nos dá o peso molecular em função da viscosidade. Parte para isso da fórmula de Einstein e supõe que o volume, que na solução deve ser atribuído a uma partícula, não é o seu volume próprio, mas o volume dum cilindro com o diâmetro igual ao seu comprimento e com uma altura igual à espessura da partícula. Isto resulta, segundo o autor, da rotação constante da partícula. Para os seus cálculos convém transformar um pouco a fórmula de Einstein:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 vN) \quad \text{ou} \quad \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2,5 vN = \eta_{sp}$$

η_{sp} é aquilo a que Staudinger chama viscosidade específica.

Supunhamos agora uma série de polímeros com graus de de polimerização crescentes, e que as moléculas simples estão no prolongamento umas das outras; o peso molecular é proporcional ao comprimento da molécula do polímero, e o volume, ou o raio de acção, na linguagem de Staudinger, é proporcional ao quadrado do comprimento. Temos:

$$N = K \frac{1}{l}$$

N = número de moléculas correspondentes a um certo peso

$$V = K_1 l^2$$

V = raio de acção das moléculas
 l = comprimento do polímero.

e portanto:

$$\eta_{sp} = 2,5 V N = K_2 l = K_3 M. \quad M = \text{peso molecular}$$

Quere dizer, a viscosidade específica de soluções, com concentrações, em peso, iguais, mas formadas por moléculas de tamanhos diferentes, é proporcional ao peso molecular.

A fórmula de Staudinger mostrou-se verdadeira para polímeros de ordem inferior, para que a medida de peso molecular pelos processos correntes é possível. Assim determinou Staudinger a constante que aparece nas suas fórmulas. Além disso, o peso molecular assim calculado mostra-se, dentro de largos limites, independente da temperatura.

O método de Staudinger pode levar a resultados verdadeiros, mas as suas permissas são falsas. Em primeiro lugar, da rotação da molécula resultaria uma esfera de acção e não um cilindro de acção como Staudinger supõe, e, além disso, a fórmula de Einstein só se aplica a partículas esféricas, como bem o mostra a sua dedução. Para partículas não esféricas, a primeira aproximação é dada pela teoria de Kuhn. Admitindo esta teoria, a fórmula de Staudinger pode ser verdadeira, mas nêsse caso as moléculas têm forma de elipsoides, forma que Kuhn (⁴⁰³), com auxílio da mecânica estatística, mostrou ser a mais provável em cadeias longas; à mesma conclusão chegou Haller (⁴⁰⁴).

No laboratório de Svedberg (⁴⁰⁵), estudos feitos sobre a borra demonstraram que essas soluções eram heterodispersas e que o peso molecular médio não concordava com o obtido por Staudinger.

Pelo menos para homólogos inferiores, é provável que as moléculas sejam elipsoides, pois as fórmulas de Staudinger são uma consequência directa da experiência.

Conclusão.

A grandeza determinada pelos métodos estudados não é sempre a mesma, e assim temos:

Métodos que determinam o peso da partícula desidratada: a contagem directa, os que se fundam no equilíbrio de sedimentação, a pressão osmótica, o método de Kuhn e o de Staudinger. Para sabermos o volume precisamos de conhecer a densidade da partícula com água de hidratação.

Métodos que determinam o raio da partícula suposta esférica: os que se fundam na determinação do coeficiente de difusão, na ultrafiltração e no movimento num campo eléctrico. Os resultados só são de confiança quando se aplicam a partículas esféricas, de contrário obtemos, quando muito, um raio médio.

Para sabermos o pêso da partícula temos de conhecer a densidade da partícula com água de hidratação.

Os métodos que se fundam na velocidade de sedimentação formam uma transição, pois na força que provoca o movimento entra o pêso, e no atrito entra o diâmetro da partícula. Para resultados exactos devem-se modificar as fórmulas.

O método de Marinesco dá-nos o volume total, e, portanto, é preciso conhecer a densidade da partícula hidratada para podermos saber o seu pêso.

As radiações electrónicas e os raios X dão-nos a forma das partículas e, se o líquido de hidratação diferir pouco do líquido intermicelar e formar um involucro à partícula, as dimensões são as da partícula desidratada; se o líquido se distribuir pelo organismo cristalino, as dimensões são as da partícula hidratada. As mesmas considerações podemos fazer a respeito do método de Gerhardt.

A densidade da partícula hidratada pode ser determinada a partir da fórmula das misturas, entrando com a densidade da substância que forma o coloide e com a densidade do líquido de hidratação; é preciso conhecer a percentagem de água de hidratação, determinação que já foi estudada. O resultado não é rigoroso.

Em conjunto, podemos dizer que os métodos descritos ainda são muito incertos; valores obtidos, por autores diferentes e pelo mesmo método, não concordam, e ainda muito menos concordam, geralmente, os obtidos por métodos diferentes. A título de exemplo, citaremos os resultados seguintes:

Svedberg⁽¹⁰⁶⁾ obteve por centrifugação, para a albumina do ovo, o pêso molecular 34500, Soerensen⁽¹⁰⁷⁾, por medidas de pressão osmótica, o valor 34000, Hewit⁽¹⁰⁸⁾ pelo mesmo processo 43000, Groeh⁽¹⁰⁹⁾ por medidas de difusão 2900.

Para a gelatina obteve Marinesco⁽¹¹⁰⁾ 11300, Adair⁽¹¹¹⁾ 68000, Loeb⁽¹¹²⁾ 25000, Schulze⁽¹¹³⁾, 72500, Svedberg⁽¹¹⁴⁾ considera o sole heterodisperso.

Erbe⁽¹¹⁵⁾ mediu por vários processos o tamanho da partícula duma solução de sílica em glicerina. Por contagem directa obteve o valor 160 $\mu\mu$, que julga exagerado por a solução conter partículas invisíveis; usando ultrafiltros de Bechold obteve 30 $\mu\mu$, valor que julga baixo; por centrifugação, segundo Schlesinger, obteve o valor 42 $\mu\mu$, que julga baixo, e com incertezas devidas ao desconhecimento da viscosidade e da diferença de densidade;

por difusão livre, o valor $0,63 \mu\mu$ exageradamente baixo; por difusão em geles obteve o valor $45 \mu\mu$ que julga o de mais confiança.

A discordância é por vezes ainda maior, mas isto também deriva, em parte, do facto de nem todos os investigadores trabalharem com soles preparados nas mesmas condições. Os soles são por vezes tão sensíveis que é difícil obter dois soles iguais.

O estudo teórico e experimental do tamanho da partícula tem sido um tanto desprezado, pois dificilmente leva a resultados aparatosos. Contudo, julgamos que esse estudo, antes de qualquer outra determinação, evitaria muito a confusão que há actualmente no domínio da Química Coloidal.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Zsigmondy. Ann. der Phys. (4) 10-16-1903.
- 2) Siedentopf. Ber. Phys. Ges. 12-6-1910.
- 3) Zsigmondy. Zeit. phys. Chem. 56-67-1906.
- 4) Bjoernson. Koll. Zeit. 27-18-1920.
- 5) Westgern. Dissertation. Upsala. 1915.
- 6) Wintgen. Zeit. phys. Chem. 104-307-1923.
- 7) Reisig. Dissertation. Erlangen. 1908.
- 8) Odèn. Zeit. phys. Chem. 82-79-1912.
- 9) Wiegner. Koll. Zeit. 2-213-1910.
- 10) Bechold und Hebler. Koll. Zeit. 2-213-1910.
- 11) Mecklemburg. Koll. Zeit. 14-172-1914, 15-149-1915, 16-97-1916.
- 12) Kabelik. Koll. Zeit. 31-73-1922.
- 13) Gerhardt. Zeit. phys. Chem. 35-697-1926, 35-718-1926, 44-397-1927.
- 14) Siedentopf. Koll. Zeit. 36-1-1925.
- 15) Laue. Zeit. Krist. 64-115-1926.
- 16) Brill. Zeit. Krist. 72-398-1930.
- 17) Brill. Zeit. Krist. 74-147-1930.
- 18) Scherrer. Goett. Nachr. Juli 1918.
- 19) Herzog. Koll. Zeit. 37-357-1925.
- 20) Björnstahl. Koll. Zeit. 37-377-1925.
- 21) Davisson and Germer. Phys. Rev. 30-705-1927.
- 22) Brill. Zeit. Krist. 87-275-1934.
- 23) Schoebitz. Phys. Zeit. 32-37-1931.
- 24) Laue. Zeit. Krist. 84-1-1933.
- 25) Mongan. Helv. Phys. Acta. 5-341-1932.
- 26) Tammann. Zeit. phys. Chem. 10-255-1892.

- 27) Manegold. Koll. Zeit. 56-140-1932.
- 27a) Weiser. Journ. Phys. Chem. 34-335-1930, Colloid. Symp Monogr. 7-275.
- 28) Bechold. Zeit. phys. Chem. 64-328-1908.
- 29) Michaëlis. Koll. Zeit. 62-2-1933.
- 30) Duclaux. Rev. Gen. Apl. Ind. 2-130-1934.
- 31) Manegold. Loc. cit.
- 32) Erbe. Koll. Zeit. 59-32-1935.
- 33) Malfitano. Compt. rend. 139-1221-1904.
- 34) Bjerrum und Manegold. Koll. Zeit. 42-97-1927, 43-5-1927.
- 35) Manegold. Koll. Zeit. 55-273-1931, 56-7-1932.
- 36) Michaëlis. Loc. cit.
- 37) Duclaux e Errera. Rev. Gen. Coll. 2-130-1934.
- 38) Erbe. Loc. cit.
- 39) Brinkman. Biochem. Zeit. 139-261-1923.
- 40) Bechold. Koll. Zeit. 55-172-1931.
- 41) Erbe. Loc. cit.
- 42) Simon und Neth. Zeit. an. allg. Chem. 168-221-1927.
- 43) Collander. Koll. Beih. 19-72-1924, 20-273-1925.
- 44) Manegold. Loc. cit.
- 45) Bechold. Koll. Zeit. 55-172-1931.
- 46) Citado no artigo anterior.
- 47) Idem.
- 48) Erbe. Koll. Zeit. 63-277-1933.
- 49) Piza. Koll. Zeit. 63-139-1933.
- 50) Einstein. Zeit. Elektrochem. 14-235-1908.
- 51) Einstein. Loc. cit.
- 52) Svedberg. Kolloidchemie.
- 53) Seddig. Phys. Zeit. 9-465-1908.
- 54) Henri. Compt. rend. 146-1024-1908, 147-62-1908.
- 55) Perrin. Compt. rend. 149-549-1909.
- 56) Nordlund. Zeit. phys. Chem. 87-40-1914.
- 57) Perrin. Loc. cit.
- 58) Fuerth. Handbuch der physikalische und technische Mechanik.
- 59) Przibam. Stzber. Akad. Wiss. Wien. 121 (IIA) 2339-1912, 122 (IIA) 1895-1913, 123 (IIA) 1205-1914.
- 60) Gans. Ann. Phys. (4) 87-935-1928.
- 61) Svedberg. Loc. cit.
- 62) Svedberg. Loc. cit.
- 63) Cohen und Bruins. Zeit. phys. Chem. 103-349-1922.
- 64) Fuerth. Loc. cit.
- 65) Thovert. Ann. de Cim. et de Phys. (7) 26-366-1902, (9) 2-369-1914.
- 66) Procopiu. Ann. de Chim. et de Phys. (9) 9-109-1918.
- 67) Westgern. Zeit. phys. Chem. 89-63-1914.
- 68) Nernst. Chimie Générale.
- 69) Euler. Zeit. an. Chem. 3-59-1920.
- 70) Manegold. Loc. cit.
- 71) Fricke. Zeit. Elektrochem. 31-342-1925.
- 72) Fuerth. Loc. cit.

- 73) Liesegang. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden.
- 74) Boselli. Compt. rend. 152-133-1911.
- 75) Ver Hahn. Dispersoidanalyse.
- 76) Odén. Bull. Geog. Inst. Upsala. 16-1916.
- 77) Svedberg und Rinde. Journ. Amer. Chem. Soc. 45-943-1923.
- 78) Perrin. Comp. rend. 146-968-1908.
- 79) Einstein. Ann. der Phys. (4) 17-549-1905.
- 80) Perrin. Loc. cit.
- 81) Perrin. Les atomes.
- 82) Westgern. Zeit. phys. Chem. 89-63-1914, Zeit. an. Chem. 93-231-915.
- 83) Barton and Bishop. Proc. Roy. Soc. A 100-1414-1922.
- 84) Fuerth. Zeit. phys. Chem. 40-351-1926. Levine. Proc. Roy. Soc. A 146-597-1934.
- 85) Svedberg. Koll. Zeit. 67-2-1934.
- 86) Svedberg. Loc. cit.
- 87) Dumanski e Zobotinsky. Koll. Zeit. 12-6-1913.
- 88) Tisellius. Koll. Zeit. 59-306-1932, Adair. Far. Soc. Gen. Discus. 1935.
- 89) Schlesinger. Koll. Zeit. 67-2-1934.
- 90) Svedberg. Kolloidchemie.
- 91) Odén. Loc. cit.
- 92) Svedberg. Loc. cit.
- 93) Ostwald. Koll. Zeit. 24-7-1919.
- 94) Donnan. Koll. Zeit. 61-160-1932, Far. Soc. Gen. Disc. 1935.
- 95) Soerensen. Proteins.
- 96) Zsigmondy. Kolloidchemie.
- 97) Adair. Loc. cit. Donnan. Loc. cit.
- 98) Svedberg. Loc. cit.
- 99) Bjerrum. Zeit. phys. Chem. 110-656-1924.
- 100) Loeb. Les proteines.
- 101) Adair. Loc. cit., Donnan. Loc. cit.
- 102) Staudinger. Die hochmolekularen organischen Verbindungen.
- 103) Kuhn. Koll. Zeit. 68-2-1934.
- 104) Haller. Koll. Zeit. 50-257-1931.
- 105) Signer. Koll. Zeit. 70-24-1935.
- 106) Svedberg. Loc. cit.
- 107) Soerensen. Loc. cit.
- 108) Hewit. Biochem. Journ. 23-1079-1929.
- 109) Groeh. Biochem. Zeit. 173-249-1926.
- 110) Marinesco. Journ. Chim. Phys. 28-53-1931
- 111) Adair. Proc. Roy. Soc. 108-627-1925.
- 112) Loeb. Loc. cit.
- 113) Schulze. Zeit. phys. Chem. 158-237-1931.
- 114) Svedberg. Loc. cit.
- 115) Erbe. Koll. Zeit. 73-1-1935.

IV) Potencial ζ . Estrutura da dupla camada.

Para o conhecimento da estabilidade duma solução coloidal, tem especial importância o conhecimento da diferença de potencial entre a partícula e a solução. A variação de energia livre, ligada à reunião de duas partículas, depende desta diferença, que é conhecida com o nome de potencial ζ .

Helmholtz e Smoluchowsky ⁽¹⁾ supõem que a partícula e os iões de sinal contrário formam uma dupla camada em que os dois folhetos estão a distâncias da ordem de grandeza dos diâmetros moleculares. Supõem, além disso, que, quando aplicamos um campo eléctrico, os dois folhetos se movem em relação um ao outro, e assim a solução coloidal conduz a corrente eléctrica. Baseando-se nestas ideias, Smoluchowsky deduz para a mobilidade u (velocidade provocada por um campo igual à unidade) a expressão:

$$u = \frac{\zeta D}{4 \pi \eta} \quad \begin{array}{l} D = \text{constante dieléctrica do meio} \\ \eta = \text{viscosidade do meio} \end{array}$$

A equação é independente da forma e tamanho da partícula.

A carga da partícula será então dada pela fórmula:

$$\zeta = \frac{4 \pi \delta r e}{D (r + \delta)} \quad \begin{array}{l} e = \text{densidade superficial de carga na partícula} \\ \delta = \text{espessura da dupla camada} \\ r = \text{raio da molécula} \end{array}$$

Para pequenos valores de δ temos, independentemente da forma e tamanho da partícula:

$$\zeta = \frac{4 \pi \delta e}{D}$$

A teoria de Helmholtz-Smoluchowsky não se pode hoje admitir e temos de supor, como o fizeram primeiro Gouy ⁽²⁾ e depois Gyemant ⁽³⁾, que os iões, devido à agitação térmica, se acham espalhados no líquido intermicelar. Gyemant aplicou, para obter esta distribuição, as fórmulas deduzidas por Debye e Hückel para os electrólitos fortes.

Nesta hipótese a relação entre a carga e o potencial toma a forma:

$$\zeta = \frac{e}{D} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_0 + \delta} \right)$$

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\frac{4 \pi N \varepsilon^2}{D k T} \sum c_i z_i}}$$

e = carga da partícula
 r = raio da partícula
 N = número de Avogadro
 ε = carga do electrão
 c_i = concentração do ião i em moles por c. c.
 z_i = valência do ião i

A relação entre a mobilidade e o potencial é dada pela teoria de Onsager⁽⁴⁾. Supõe este autor que o movimento do ião, que, caso não estivesse electrizado, seguiria a lei de Stokes, sofre os seguintes impedimentos: 1) como o ião e a atmosfera se movem em sentido contrário, e como esta leva certo tempo a refazer-se, isto provoca uma separação de cargas eléctricas e, portanto, um campo que se opõe ao movimento do ião; 2) a força de atrito não corresponde ao movimento do ião em relação aos electrodos, mas à velocidade do ião em relação à sua atmosfera, que se move em sentido contrário em relação aos mesmos electrodos. Calculando estes impedimentos chega Onsager à expressão:

$$u_1 = u_1^0 - \left(\frac{0,976 \times 10^6}{(DT)^{\frac{3}{2}}} \omega u_1^0 + \frac{29 z_1}{(DT)^{\frac{1}{2}} \eta} \right) \sqrt{(z_1 + z_2) c}$$

$$\omega = z_1 z_2 \frac{q}{1 + \sqrt{q}}$$

$$q = \frac{z_1 z_2 (u_1^0 + u_2^0)}{(z_1 + z_2) (z_1 u_1^0 + z_2 u_2^0)}$$

u_1^0 = mobilidade da partícula à diluição infinita
 u_1 = mobilidade da partícula à diluição dada
 u_2^0 e u_2 = o mesmo para o ião contrário
 η = viscosidade do meio
 z_1 = valência da partícula
 z_2 = > do ião contrário

Desde que conheçamos a valência do ião contrário e a mobilidade da partícula, podemos calcular a valência desta e, a partir da valência pela fórmula já citada, o potencial ζ .

Para soluções com concentrações que permitem as simplificações de Debye e Hückel, e desprezando a correcção devida ao

tempo de relaxe da atmosfera, deduz-se ⁽⁵⁾, para partículas esféricas, a fórmula:

$$u = \frac{\zeta D}{6 \pi \eta}$$

Para partículas cilíndricas temos:

$$u = \frac{\zeta D}{4 \pi \eta}$$

É lícito desprezar a correcção do tempo de relaxe da atmosfera quando um dos iões tem uma valência muito mais elevada que o outro e quando nos referimos ao ião de valência mais elevada. Na fórmula que citamos, esta correcção corresponde ao primeiro termo, e é fácil verificar o que dizemos.

Henry ⁽⁶⁾ retomou os estudos de Onsager e tomou em conta a deformação do campo eléctrico devido à presença da partícula. Assim deduziu que, quando a espessura da dupla camada é muito pequena em relação ao raio da partícula e quando a conductibilidade da partícula é igual à conductibilidade da solução, a fórmula de Debye é verdadeira para partículas esféricas; para partículas cilíndricas é verdadeira a fórmula de Smoluchowsky. Quando se trata de partículas isoladoras, a fórmula de Smoluchowsky é verdadeira para todas as formas e tamanhos.

Caso a espessura da dupla camada seja da ordem de grandeza do raio da partícula, ou maior, a mobilidade é dada pelas expressões:

$$u = \frac{D\zeta}{4 \pi \eta} \left(1 - \frac{3}{\kappa a} + \frac{25}{\kappa^2 a^2} - \frac{220}{\kappa^3 a^3} + \dots \right)$$

e

$$u = \frac{D\zeta}{6 \pi \eta} \left[1 + \kappa^2 a^2 - \frac{5 \kappa^3 a^3}{48} - \frac{\kappa^4 a^4}{96} + \frac{\kappa^5 a^5}{96} - \frac{11}{96} e^{-\kappa a} \int_{\infty}^{\kappa a} e^{-x} dx \right]$$

$$\kappa = \frac{1}{\delta} \text{ em que } \delta \text{ é dado pela expressão de Debye e Hückel}$$

a = raio da partícula

A primeira expressão é verdadeira para $\kappa a > 25$ e a segunda para $\kappa a < 5$. Devemos usar para pequenos raios a fórmula de

Debye, e para grandes raios a de Smoluchowsky. Estas conclusões são experimentalmente justificadas por Henry.

O assunto foi ainda estudado por Bikerman (⁷), que chega à expressão:

$$u = \frac{D\zeta}{4\pi\eta} \left(1 - \frac{2\chi_{\omega}}{\chi(L-r) + 2\chi_{\omega}} \right)$$

χ = conductibilidade da solução
 L = comprimento da vareta cilíndrica
 r = raio da vareta cilíndrica.

em que χ_{ω} é a conductibilidade superficial da partícula, referida a um cm^2 , que é dada para iões monovalentes pela fórmula de Urban, White e Strassner (⁸), que julgamos preferível à de Bikerman, visto ser deduzida pela forma segura de Debye e Hückel, e não pela de Gouy:

$$\chi_{\omega} = \sqrt{\frac{DRT}{2\pi F^2}} c \left(e^{\frac{\zeta F}{2RT}} - 1 \right) \left(u_c + \frac{DRT}{2\pi\eta} \right) +$$

$$+ \sqrt{\frac{DRT}{2\pi F^2}} c \left(e^{-\frac{\zeta F}{2RT}} - 1 \right) \left(u_a + \frac{DRT}{2\pi\eta} \right).$$

c = concentração do electrólito; F = Faraday

u_c e u_a = mobilidade do ião positivo e negativo

Bikerman supõe que, devido à conductibilidade superficial da partícula, se forma um campo contrário que se opõe ao movimento da mesma, e que o movimento segue a lei de Smoluchowsky.

As deduções de Bikerman não nos parecem muito seguras, mas explicam os resultados obtidos por Monaghan, White e Strassner (⁹) que, determinando a relação entre a velocidade de cataforese e a de electrosmose com superfícies iguais (usaram capilares de Pyrex e partículas do mesmo vidro), acharam valores que estão na relação 1/3. Segundo os estudos de Henry, a relação teria, quando muito, o valor 4/6 e, entrando ainda com a influência do raio na espessura da dupla camada, poderíamos ter o valor 1/2. Os citados autores supõem que, a concentrações de electrólito baixas, há uma polarização da dupla camada que impede o movimento da partícula. Esta polarização é sensivelmente o que supõe Bikerman, e de facto é maior a concentrações baixas, em que χ_{ω} tem valores da mesma ordem de grandeza que χ .

Mueller ⁽¹⁾, calculando por um método gráfico, que representa uma maneira mais exacta de integrar as equações de Debye e Hückel, a diferença de potencial entre a partícula e a solução, consegue explicar as curvas de Freundlich e Zeh ⁽⁴⁾ que dão a variação da mobilidade de partículas de As_2S_3 em função da concentração e valência do electrólito junto. As curvas acomodam-se, pelo menos para electrólitos mono e divalentes, com a hipótese de supor a carga da partícula constante e as variações de ζ devidas a variações na espessura da dupla camada. A mobilidade é calculada pela fórmula de Debye.

Tôdas as teorias que acabamos de citar supõem que a viscosidade na dupla camada é igual à viscosidade da solução e supõem que esta segue a lei de Newton. Além disso, tôdas chegam à conclusão de que a mobilidade é independente do campo eléctrico que se usa para a medir, pois os resultados vem já expressos em função de $\frac{U}{H}$, em que U é a velocidade da partícula e H o campo eléctrico que a provoca.

Mooney ⁽²⁾ observou haver casos em que a mobilidade dependia do campo que servia para a medir, e que aumentava à medida que aumentava o campo. Pretendeu explicá-lo supondo que a polarização da dupla camada aumentava com o campo, e que a mobilidade aumentava com a polarização. Vimos que Bikerman chegou á conclusão de que a polarização era independente do campo, mas que diminuía a mobilidade, e que Monaghan e colaboradores chegaram à mesma conclusão.

A explicação do fenómeno deve ser da natureza da que Reichardt ⁽³⁾ e Kohler ⁽⁴⁾ deduziram para explicar os seus próprios resultados, e ainda os de Ettisch e Zwanzig ⁽⁵⁾, e outros.

O potencial ζ existe não só entre uma partícula coloidal e uma solução, como também na superfície de contacto de duas fases com dimensões macroscópicas. O potencial ζ manifesta-se na electrosmose e no potencial de corrente. Smoluchowsky ⁽⁶⁾ deduziu as seguintes expressões para:

1) a quantidade de líquido que, por segundo, atravessa um capilar de raio r e comprimento l , quando entre as extremidades existe uma diferença de potencial E :

$$Q = \frac{r^2 \zeta E D}{4 \eta l};$$

2) a diferença de potencial ε que se manifesta entre as extremidades dum capilar quando forçamos através do capilar um líquido de conductibilidade λ , usando para isso uma diferença de pressão P entre as extremidades:

$$\varepsilon = \frac{P \zeta D}{4 \pi \eta \lambda}.$$

Qualquer das fórmulas é verdadeira quando a secção do capilar é grande em relação à espessura da dupla camada, e quando a viscosidade da dupla camada é igual à viscosidade do líquido e segue a lei de Newton.

Quando a viscosidade da dupla camada é diferente da viscosidade do líquido, mas segue a lei de Newton, temos de tomar em conta o trabalho de Reichardt.

A fôrça tangencial τ_E , provocada a uma distância y da parede e pelo campo eléctrico que actua sobre as cargas livres situadas dentro dum cilindro de raio $r - y$, é dada pela expressão:

$$2 \pi (r - y) \tau_E = 2 \pi \frac{E}{l} \int_y^d (r - y) q dy;$$

E = diferença de potencial
entre as extremidades do capilar
 l = comprimento do capilar
 q = densidade eléctrica

pela lei de Poisson temos:

$$-\frac{4 \pi q}{D} = \frac{d^2 \varphi}{dy^2} - \frac{1}{r - y} \frac{d \varphi}{dy} \quad \varphi = \text{potencial eléctrico}$$

Quando o raio do capilar fôr grande em relação à espessura da dupla camada, podemos desprezar o segundo termo, visto que y tem o valor máximo de d , em que d é a espessura da dupla camada. Temos então:

$$2 \pi (r - y) \tau_E = 2 \pi \frac{E}{l} \int_y^d \frac{D}{4 \pi} \frac{d^2 \varphi}{dy^2} (r - y) dy$$

e

$$\tau_E = -\frac{ED}{4 \pi l} \frac{d \varphi}{dy}.$$

Supondo a força de atrito τ_{μ} , temos:

$$\tau_{\mu} = \eta \frac{du}{dy} \quad u = \text{velocidade do líquido}$$

e como $\tau_{\mu} = \tau_E$, temos:

$$u = - \frac{ED}{4 \pi \eta l} \int_0^d \frac{\eta}{\eta_1} d\varphi \quad \begin{array}{l} \eta = \text{viscosidade do líquido} \\ \eta_1 = \text{viscosidade na dupla camada} \end{array}$$

Como u é a velocidade a partir dos limites da dupla camada e como a espessura desta é desprezível, a quantidade, Q , de líquido que num segundo atravessa electrosmòticamente o capilar, é dada pela expressão:

$$Q = \frac{DE \zeta_1 r^2}{4 \pi \eta l}$$

em que:

$$\zeta_1 = \int_0^d \frac{\eta}{\eta_1} d\varphi.$$

O potencial calculado pela fórmula de Smoluchowsky não corresponde à diferença do potencial entre a parede e o líquido, mas o seu valor é independente da diferença de potencial entre as extremidades do capilar. Quando a viscosidade da dupla camada é igual à viscosidade do líquido, temos a fórmula de Smoluchowsky.

Com a cataforese qualquer coisa de semelhante se deve passar e, nesse caso, não são verdadeiras as fórmulas de Henry. Contudo o potencial calculado deve ser independente do campo eléctrico.

Ettisch e Zwanzig, Kohler, Mooney e outros, acharam que o potencial ζ , calculado pelas fórmulas de Smoluchowsky, no potencial de corrente, na electrosmose, e na cataforese, não era independente das forças que causavam o movimento. Para explicar estes resultados supôs Reichardt que a viscosidade da dupla camada não seguia a lei de Newton, fenómeno muitas vezes

notado com as soluções coloidais. Reichardt supoz que a força tangencial de atrito é dada pela expressão :

$$\tau_u = \eta \frac{du}{dy} + f(y)$$

em que $f(y) = \infty$ para $y = 0$, e $f(y) = 0$ para $y = d$.

A força tangencial provocada pelo campo eléctrico nas condições anteriores é :

$$\tau_E = - \frac{ED}{4\pi l} \frac{d\varphi}{dy}$$

e em equilibrio temos :

$$\frac{ED}{4\pi l} \frac{d\varphi}{dy} = \eta \frac{du}{dy} + f(y) = \tau_E = \tau_u.$$

Como $\frac{d\varphi}{dy}$ é sempre finita, esta equação só é válida quando for $\tau_E > f(y)$. Caso contrário é $\frac{du}{dy} = 0$, e o líquido, ou não se move, ou se move como um corpo sólido. Como nas visinhanças da parede $f(y) = \infty$, há sempre um valor y abaixo do qual o líquido se não move, e y é tanto menor quanto maior for E . Como $\frac{d\varphi}{dy}$ tende para 0 à medida que y tende para d , pode, a partir dum valor y_2 , ser $\tau_E < f(y)$ e, portanto, o líquido mover-se como um corpo sólido. Se integrarmos entre y_1 e y_2 , temos :

$$u = - \frac{DE\zeta_1}{4\pi\eta l}$$

em que :

$$\zeta_1 = \zeta_1 - \frac{4\pi\eta l}{DE} \int_1^2 f(y) dy.$$

Portanto, o potencial calculado pela fórmula de Smoluchowsky depende de E e não representa a diferença de potencial entre a parede e a solução. Uma coisa semelhante se pode passar na cataforese, e assim explicaremos os resultados de Mooney sem precisarmos de recorrer à polarização da dupla camada.

A determinação de ζ a partir da mobilidade está cheia de incertezas e, quando não houver razões para se darem as complicações de Reichardt, as fórmulas mais seguras são talvez as de Henry. Na teoria de Reichardt, à medida que E tende para infinito, o potencial calculado tende para o potencial ζ .

Uma nova complicação surge quando comparamos o potencial ζ com o potencial de Nernst (diferença de potencial da natureza das que se manifestam no contacto entre uma lâmina metálica e uma solução dos seus iões). A diferença entre estes foi notada por Haber (47) e Freundlich (48) não só para as partículas metálicas, como também para o vidro.

O método usado para o potencial de Nernst foi o que agora se aplica à determinação do P_H com o chamado eléctrodo de vidro. A medida do potencial tangencial foi feita por Freundlich a partir de medidas de cataforese, e verificou que os valores eram completamente diferentes. Substâncias como o nitrato de tório que faziam variar fortemente a diferença de potencial tangencial ou potencial ζ , provocando mesmo uma mudança de sinal, pouco influíam na diferença de potencial perpendicular ou de Nernst. A variação da diferença de potencial tangencial com a concentração dos electrólitos será referida mais adiante, pois é de extrema importância.

Os factos expostos não tem explicação possível na teoria de Helmholtz-Smoluchowsky; as duas diferenças de potencial eram necessariamente iguais. Na teoria de Gouy (49) é possível explicar uma diferença, pois a queda de potencial manifesta-se a uma distância apreciável da partícula e, se supuzessemos que até uma certa distância o líquido se movia com a partícula e que para distâncias maiores se movia em sentido contrário, poderíamos explicar que o potencial ζ fôsse uma fracção do potencial de Nernst, mas nunca que fôsse de sinal contrário. A teoria de Stern explica esta aparente anomalia.

Stern (20) supõe que temos a considerar duas camadas: a primeira é formada por iões adsorvidos e está intimamente ligada à partícula, a segunda está disseminada no líquido como supõe Gouy. A diferença de potencial perpendicular ou de Nernst é a diferença entre o potencial da partícula e o potencial no interior da solução; a diferença de potencial tangencial ou potencial ζ é a diferença de potencial entre a primeira camada e a

solução. Supondo que os iões adsorvidos seguem uma isotérmica de Langmuir, chega Stern à fórmula :

$$K_o (\varphi_o - \varphi_1) = F Z \left(\frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{\Phi_c - F\zeta}{kT}}} - \frac{1}{2 + \frac{1}{c} e^{\frac{\Phi_a + F\zeta}{kT}}} \right) +$$

$$+ K \sqrt{c} \left(e^{\frac{F\zeta}{2kT}} - e^{-\frac{F\zeta}{2kT}} \right)$$

$K_o, Z, K =$ constantes
 $\varphi_o =$ diferença de potencial de Nernst
 $c =$ concentração equivalente
 $F =$ faraday
 Φ_a e $\Phi_c =$ potenciais de adsorção do anião e catião

Por potencial de adsorção entende-se o trabalho não eléctrico que é preciso fornecer para transportar um ião da solução para a superfície.

Discutindo a função que acabamos de indicar, podemos facilmente explicar os resultados de Freundlich, e explicamos, além disso, o facto, muitas vezes notado, de o valor absoluto da diferença de ζ passar por um máximo quando varia a concentração do electrólito. Se o potencial de adsorção do ião de sinal contrário àquele que teria a partícula se actuasse apenas o potencial de Nernst fôr muito menor que o potencial de adsorção do ião do mesmo sinal, o potencial ζ tem sinal contrário ao de Nernst; este fenómeno é correntemente observado.

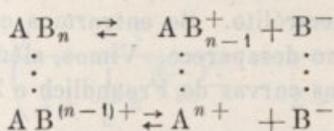
Desprezando o potencial de Nernst e supondo que a carga da partícula é apenas devida a uma adsorção, Gyemant⁽²¹⁾ deduz a equação :

$$\zeta = \frac{K_1 \sqrt{c} \left(n_c e^{\frac{\Phi_c}{kT}} - n_a e^{\frac{\Phi_a}{kT}} \right)}{1 + K_1 \sqrt{c} \left(n_c^2 e^{\frac{\Phi_c}{kT}} - n_a^2 e^{\frac{\Phi_a}{kT}} \right)}$$

$c =$ concentração equivalente do electrólito
 n_a e $n_c =$ valência do anião e catião
 $K_1 =$ constante

Segundo Gyemant explicaríamos também o máximo de potencial ζ . Admitindo a teoria de Stern e supondo válidas as considerações de Henry, a diferença de potencial calculada pelas fórmulas dêste autor, seria a que existe entre a camada adsorvida e a solução.

Wegscheider (25), na dissociação escalonada dum electrólito com um ião polivalente, considera as seguintes fases:



Supondo agora que as cargas estão suficientemente afastadas para que possamos desprezar a sua influência mútua, na reacção inversa da dissociação do ião AB_{n-x}^{x+} , o ião B^- pode depositar-se em $x+1$ posições, ao passo que na reacção directa há $n-x$ grupos dissociáveis. Fundando-se nisto, Wegscheider calcula que as constantes correspondentes às diferentes fases se podem deduzir a partir duma constante fundamental K pela fórmula:

$$\frac{ab_{n-x-1}^{(x+1)+} b^-}{ab_{n-x}^{x+}} = K \frac{n-x}{x+1}$$

Daqui resulta imediatamente que:

$$\frac{ab_{n-x}^{x+}}{ab_n} = \binom{n}{x} \left(\frac{K}{b}\right)^x \quad \binom{n}{x} = \text{número de combinações de } n \text{ objectos } x \text{ a } x$$

Podemos assim calcular a quantidade de B que é fixada por um grupo A . Para isso basta que dividamos a quantidade de B^- combinada, pela quantidade total de A na solução. Temos, representando as concentrações molares por letras minúsculas:

$$\alpha = \frac{ab + 2ab_2 + \dots + nab_n}{ab + ab_2 + \dots + ab_n};$$

dividindo ambos os membros do quebrado por ab_n temos:

$$\alpha = \frac{\binom{n}{n-1} \left(\frac{K}{b}\right)^{n-1} + 2 \binom{n}{n-2} \left(\frac{K}{b}\right)^{n-2} + \dots + n-1 \binom{n}{1} \frac{K}{b} + n}{\left(\frac{K}{b}\right)^n + \binom{n}{n-1} \left(\frac{K}{b}\right)^{n-1} + \dots + \binom{n}{1} \frac{K}{b} + 1}$$

$$\frac{n \left(1 + \frac{K}{b}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{K}{b}\right)^n} = \frac{n}{1 + \frac{K}{b}}$$

A isotérmica de Langmuir tem a seguinte forma :

$$\vartheta = \frac{\Theta \mu}{\nu + \Theta \mu},$$

ϑ = fracção da superfície que está coberta
 Θ = fracção de moléculas que ficam retidas na superfície
 ν = velocidade de dissolução
 μ = número de moléculas que toca a superfície num segundo

mas ϑ é proporcional à quantidade adsorvida por um péso fixo de adsorvente α , e μ é proporcional à concentração c da solução. Portanto :

$$K \alpha = \frac{K_1 \Theta c}{\nu + K_1 \Theta c} \quad \text{ou} \quad \alpha = \frac{K_2}{1 + \frac{K}{c}}$$

que é semelhante à fórmula anterior, deduzida na hipótese de se tratar dum equilíbrio de dissociação ⁽²⁶⁾.

As teorias de Stern ou Gyemant são verdadeiras ainda no caso de compararmos as partículas a moléculas e de supormos a carga devida a uma dissociação. Na teoria de Stern os iões estão na primeira camada.

Pode parecer estranho que uma molécula possa dar diferenças de potencial de Nernst, mas, se pensarmos que nada se opõe a que um cristal seja considerado uma molécula, a anomalia desaparece, pois um cristal metálico provoca potenciais de Nernst e um cristal duma substância dissolverá outras substâncias, como o demonstra a existência de cristais mistos. Mesmo que a adsorção não corresponda a um fenómeno químico ⁽²⁷⁾, nada impede que uma molécula gigante adsorva.

O potencial ξ também pode ser determinado a partir da carga da partícula, e temos alguns processos para medir esta directamente.

Já tivemos ocasião de falar na determinação do electro-equivalente do coloide, e, uma vez êste medido, desde que conheçamos o péso da partícula, podemos calcular a sua carga ; usando depois

a teoria da camada difusa, segundo os moldes de Debye e Hückel, podemos passar para o potencial ζ .

Bjerrum⁽²⁸⁾ e depois Adair⁽²⁹⁾ conseguem por métodos osmóticos obter a valência do ião coloidal. Segundo Bjerrum a pressão osmótica entre uma solução coloidal e uma solução dum sal, medida com uma membrana permeável apenas a moléculas de pequenas dimensões, é dada pela expressão:

$$P = RTc_{col} + RT \left(\frac{c_{col}}{2} \right)^2 \frac{z^2}{c}$$

c_{col} = concentração molecular do coloide
 c = concentração de electrólito exterior
 z = valência do ião coloidal

Fazendo várias medidas com diferentes concentrações de coloide e sal, Bjerrum determina quais os valores de z e do péso molecular do coloide que se acomodam com os resultados obtidos. A fórmula de Bjerrum deduz-se directamente a partir da teoria de Donnan.

A medida dos potenciais de membrana também pode ser utilizada para calcular a valência do coloide. O método foi utilizado por Rinde⁽³⁰⁾ e depois por Adair⁽³¹⁾. A fórmula do primeiro autor, que não conta com as forças interiônicas, é a seguinte:

$$c_{col} = c \left(e^{\frac{FE}{RT}} - e^{-\frac{FE}{RT}} \right)$$

c_{col} = concentração equivalente do coloide
 c = concentração do electrólito exterior
 E = potencial da membrana

que se deduz directamente a partir da teoria de Donnan. Conhecida a concentração equivalente do coloide, é fácil determinar o electroequivalente, e , a partir d'êste e do péso da partícula, determinar a carga da partícula.

Os valores da carga, calculados a partir do potencial ζ e pelos outros métodos citados, nem sempre concordam, mas tal não seria de esperar, devido à incerteza não só dos métodos experimentais, como também da teoria.

Notemos que as forças interiônicas nem sempre são suficientes para explicar tôdas as anomalias.

Suponhamos, por exemplo, o resultado obtido por Pauli com uma solução de oiro. Êste autor mediu por métodos conductimétricos o electroequivalente, por contagem directa o péso e raio da partícula, e assim calculou a carga da mesma; com a fórmula de Duclaux calculou também a carga da partícula a partir da medida da mobilidade. O primeiro resultado era 600 vezes

maior que o segundo. Pauli⁽³²⁾ utilizou, no cálculo conductimétrico, a mobilidade do ião contrário a diluição infinita, e a mobilidade do coloide medida na solução. Temos:

$$\lambda = c(u_c + v_o)$$

λ = conductibilidade da solução
 u_c = mobilidade do ião coloidal à concentração c
 v_c = mobilidade do ião contrário à concentração c

A fórmula exacta seria:

$$\lambda = c_1(u_c + f_\lambda v_o) \quad f_\lambda = \text{coeficiente de conductibilidade do ião contrário}$$

Temos:

$$\frac{c}{c_1} = \frac{u_c + f_\lambda v_o}{u_c + v_o} = \frac{f_\lambda^{col} u_o + f_\lambda v_o}{f_\lambda^{col} u_o + v_o} \quad f_\lambda^{col} = \text{coeficiente de conductibilidade do coloide}$$

Como u_o e v_o , para uma simetria esférica, são dados pela fórmula de Stokes:

$$\frac{c}{c_1} = \frac{f_\lambda^{col} z r_i + f_\lambda r_{col}}{f_\lambda^{col} z r_i + r_{col}} \quad \begin{array}{l} r_{col} = \text{raio da partícula coloidal} \\ r_i = \text{raio do ião contrário} \\ z = \text{valência do ião coloidal} \end{array}$$

Se for $z r_i \ll r_{col}$:

$$c = c_1 f_\lambda$$

Calculando a partir de c o electro-equivalente aparente, e a partir de c_1 o electro-equivalente verdadeiro e , a partir destas quantidades, a carga aparente e a carga real, temos:

$$q = q_v f_\lambda \quad \begin{array}{l} q = \text{carga aparente} \\ q_v = \text{carga real} \end{array}$$

A fórmula de Duclaux dá-nos uma carga aparente, mas a carga real é dada por:

$$u = \frac{q_v}{6 \pi n r} f_\lambda^{col}$$

Portanto temos:

$$q = q_v f_\lambda^{col}$$

O resultado de Pauli significa que a mobilidade do ião coloidal é muito mais afectada que a mobilidade do ião contrário.

As forças interiónicas de maneira nenhuma podem explicar este fenómeno se atendermos aos resultados de Hartley⁽³³⁾. Segundo a teoria de Debye e Hückel, desprezando os efeitos da assimetria da atmosfera, f_λ , é dado pela expressão:

$$f_\lambda = \frac{1}{1 + z\alpha} \quad \begin{array}{l} \alpha = \text{raio da partícula} \\ z = \text{inverso da espessura da dupla camada} \end{array}$$

A diferença entre os raios nunca pode explicar um afastamento tão grande entre os valores de f_λ para os dois iões.

Poder-se-iam invocar as aproximações feitas por Debye e Hückel na integração das suas equações, mas segundo os cálculos de Hartley, feitos pelo método de Müller, os efeitos atmosféricos sobre um ião coloidal devem ser menores do que os previstos pelas fórmulas aproximadas dos referidos autores. Hartley, contudo, considerou apenas iões com a valência 20, e os cálculos feitos pelo equivalente coloidal levam a valores muito mais elevados.

Outras causas podem também explicar esta discordância e não se lhes deve atribuir menos valor do que aos efeitos atmosféricos. A partícula pode não ser esférica e neste caso a lei de Stokes não se aplica; a partícula pode estar fortemente hidratada e neste caso o raio é maior que o calculado a partir da contagem directa, pois esta dá-nos o raio sem camada de hidratação; a densidade da substância muito dividida é diferente da densidade macroscópica e assim não é verdadeiro o raio calculado com esta densidade. Além disto pode a viscosidade da solução ser anómala, e a lei de Stokes não é verdadeira, perdendo então a fórmula de Duclaux toda a sua significação.

Resultados experimentais⁽³⁴⁾

Os valores de ζ até hoje obtidos foram sempre calculados a partir da mobilidade, usando as fórmulas de Helmholtz Smoluchowsky ou a aproximação de Debye a que já nos referimos. As restrições que fizemos mais atrás aplicam-se, portanto, aos resultados que vamos enunciar, que, de maneira nenhuma, se podem considerar definitivos.

O que vamos dizer é o resultado duma grande quantidade de material experimental obtido com uma técnica tão perfeita quanto possível.

As regras que podemos deduzir da experiência são as seguintes:

1) O ião de sinal contrário influi geralmente mais no potencial ζ do que o ião do mesmo sinal.

2) Os iões são tanto mais eficazes para fazer variar o potencial ζ quanto maior é a sua valência.

3) Alguns iões orgânicos que são facilmente adsorvidos têm uma eficácia maior do que os iões inorgânicos com a mesma valência, e, dentro duma série homóloga, a eficácia aumenta com o péso molecular. (Regra de Traube).

4) As concentrações necessárias para provocar um mesmo abaixamento de potencial ζ não são inversamente proporcionais à valência do ião, mas diminuem mais rapidamente.

5) Quando fazemos variar a concentração do electrólito, o potencial ζ , ou diminui sempre em valor absoluto, ou este valor passa por um máximo; pode ainda o seu valor anular-se e, com uma concentração maior, mudar de sinal, passando o seu valor absoluto por um máximo.

Já mencionámos as causas que influem no potencial ζ e estas regras explicam-se sem dificuldade. Parece-nos contudo difícil, como alguns pretendem, não recorrer à adsorção segundo a teoria de Stern. Alguns casos que não cabem nos moldes desta teoria são descritos por Rabinowitsch⁽³⁵⁾. Este autor verificou que nas soluções de As_2S_3 , o hidrogênio ligado à partícula é deslocado pelo bário-ião, e que este deslocamento é acompanhado duma rápida diminuição de ζ . Seria difícil explicar este facto com os moldes actuais de Stern. A equação deste autor precisa de ser modificada, não só para que atenda aos deslocamentos dos iões da superfície, mas também tendo em conta a influência do raio e hidratação do ião sobre a distribuição da dupla camada.

Segundo Rabinowitsch, muitas vezes, uma diminuição de ζ com a concentração do electrólito é devida à formação de sais insolúveis com o ião de sinal igual ao da partícula e que com esta está em equilíbrio de adsorção; uma eliminação deste ião do líquido intermicelar provocará também a sua saída da superfície da partícula e, portanto, uma descarga. O estudo das trocas de iões que acompanham a variação de ζ , e que está sendo

feito por este autor e pela escola americana⁽³⁶⁾, deve fornecer indicações preciosas.

Rabinowitsch explica o valor excessivo da carga da partícula que achamos por métodos potenciométricos, supondo que na solução há íões de sinal igual ao da partícula, com que não contamos.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Smoluchowsky. Bull. Ac. Crac. 182-103.
- 2) Gouy. Journ. Phys. (4) 9-457-1910.
- 3) Gyemant. Grundzuge der Kolloidphysik.
- 4) Onsager. Trans. Far. Soc. 341-abril-1927.
- 5) Debye e Hückel. Phys. Zeit. 25-49-1924.
- 6) Henry. Proc. Roy. Soc. 133 A-106-1931.
- 7) Bikerman. Zeit. Phys. Chem. 171-209-1934.
- 8) Urban, White, Strassner. Journ. Phys. Chem. 39-312-1935.
- 9) Monaghan, White, etc. Journ. Phys. Chem. 39-611-1935.
- 10) Müller. Koll. Beih. 26-257-1928.
- 11) Freundlich und Zeh. Zeit. Phys. Chem. 114-65-1925.
- 12) Mooney. Journ. Phys. Chem. 35-331-1931.
- 13) Reichardt. Zeit. Phys. Chem. 154-33-1931; 159-417-1932, 166-433-1933.
- 14) Kohler. Zeit. Phys. Chem. 157-113-1932.
- 15) Ettisch und Zwanzig. Zeit. Phys. Chem. 117-151-1930; 160-385-1932.
- 16) Smoluchowsky. Loc. cit.
- 17) Haber. Zeit. Phys. Chem. 67-385-1909.
- 18) Freundlich e colab. Zeit. Phys. Chem. 116-401-1925.
- 19) Veja-se Gyemant. Zeit. Phys. Chem. 17-190-1924.
- 20) Stern. Zeit. Elektrochem. 30-508-1924.
- 21) Gyemant. Loc. cit.
- 22) Philpot. Phil. Mag. 13 (7)-775-1932.
- 23) Urban, White, Strassner. Loc. cit.
- 24) Kruyt. Zeit. Phys. Chem. 163-137, 149, 312-1934
- 25) Wegscheider. Monatshefte. 23-68-1902, 16-53-1925.
- 26) Veja-se Pauli e Valkó: Elektrochemie der Kolloide.
- 27) Ver Kolloid-Chemisches Taschenbuch. Publicado por A. Kuhn.
- 28) Bjerrum. Zeit. Phys. Chem. 110-656-1924.
- 29) Adair. Proc. Roy. Soc. A 108-627-1925; Biochem. Journ. 24-1864-1930.
- 30) Rinde. Phil. Mag. (7) 1-32-1926.
- 31) Adair. Gen. Discs. Far. Soc. 1935.
- 32) Pauli. Loc. cit.
- 33) Hartley. Gen. discuss. Far. Soc. 1935.
- 34) Veja-se Freundlich. Kapillarchemie.
- 35) Rabinowitsch. Gen. Discus. Far. Soc. 1935.
- 36) Ver Colloid Symposium Monograph. 1934.

VII) Estabilidade das soluções coloidais.

Marsh (1) calculou a variação de energia livre correspondente à união de partículas coloidais não carregadas, e daí deduziu as condições necessárias para que a união se não desse. Reproduzimos os cálculos de Marsh, pois parecem-nos duma importância capital.

A energia interna dum sistema formado por uma solução coloidal pode ser representada pela expressão :

$$E = C_E + 3 k T (N_1 + N_2 + \dots + N_n) + e_1 S$$

C_E é uma constante independente do número de partículas, desde que o seu peso total se mantenha constante; N_1, \dots, N_n são os números de partículas simples, duplas, triplas, etc.; e_1 é a energia interna da unidade de superfície; S é o valor da superfície.

A entropia do sistema é dada pela relação :

$$S = C_s + s_1 S - k (N_1 \log c_1 + N_2 \log c_2 + \dots + N_n \log c_n)$$

C_s é uma constante equivalente a C_E e s_1 é a entropia da unidade de superfície; C_1, C_2, C_n , são as concentrações das partículas de ordem 1, 2, ..., n.

O volume do sistema é independente do número de partículas coloidais; depende só do seu peso total e, portanto, a transformação dumas partículas nas outras não implica variação de volume. Utiliza-se portanto o potencial termodinâmico a volume constante, ou o cociente dêste pela temperatura absoluta. Temos :

$$\frac{H}{T} = C_s + s_1 S - k (\sum N_i \log c_i) - \frac{C_E + 3 k T \sum N_i + e_1 S}{T}$$

Suponhamos agora que i partículas da classe N_1 se reuniram e deram uma partícula da classe N_i . O potencial termodinâmico do novo sistema é dado pela expressão :

$$\frac{H_1}{T} = \frac{H}{T} + 3 k (1 - i) - \left(\frac{e_1}{T} - s_1 \right) dS - k (i \log c_1 - \log c_i)$$

sendo

$$\frac{e_1}{T} - s_1 = \alpha$$

em que α é a tensão superficial, ou, o trabalho necessário para aumentar, a superfície, de um cm^2 . Quando houver equilíbrio, é H_1 igual a H , e, portanto:

$$3 k (1 - i) - \alpha dS - k (i \log c_1 - \log c_i) = 0$$

Temos ainda:

$$-dS = 4 \pi r^2 \sqrt[3]{i^2} - i 4 \pi r^2 = 4 \pi r^2 (\sqrt[3]{i^2} - i)$$

e

$$\log \frac{c_1}{c_i} = - \frac{4 \pi r^2 \alpha (i - \sqrt[3]{i^2})}{k} - 3 (i - 1) = \log \frac{c_1}{c_i} + \log c_1^{i-1}$$

Se c_1 fôr maior que c_i , isto é, se as partículas de pequeno raio predominarem, temos:

$$\log c_1 < - \frac{4 \pi r^2 \alpha (i - \sqrt[3]{i^2})}{k (i - 1)} - 3,$$

o que, se atribuirmos às tensões superficiais os valores geralmente determinados no contacto sólido-líquido, não está de acôrdo com as concentrações elevadas que podem atingir as soluções coloidais.

Marsh calculou ainda, por processos que mais adiante serão indicados, a diferença de potencial necessária para estabilizar estes sistemas, e chegou à conclusão de que as diferenças de potencial experimentalmente determinadas não eram suficientes para explicar a estabilidade. Marsh partiu dos valores achados pela fórmula de Helmholtz e, como já foi dito, estes valores são certamente mais altos que os reais.

A única explicação que podemos dar é que a tensão superficial é muito menor do que a existente nas superfícies de contacto sólido-líquido, e, como vamos ver, esta conclusão é muito importante.

Não há ainda nenhuma teoria que possa prever a solubilidade das substâncias. contudo, algumas regras se podem enunciar e pres-

tam alguns serviços. Suponhamos que duas substâncias tem atracções moleculares iguais, e que as atracções entre as moléculas das duas substâncias são também iguais às anteriores; teríamos como consequência uma miscibilidade em tôdas as proporções. E' esta a explicação que podemos dar da regra: duas substâncias com propriedades análogas são geralmente miscíveis.

Uma das formas pela qual se manifesta a coesão molecular, é a tensão superficial. Segundo os cálculos de Gyemant (²), fundados nas teorias de Debye (³) sôbre as moléculas polares, a constante de Van der Waals é dada pela equação:

$$a = \frac{4 \pi k}{(n-3) d^{n-3}} \quad \begin{array}{l} n = \text{inteiro maior que três} \\ d = \text{distância mínima a que se aproximam duas moléculas} \end{array}$$

A tensão superficial, pelos cálculos do mesmo autor, é dada pela equação:

$$\alpha = \frac{\pi k c^2}{(n-4) d^{n-4}} \quad c = \text{pêso da substância por c. c.}$$

quando há contacto com o vapor. Para o contacto entre dois líquidos, temos:

$$\alpha = \frac{\pi k_1 c_1^2}{(n-4) d_1^{n-4}} + \frac{\pi k_2 c_2^2}{(n-4) d_2^{n-4}} - \frac{\pi k_{12} c_1 c_2}{(n-4) d_{12}^{n-4}} \quad \begin{array}{l} d_{12} = \text{distância mínima} \\ \text{a que se aproxima} \\ \text{mam as moléculas} \\ \text{de 1 e 2} \end{array}$$

Se o valor de d_{12} fôr muito pequeno, a tensão superficial é negativa e as substâncias misturam-se. Um valor baixo de d_{12} só pode ser explicado por uma forte atracção entre as moléculas, que pode levar à combinação.

A atracção duma substância para o solvente foi já calculada por Born (⁴), para a hidratação, fundando-se na teoria dos dipolos.

O que certamente concluímos do que acaba de se dizer, é que uma tensão superficial pequena é a prova duma afinidade entre as substâncias e, portanto, duma solubilidade. Os trabalhos de Marsh levam então à conclusão de que, no caso dos coloides, temos de contar com uma solubilidade da partícula, independente de qualquer carga, assim como temos de fazer, por exemplo, para o açúcar (⁵).

A divisão dos coloides em hidrófilos e hidrófobos não é mais que a divisão dos coloides: no grupo que tem uma solubilidade

própria grande e no grupo que tem uma solubilidade própria pequena. Os primeiros são fortemente hidratados e pouco sensíveis à acção dos electrólitos; os segundos são pouco hidratados e, como devem a sua estabilidade à carga eléctrica, são muito sensíveis à acção dos electrólitos.

Para vermos até que ponto a carga estabiliza a partícula temos os cálculos de Perrin ⁽⁶⁾ e Gyemant ⁽⁷⁾. O estudo de Perrin é incompleto e o de Gyemant não é correcto, como mostraremos. Preferimos tratar o assunto como se segue.

A energia livre da superfície da partícula, é dada pela equação:

$$H = S\gamma + S\omega \frac{\zeta}{2}$$

S = superfície das partículas
 γ = tensão superficial de contacto
 ω = densidade eléctrica superficial

desprezando o potencial de Nernst.

Se representarmos por μ o pêso de coloide por cc. de solução e por ρ o pêso específico da partícula, a superfície destas é dada por:

$$S = \frac{3V}{r} = \frac{3\mu}{\rho r} = \frac{K}{r} \quad K = \text{constante}$$

visto que μ e ρ são constantes para a solução.

Temos:

$$H = \frac{K}{r} \gamma + \frac{K}{2r} \omega \zeta;$$

ζ é dado pela equação:

$$\zeta = \frac{K'rd}{r+d} \omega \quad K' = \frac{2\pi}{D}, \text{ em que } D \text{ é a constante dieléctrica}$$

d = espessura de dupla camada

e, portanto:

$$H = \frac{K}{r} \gamma + K\zeta^2 \frac{r+d}{2K'r^2d}$$

A condição de equilíbrio é $\frac{dH}{dr} = 0$, ou:

$$-\frac{K}{r^2} \gamma + K\zeta^2 \frac{r+2d}{2K'r^3d}$$

Supusemos que a carga total das partículas se mantém constante ou :

$$\frac{K}{r} \omega = \text{const.}$$

e

$$\omega = \frac{\text{const}}{K} r = K_1 r.$$

isto é, que nenhum dos iões adsorvidos abandonou a partícula.

Das equações referidas deduzimos :

$$r = \frac{2 d \zeta^2}{2 K' d \gamma - \zeta^2}$$

isto é, o raio de equilíbrio aumenta quando aumenta o valor de ζ , e diminui quando aumenta o valor de γ .

A condição de coagulação é dada para :

$$8 \pi d \gamma - \zeta^2 > 0$$

por

$$\frac{dH}{dr} < 0$$

e, por isso :

$$r > \frac{2 d \zeta^2}{2 K' d \gamma - \zeta^2}$$

A condição de divisão é dada por :

$$r < \frac{2 d \zeta^2}{2 K' d \gamma - \zeta^2}$$

portanto, as partículas só se associam quando o raio excede um certo limite, tanto maior quanto maior for ζ ; caso o raio seja menor que esse limite, as partículas dividem-se. Chamaremos a este valor limite «raio de coagulação».

Notemos que o equilíbrio é estável, pois o valor de ζ em função do raio é :

$$\zeta = \frac{K' r d}{r + d} \omega = \frac{K' K_1 r^2 d}{r + d} = \frac{K_2 r^2}{r + d}$$

A condição de coagulação é expressa por :

$$r > \frac{\frac{K_2^2 r^4}{(r+d)^2}}{2 K' d \gamma - \frac{K_2^2 r^4}{(r+d)^2}}$$

O sistema evoluciona até que :

$$r_1 = \frac{\frac{K_2^2 r_1^4}{(r_1+d)^2}}{2 K' d \gamma - \frac{K_2^2 r_1^4}{(r_1+d)^2}}$$

e é fácil de ver que $r_1 > r$, pois, nestas equações, o lado direito aumenta mais rapidamente com r do que o lado esquerdo.

Quando a solução se divide, seria também fácil ver que atingiamos o equilíbrio. Para $2 K' d \gamma < \zeta^2$ a condição de coagulação é :

$$r < \frac{2 d \zeta^2}{2 K' d \gamma - \zeta^2}$$

e, como o lado direito é negativo, não se podem dar as condições de coagulação. As partículas dividem-se até atingir valores de ζ menos elevados.

As conclusões de Gyemant são incorretas, pois na equação :

$$r + d = \pm \sqrt{\frac{\frac{K'}{2} \omega^2 d}{\frac{K'}{2} \omega^2 d - \gamma}}$$

deve ser tomado para $\zeta^2 > 2 K' d \gamma$ o valor negativo, e não o positivo como faz o autor. A equação de Gyemant dá como condição de coagulação, o raio ser inferior a um certo valor, e a nossa, o raio ser superior a um certo valor; é fácil de ver que, segundo Gyemant, a coagulação, uma vez iniciada, seguia até ao fim. O equilíbrio duma solução coloidal seria instável.

Uma das hipóteses fundamentais da nossa dedução, foi que a carga total das partículas se mantinha constante, o que não é absolutamente verdade; seria necessário que a quantidade de iões adsorvido por cm^2 , não variasse com a concentração do electrólito no líquido intermicelar. O equilíbrio de adsorção implica uma variação; quando a concentração do líquido intermicelar é pequena, o aumento de concentração produzido pela entrada dos iões que estavam adsorvidos, é suficiente para impedir a saída, da superfície, duma quantidade apreciável de iões. Quando a concentração do líquido intermicelar é grande, como o aumento de concentração é relativamente pequeno, ζ aumentará com r mais devagar do que indica a equação referida, e, então, o aumento de raio é favorecido. Se a carga eléctrica não derivar duma adsorção, mas sim duma dissociação da partícula, o tratamento citado é rigoroso. Este factor de instabilização não tem sido considerado até hoje, e é importante; no caso de os iões adsorvidos nas superfícies que desaparecem, passarem todos para a solução, ou quando ω é constante, a solução coloidal é sempre instável.

Se na coagulação as partículas se fundem, temos de entrar não só com a energia da segunda dupla camada, como também com a energia da primeira; o facto de a estabilidade depender de ζ , demonstra que, na junção das partículas, a primeira camada fica intacta. Quando a coagulação é observada ao ultramicroscópio nota-se, muitas vezes, que, nas partículas secundárias, as partículas primárias tem superfícies de separação nítidas. As partículas secundárias não poderão ser consideradas como moléculas.

A estabilidade dum sole hidrófobo será tanto maior quanto maior fôr o valor de ζ , e também tem explicitamente importância o valor de d . Esta grandeza, quando a carga total da partícula se mantém constante, é independente do raio, mas depende da concentração do electrólito no líquido intermicelar.

Consideremos agora as condições de estabilidade dos coloides hidrófilos. Um grande número de trabalhos importantes foi realizado por Kruyt⁽⁸⁾, e citaremos em particular os realizados com soluções de agar-agar, pois elucidam bem o problema.

Uma solução de agar-agar bem dialisada tem ainda uma carga eléctrica apreciável; assim o demonstrou Kruyt por medidas de cataforese. Juntando quantidades suficientes de electrólito, é possível descarregar a partícula, e, contudo, não há floculação; juntando agora

alcool à solução, dá-se a floculação. Tomando a solução sem electrólito e juntando alcool, obtemos um sole estável, mas que tem tôdas as características dum sole hidrófobo; pequenas quantidades de electrólito provocam a floculação rápida. Interpreta Kruyt estes fenómenos supondo que o agar-agar não flocula, quando descarregado, porque está fortemente hidratado, e que o alcool, provocando a desidratação, elimina também êste factor de estabilidade. Quando juntamos alcool à solução não adicionada de electrólito, não há floculação, porque temos uma estabilização pela carga, mas juntando electrólito eliminamos o factor de estabilidade. Vários outros fenómenos se podem explicar desta maneira, e um dêles é o conhecido mínimo de estabilidade das proteínas no ponto isoelectrico; basta uma desidratação para provocar a precipitação, pois a partícula está descarregada.

A precipitação dos coloides hidrófilos por um excesso de sal, pode-se explicar como para as soluções perfeitas, e é nestas um fenómeno corrente. Ou a quantidade de solvente livre diminui por êste se combinar com o sal, ou então o meio solvente variou; pode ainda a quantidade de solvente combinado com a substância, ter diminuído. Qualquer dêstes processos leva a uma precipitação.

Entre os coloides caracteristicamente hidrófilos e os caracteristicamente hidrófobos há tôdas as transições, e a estabilidade é dada pela concorrência dos dois factores estudados. O poder coagulante dum determinado ião pode ser atribuído ou à descarga da partícula, ou à pequena solubilidade própria do composto formado, ou então a uma acção conjunta. Um sal nunca precipitará um coloide se o composto formado tiver uma solubilidade própria grande, e assim explicamos o facto de algumas soluções coloidais serem estáveis em presença de grandes quantidades de electrólito.

A cinética da coagulação foi estudada por Smoluchowsky ⁽⁹⁾, e, mais recentemente, por Fuchs ⁽¹⁰⁾. Os caminhos que seguem são diferentes, mas os resultados são os mesmos, e ambas as deduções são igualmente lógicas. É preciso distinguir a coagulação rápida da coagulação lenta: na primeira um choque entre duas partículas causa sempre uma união das mesmas, na segunda apenas uma fracção do número total de choques provoca a união. A coagulação rápida dá-se quando as partículas estão quasi completamente descarregadas e, portanto, quando um aumento de concentração do electrólito não implica já uma descarga. Na coagulação lenta ainda as partículas estão carregadas apreciavelmente, e, por se repelirem,

nem todos os choques são eficazes; vê-se bem que o número destes aumenta quando a carga ou o potencial ξ diminuem.

Para o estudo da coagulação rápida, considera Smoluchowsky a união das partículas, com uma partícula central; a superfície, traçada pelos centros das partículas que com esta se unem, é chamada superfície de coagulação. Seja N o número de partículas por c. c. da solução; $\text{grad } N$ é então um vector, e a relação entre o valor deste vector, num ponto da solução, e a variação de N com o tempo, nesse mesmo ponto, é dada por:

$$\frac{dN}{dt} = D_r \text{div}(\text{grad } N)$$

D_r é o coeficiente de difusão relativo das partículas. Integrando esta equação com as condições:

$$\begin{aligned} N_{\sigma}^t &= 0 & N_{\sigma}^t &= \text{número de partículas por c. c., no tempo } t \text{ e na} \\ & & & \text{superfície de coagulação} \\ N_s^0 &= N_0 & N_s^0 &= \text{número de partículas por c. c., na superfície } s \text{ e no} \\ & & & \text{tempo } 0 \\ N_0 & & N_0 &= \text{número de partículas por c. c. e antes da coagulação} \end{aligned}$$

fica resolvido o problema. Smoluchowsky supõe que à volta da partícula se estabelece rapidamente um estado estacionário, e que, por isso, temos:

$$0 = \frac{dN}{dt} D_r \text{div}(\text{grad } N) = 0$$

com as condições:

$$\begin{aligned} N_{\sigma} &= 0 & N_{\sigma} &= \text{número de partículas por c. c., na superfície de} \\ & & & \text{coagulação} \\ N_{\infty} &= N_0 & N_{\infty} &= \text{número de partículas por c. c., a uma distância in-} \\ & & & \text{finita da partícula} \end{aligned}$$

Como Müller (41) indica, é interessante notar que esta equação tem grandes analogias com as equações que nos dão a variação do potencial eléctrico à volta duma superfície carregada. Com efeito, supondo:

$$N = \Phi - N_0$$

temos:

$$\text{div}(\text{grad } \Phi) = 0$$

com as condições:

$$\Phi_\sigma = -N_o,$$

e

$$\Phi_\infty = 0$$

Temos as equações do potencial eléctrico à volta da superfície de coagulação, quando esta tem um potencial eléctrico $-N_o$. O número de partículas, que no tempo dt se une com o elemento de superfície ds da partícula central, é dado por:

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

pois, como, ao longo da superfície, N se anula, o grad não tem componentes segundo a superfície, mas só segundo a normal. O número de partículas que atinge a superfície total, é dado por:

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

e supondo:

$$dN = 2WN_o \, dt$$

temos:

$$W = \frac{1}{2N_o} \int_S D_r \text{grad } N \, ds$$

A W chama Smoluchowsky «probabilidade de coagulação»
Temos segundo Mueller:

$$W = \frac{1}{2N_o} D_r \int_S \text{grad } \Phi \, ds$$

Pela lei de Poisson temos:

$$\int_S \text{grad } \Phi \, ds = -4\pi Q$$

em que Q é a carga que daria à superfície de coagulação o potencial $-N_o$. Temos:

$$W = 2\pi D_r \frac{Q}{-N_o} = 2\pi D_r C$$

em que C é a capacidade eléctrica da superfície.

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:

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

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

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

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. Supõe que tôdas as partículas do sole se comportavam da mesma maneira, e então o número de partículas primárias que desaparece por choques com outras partículas primárias, é dado por :

$$\frac{dN_1}{dt} = 8\pi r_0 DN_1^2$$

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 :

$$\frac{dN_1}{dt} = 8\pi r_0 DN_1 \left(\sum N - N_1 \right)$$

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

$$\frac{dN_1}{dt} = 8\pi r_0 DN_1 \sum N.$$

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

$$\beta = 4\pi r_0 DN_0 = W_0 N_0$$

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

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

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 êste 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 distribuida 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 difficil.

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; teriamos 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 dêste 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. Êste 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:

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

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:

$$\frac{W_v}{W_o} = \frac{\sinh C}{C}$$

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 fôr 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:

$$C = \frac{2 \pi \gamma \rho}{3 k T} r^4$$

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 êste meio para obter precipitados que filtrem bem. Experiências por nós realizadas sôbre a precipitação de vestígios de metais do grupo do sulfídrico, demonstraram-nos a vantagem de provocar a precipitação numa corrente rápida dêste 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 força 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 sôbre 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 auxílio 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. Este investigador realizou as suas determinações deixando depositar a suspensão sobre o fundo dum vaso de quartzo, invertendo esse 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 microscópicamente.

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:

Li, Na, K, Rb, Cs

e

SO₄, F, Cl, Br, NO₃, I, CNS

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 iões 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 iões 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 iões 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 teóricamente, 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 coloides ou misturas de coloides e electrólitos, mas, como tanto êste 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 coloide por outro coloide 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) Kruyt. 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 têm 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 este investigador verificou que, se abstrairmos da rigidez, tôdas as outras propriedades sofrem variações quasi 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 este 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 sobre 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; Zocher, 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-íão 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 Zocher⁽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 todas 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 ultimamente 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 coloides, 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 coloides 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) Lottemoser. 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 quási 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 (11).

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 (12) 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 à 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 (13). 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 (14), 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: ⁽⁴⁵⁾

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

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 Eizenschitz 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 péso 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 grossieramente 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, êste 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 torsão 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 duma 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 τ_0 e a sua variação com o tempo.

Mc. Millen ⁽¹⁸⁾ 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 ⁽¹⁹⁾. 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. Este cilindro pode ser animado dum movimento de rotação por meio dum motor, e este 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 este anel e a outra liga-se a uma mola que assenta no anel para certas posições do cilindro. O anel metálico tem uma graduação; 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. Este cilindro é envolvido em papel fotográfico e o quartó 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

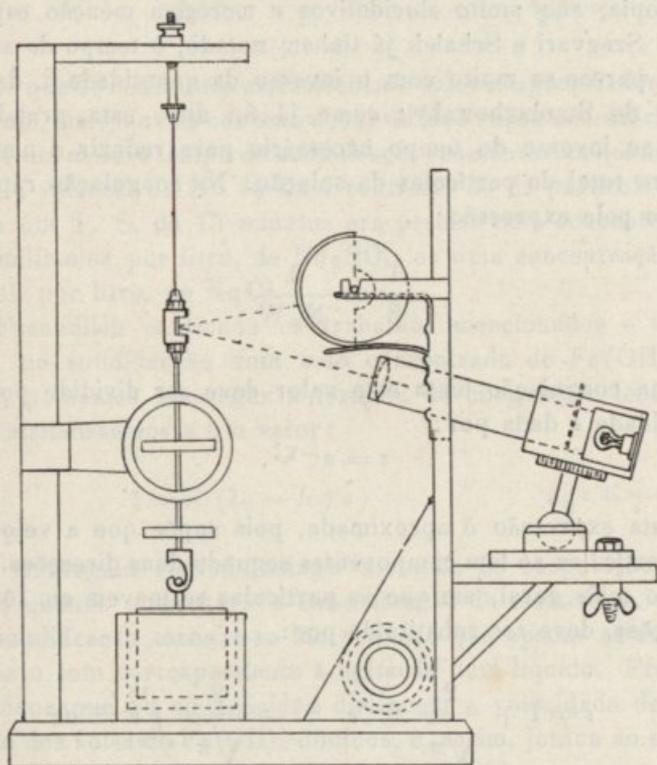


FIG. 3

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:

$$\zeta = K_1 \log \frac{\gamma}{c}, \quad \begin{array}{l} c = \text{concentração do electrólito} \\ K_1 \text{ e } \gamma = \text{constantes} \end{array}$$

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

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

desde que às constantes atribuíssemos 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 atribuíssemos 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 Zoher e Albu⁽²¹⁾ para os soles tixotrópicos de dibenzoilcistina e malonato de bário, e por Recklinghausen⁽²²⁾ para o com-

posto  $\text{C} - \text{S H}$. Papkova-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 frequente 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⁾. Êste 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⁾. Êste 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 deste 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 .

À 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

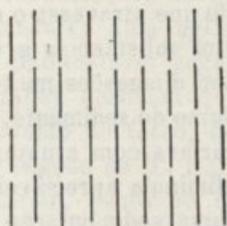


Fig. 4

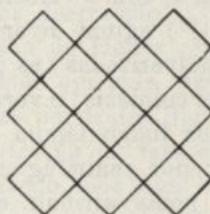


Fig. 5.

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 ⁽³⁴⁾ 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⁾, sôbre a variação da constante dieléctrica, 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⁾ sôbre 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.

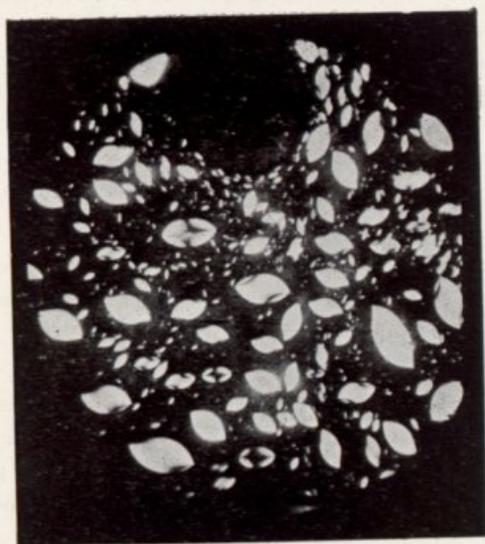
Quando a coagulação for desordenada, as partículas tendem a tomar a forma esférica e a tixotropia será evitada. Um excesso muito grande de electrólito, ou uma concentração excessiva do sole, podem provocar a coagulação desordenada, não só por desaparecimento das assimetrias da carga (a partícula está 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 for 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.



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 scle 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 emprego das ondas ultra-sonoras; estas podem ser

obtidas com um quartzo piezoelétrico. Freundlich⁽¹³⁾ verificou que o tempo de solidificação dum sole liquefeito por este 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) Zoher 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) Papkowa-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 grammas do metavanadato de amônio (Merck, puro, pro analisi) juntam-se 30 cc. de HCl a 3,7^o/_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 prèviamente 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 consequência a obtenção de soles muito diluidos, pois o amônio ião nunca 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 amónio. 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 começo 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. Êste 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.

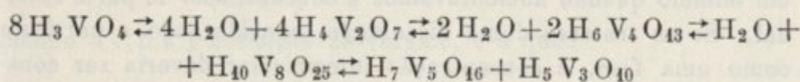
Podemos verificar estas conclusões por estudos do ultrafiltrado ou do líquido que se obtém coagulando a solução e fil-

trando; como Van der Lee ⁽³⁾ verificou, os dois líquidos teem 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, teem 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 difficil 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 pêsso molecular que, quando a uma solução de Na_3VO_4 juntavamos 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 pêsso 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:

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

Daf concluí 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 gramas 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 :

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

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. Êste 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. Êste 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; êste, 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 (40) 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 nicóis cruzados, o ângulo, que forma a cruz negra com o traço dos planos de polarização dos nicóis, 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 juntavamos 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 (42), e aumenta com o tempo; êste 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 (45). 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 (46) estudaram o envelhecimento de geles; verificaram que, com o tempo, se formavam compostos cristalinos. Rabinerson (47) notou que as anomalias da viscosidade se acentuavam à medida que o sole ia envelhecendo. A anisotropia magnética foi recentemente estudada por Zoher (48).

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⁾:

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

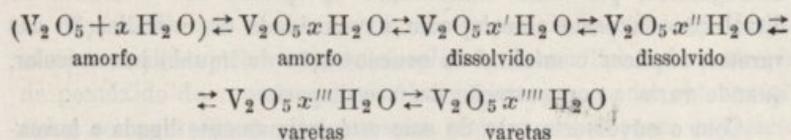
s_1 e s_2 = solubilidades que correspondem aos raios r_2 e r_1
 ρ = densidade de substância
 γ = tensão superficial de partícula

e, se considerarmos a tensão superficial da ordem de grandeza da determinada, por Hullett⁽²¹⁾, para o gêsso (136 ergs), temos que admitir, para explicar as diferenças de solubilidade, relações, entre os raios aparentes, extraordinariamente grandes; para o gêsso 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_2O_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 êste 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 êste 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 (10), Van der Lee (3) e outros supõem que se trata da velocidade de cristalização das varetas, e assim o efeito do As_2O_5 seria diminuir esta velocidade; êste 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 contradição, 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. 88-48-1926.
- 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. 82-285-1935.
- 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. 37-885-1901.
- 22) Ver Freundlich Kapillarchemie 1 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 rôlhas 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 rêde de iluminação; liga-se o parafuso, que faz o contacto com o martelo, com o outro polo da rêde. Em derivação com o circuito do acumulador, convém pôr um condensador do tipo usado para impedir os ruidos radiotelegráficos provocados pelas campainhas eléctricas; assim evitamos a fâisca 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 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

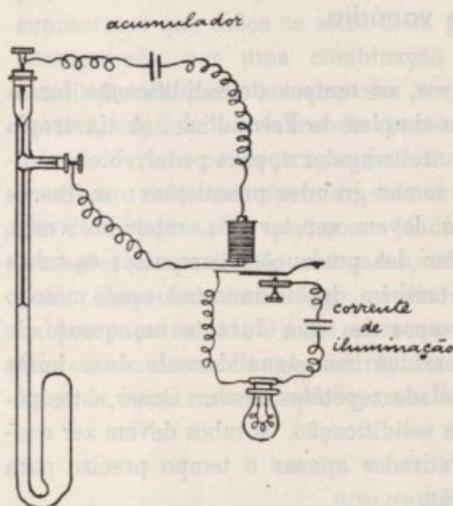


Fig. 7

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 êste tempo e o imediatamente superior com que houve solificação, 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 êste 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 electrólito, 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''	inst.
Sole II 1,34 3,7	} T. S. 90'	7'	3'
Sole III 1,52 3,4	} T. S. 20'	2' 30''	25''
Sole IV 1,75 3,4	} T. S. 15'	2'	55''

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.ª agit.	20'	2' 20''	25''	15'	1' 55''	55''
	2.ª agit.	—	—	—	—	—	—
	3.ª agit.	—	—	1'	—	—	—
2.º dia	1.ª agit.	22'	4' 30''	—	15'	2' 45''	—
	2.ª agit.	—	8'	—	16'	—	—
3.º dia	1.ª 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 este 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 este 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 ^b	20'	20'	30'	1 ^b 20'	> 2 ^b 30'
2.º dia	> 4 ^b	30'	20'	40'	2 ^b	1 ^b 45'
3.º dia	> 4 ^b	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 $r = 3,5$. Este 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 líquido 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 ^h 30'	2 ^h	3 ^h	4 ^h	> 5 ^h
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⁽¹⁾, 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 μM 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 μM	13 μM	16 μM	10 μM	13 μM	16 μM
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 tinhamos 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	16 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	16 μ M
T. S.	>5 ^h <6 ^h	>5 ^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 ‰, 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 gotas 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 ‰ de V_2O_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 obtínhamos 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. Zoher 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 $1\frac{0}{10}$ de V_2O_5 ; 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"	—	—	—
12,8 "	60'	70'	80'	90'
17,6 "	15'	16'	18'	19'
19,2 "	8'	8'	8'	8'
20,8 "	130''	130''	—	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 $0,711\frac{0}{10}$ de V_2O_5 . 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 $V_2 O_5$.

TABELA 16

Conc. de Na Cl	Tempo decorrido depois da junção do sal (dias)									
	1	2	3	4	6	7	9	12	13	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'	30'	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 Papkowa-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 este 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 destes, que é imediato para soles sem electrólito, dá-se tanto mais lentamente quanto maior é a concentração deste; 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 deste 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 êste 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 dieléctrica 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) Andrejew. 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) Papkowa-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

Notem-se, entre outras, as seguintes emendas

Pág	Linha	Onde se lê:	Leia-se:
478	27	inferiores 1 μ	inferiores a 1 μ
488	20	com uma prova	como uma prova
502	1.ª fórmula	N	nN
		N = número de Avogadro	n = número de Avogadro
506	9	grande pode-se notar	grande, êste pode-se notar
511	4	a um electrão	um electrão
526	23	causas êrro	causas de êrro
530	23	ultracentrifuga	ultracentrifugadora
580	24	vezes o pêso	vezes superior ao pêso
532	3.ª fórmula	$M_k (1-V_k \rho) + \pi_i M_i (1-V_i \rho)$	$(M_k (1-V_k \rho) + \pi_i M_i (1-V_i \rho))$
539	3.ª fórmula	R	k
549	4.ª fórmula	$1 + \dots - \frac{11}{96} e^{-za} \int_{\infty}^{za} e^{-x} dx$	$\left(1 + \dots - \frac{11}{96} e^{-za} \int_{\infty}^{za} \frac{e^{-x}}{x} dx \right)$
554	5.ª fórmula	$\zeta_1 = \zeta_1 - \dots$	$\zeta_1 = \zeta - \dots$
573	4.ª fórmula	$0 = \frac{dN}{dT} D_r \operatorname{div} (\operatorname{grad} N) = 0$	$\frac{dN}{dT} = D_r \operatorname{div} (\operatorname{grad} N) = 0$
613	6	k_1	k
616	30	o sagregados	os agregados.
620	35 e 36	agitava-se	agita-se
		colocava-se	coloca-se
		retirava-se	retira-se
621	5	de deve	se deve

Índice de las páginas de las tablas

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

ÍNDICE

	Pág.
Doutor Eusébio Tamagnini.	5
+ Lição inaugural do ano lectivo de 1934-1935 — (Doutor Eusébio Tamagnini)	7
+ Contribuição para o estudo das águas sulfúreas portuguesas — (Egas F. Pinto Basto)	29
+ Notas para a História das Longitudes em Portugal — (José António Madeira e José Baptista Lopes)	77
+ Acção Química das Radiações Hertzianas — (Egas F. Pinto Basto)	97
+ Relatório da Quinta Assembleia Geral da União Geodésica e Geofísica Internacional, reunida em Lisboa de 17 a 25 de Setembro de 1933 — (F. M. da Costa Lobo)	105
+ Contribuição para o estudo da teoria das funções — Continuado do vol. IV — pág. 140 — (Luiz Beda Neto) 129 a 171 — 281 a	303
+ Estudo da acção dum gene pleiotropo na <i>Ephestia Kühniella</i> Zeller — (Alberto Xavier da Cunha) 172 a 200 — 257 a	280
+ Águas minerais portuguesas ácidas relativamente ao alaranjado de metilo — ($P_H < 4,4$) — (Egas F. Pinto Basto)	201
+ Cálculo Simbólico — (Doutor Pacheco de Amorim) 229 a 251 — 373 a	401
+ Contribuição para o estudo das Influências lunares na Declinação Magnética — (Artur Dias Pratas)	252
+ Contributions to the Study of the Rôle of the Double Bond in the Absorption Spectra of Organic Compounds — (António Jorge Andrade de Gouveia) 309 a 372 — 405 a	477
+ Tixotropia do pentóxido de vanádio — (Ruy Gustavo Couceiro da Costa)	478

INDICE

249	L'azione dei...
250	L'azione dei...
251	L'azione dei...
252	L'azione dei...
253	L'azione dei...
254	L'azione dei...
255	L'azione dei...
256	L'azione dei...
257	L'azione dei...
258	L'azione dei...
259	L'azione dei...
260	L'azione dei...
261	L'azione dei...
262	L'azione dei...
263	L'azione dei...
264	L'azione dei...
265	L'azione dei...
266	L'azione dei...
267	L'azione dei...
268	L'azione dei...
269	L'azione dei...
270	L'azione dei...

