



REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA





ÓRGÃO DA
SOCIEDADE CHÍMICA PORTUGUEZA
E DA
SECÇÃO DE FÍSICA

PUBLICAÇÃO MENSAL

FUNDADA EM 1905 PELOS PROFESSORES

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

EDITOR:

PROF. JOSÉ PEREIRA SALGADO

N.^{os} 9-10
(Setembro e Outubro de 1918)

II SÉRIE. III ANNO

COMPOSTA E IMPRESSA NA
Tip. a vapor da «Encyclopédia Portuguesa Ilustrada»
Rua Cândido dos Reis, 47 a 49

PÓRTO

SUMÁRIO DOS N.^{os} 9-10

(Setembro e Outubro de 1918)

Comunicações e memórias científicas:

EDUARDO BURNAY — Colloïdes et état colloïdal	251
A. J. FERREIRA DA SILVA — Os vinhos retintos do Minho	281
O poder insecticida do oxisulfureto de carbono e o aparelho Zosimo Verneck para a destruição dos formigueiros. (Relatório da comissão brasileira nomeada para dar parecer sobre o processo)	302

Bibliografia:

Revista da Sociedade Brasileira de Ciências. — BATISTA COELHO (ARNALDO) — Caldas da Saúde (Santo Tirso) — Eficácia das suas águas. — Boletim Farmacológico.	p. 306 a 308
---	--------------

Variedades:

Instituto de Química do Rio de Janeiro	309
--	-----

Necrologia:

DR. FELISMINO RIBEIRO GOMES	311
DR. JOSÉ MANUEL DE PÁDUA E CASTRO	314

Colloïdes et état colloïdal

(Sommaire de quelques leçons professées à la Faculté des Sciences de Lisbonne à l'usage des élèves de Médecine)

PAR LE PROFESSEUR

EDUARDO BURNAY

Membre effectif de l'Académie des Sciences de Lisbonne

A partir de 1910, j'eus à exposer pour la première fois, afin de satisfaire à de nouveaux programmes d'études médicales, la doctrine des colloïdes.

Désireux de faire contrôler mon exposé d'un chapitre, tout à fait nouveau dans l'enseignement de nos facultés, par un ami, qui à Paris, s'est beaucoup occupé de cette spécialité, j'en fis une rédaction en langue française, qui, sauf quelques très légères observations, mérita son entière approbation.

Ultérieurement cet exposé me fut demandé pour la Revista de Chimica, dirigée par mon cher et savant camarade le Professeur FERREIRA DA SILVA.

J'eus alors la pensée de traduire mon travail en portugais, mais le courage me manqua et je me sentis plus de disposition à envoyer le texte français, légèrement remanié par l'introduction du fruit de quelques nouvelles lectures.

La présente publication, qui n'a d'autre valeur que celle d'un exposé méthodique et facile d'un chapitre scientifique, pas très vulgarisé encore, n'a d'intérêt que pour les élèves des Facultés de Sciences et de Médecine, et la langue adoptée ne leur causera aucune sorte d'embarras.

Les éléments de l'exposé qui suit ont été principalement puisés dans les publications suivantes :

G. STODEL, *Les colloïdes* — 1909; M. E. JOLTRAIN, *Thérapeutique colloïdale* — 1909; E. LAMBLING, *Précis de bio-chimie* — 1911; Laboratoires Clin, *La thérapeutique colloïdale*; V. PÖSCHL (trad. HEYMAUS), *Introduction à la Chimie colloïdale* — 1912; G. REBIÈRE, *Introduction à la connaissance des solutions colloïdales* — 1915; *Recherches expérimentales sur quelques hydrosols à micelles argentiques* — 1916.

I. — Historique

1. SELMI, le premier (1844-1847), distingua, des *solutions vraies*, les *pseudo-solutions* ou *solutions apparentes*, en observant que les farines et les substances albuminoides dissoutes dans l'eau ne sont pas identifiables aux dissolutions aqueuses des sels, et que leurs solutions sont semblables aux

émulsions, dont elles ne se distinguent que par le fait que le liquide conserve sa transparence.

Plus tard (1857) il indiqua certains caractères des *pseudo-solutions*: suspension de la matière pseudo-dissoute, entraînement de liquide dans la précipitation de la matière en suspension, et l'adhésion, aujourd'hui confondue dans la notion plus précisée de l'*adsorption*.

2. GRAHAM (1861-1864) poursuivant l'étude général de ces phénomènes distingua tous les corps en *cristalloïdes* et *colloïdes*, sous le critérium de la *diffusion*, de l'*osmose* et de la *dyalise*, au moyen de laquelle leur séparation et épuration se réalise.

A' ces solutions colloïdales il donna le nom de *sols*: *hydro-sols*, *alcoolsols*, *glycerosols* etc., selon que le liquide employé est de l'eau, de l'alcool, de la glycerine.

3. FARADAY (1847), le premier, observa sur la *pourpre de Cassius* (or réduit) l'effet du passage d'un rayon lumineux à travers les particules en suspension dans un liquide, phénomène étudié plus tard par TYNDALL et par LORD RAYLEIGH.

4. Ce n'est que plus récemment, et après la réalisation de l'*ultramicroscope* par SIEDENTOPF et ZSIGMONDY (1903), que la connaissance des *colloïdes*, de l'*état colloidal* et du *colloidisme*, en général, a atteint son développement actuel.

Il y a lieu de citer les noms de PERRIN, GOUY, OSTWALD, DUCLAUX, SPRING, BUDWIG, SWEDBERG, VICTOR HENRI, PATERNÒ, WEIMARN, BOTTASI, MALFITANO, REBIÈRE.

5. Dans l'application des connaissances sur les colloïdes et l'*état colloidal* aux sciences les noms suivants sont à rappeler: pour la *physiologie* — NÄGELI, HERZOG; pour la *pathologie* — FISCHER; pour la *pharmacodynamie* — STODEL; pour la *minéralogie* — CORNU, BREITHAUP; pour la *météorologie* — PAULOW.

6. La connaissance des propriétés colloïdales donne lieu à des applications importantes aux arts et industries: industrie du verre, de la porcelaine, du ciment, de la photographie, des colles, du sucre, de la bière, de la tannerie, de la teinturerie, du caoutchouc, de l'épuration des eaux vannes, etc.

7. En ce qui touche la *médecine*, CRÉDÉ en Allemagne (1896) et NETTER en France (1902) furent les initiateurs des

applications de la thérapeutique colloïdale. ALBERT ROBIN s'y dévoua longuement.

II. — Colloïdes et état colloïdal

8. Graham avait classé tous les corps d'après leur nature physique en: *cristalloïdes* et *colloïdes*.

Les *cristalloïdes* étaient les corps, minéraux ou organiques, généralement cristallisables, et les *colloïdes* les corps, minéraux ou organiques, généralement pas cristallisables, ou imperfectement cristallisables, et donnant lieu à des solutions visqueuses. Le caractère différentiel fondamental résidait, toutefois, dans la vitesse de diffusion des solutions, dans leur pouvoir dyalitique, très grand pour les *cristalloïdes*, considérablement moindre ou nul, pour les *colloïdes*. Ainsi, les pouvoirs dyalitiques de la gomme et du sucre sont entre eux, comme 1 et 1000; c'est-à-dire, dans un dialisateur, et dans l'unité de temps, la quantité de sucre dialysé est 1000 fois supérieure à celle qu'on peut observer avec la gomme.

Exemples de cristalloïdes: la généralité des sels minéraux, le sucre, l'urée, les alcaloïdes.

Exemples de colloïdes: la silice gélatineuse, l'hydrate de fer gélatineux, la gomme, l'albumine, la gélatine.

9. Le caractère *colloïdal* ne pouvant s'établir qu'en l'état de solution, il s'en suit déjà que, à vrai dire, il n'y a pas de *cristalloïdes* et de *colloïdes*, mais des corps pouvant donner des *solutions* proprement dites ou des *solutions colloïdales*.

Graham, du reste, établissait pour ses *colloïdes* deux états: l'état solide, pecteux, caractérisant les *gels*, et l'état de solubilisation constituant les *sols* (hydro, alcool, glycero-sols).

D'autre part, un même corps pouvant, selon le véhicule, donner lieu à une solution du premier type ou du second — c'est le cas du tannin, respectivement avec l'acide acétique et l'eau — il en résulte la notion de l'état *colloïdal* non exclusivement dépendant de la nature chimique des corps *colloïdes*.

10. L'on a pu, d'une certaine manière, dire qu'il y a un état *colloïdal*, comme il y a un état solide, un état liquide, un

état gazeux. Mais il faut tenir compte de cette différence essentielle : ces trois derniers états sont pratiquement *homogènes* et l'état colloïdal est un système nettement *hétérogène*.

Il y a également lieu d'observer qu'il est admissible de dire, par rapport à chaque substance colloïdable, qu'il y a, non un état *colloïdal*, mais la possibilité de plusieurs états *colloïdaux*, dépendants des conditions de préparation et du véhicule, les quelles peuvent donner des systèmes colloïdaux distincts. Pour l'argent, par ex., il y a plus d'un état colloïdal : le collargol, l'électrargol, etc.

11. Dans le langage courant on dénomme, plus ou moins légitimement, *colloïdes* : toutes les substances existant naturellement (*sérum*) ou artificiellement (*solutions gommeuses, colloïdes métalliques*) à l'état de solution colloïdale ; toutes les substances prenant en présence de l'eau cet état (*albumine, gelatine*) ; et encore, par extension, toutes les substances de la nature de celles-ci (*l'albumine insoluble*).

12. L'état *colloïdal* constitue une fausse solution, une *pseudo-solution*, un système hétérogène, dualistique, dans lequel la substance, supposée dissoute, est à peine *granulairement* très divisée dans le liquide intergranulaire.

Dans le liquide, toutefois, une partie de la substance complexe des granulations peut exister en solution vraie, comme c'est le cas de l'oxyde d'argent qui se forme dans la préparation des électro-argols (REBIÈRE).

13. L'état colloïdal, proprement dit, est rapprochable des *suspensions de poudres fines* (charbon, colophane, mastic) et des *émulsions* (suspension de particules liquides).

Les différences résultent des dimensions moindres des *granulations*, ce qui développe les actions de surface, et de la plus grande complexité de rapports entre ces granulations et leur milieu liquide, au sein duquel ils prennent souvent chimiquement naissance.

14. Cet état se rencontre *naturellement*, comme dans les humeurs plasmatiques et autres liquides organiques, ou peut être *artificiellement* obtenu, comme c'est caractérisquement le cas pour les colloïdes métalliques. D'où la division en *colloïdes naturels* et *colloïdes artificiels*. Entre ces derniers se groupent

les *colloïdes métalliques*, qui sont l'instrument fondamental de la thérapeutique colloïdale.

15. Les *colloïdes naturels* étant, en règle, des *complexes*, c'est-à-dire, des aggrégats de colloïdes plus ou moins élémentaires, c'est sur les *colloïdes artificiels*, de nature plus simple, que les propriétés colloïdales peuvent être plus spécialement et plus fructueusement étudiées.

16. L'étude des colloïdes et de l'état colloïdal, très intéressante au point de vue physico-chimique, acquiert pratiquement une grande importance, en dehors d'autres applications, du fait de ses propriétés et effets biologiques et de ses applications médicales.

III. —Caractères généraux des solutions colloïdales

17. Les solutions colloïdales sont plus ou moins *transparentes*, quelques fois troubles (eaux savonneuses), selon leur nature et leur concentration. Quoique souvent inappréhensible, une plus ou moins grande *viscosité*, constitue un de leurs caractères assez commun.

Elles sont *incolores* ou *opalescentes* et souvent *colorées* (Rouge: fer. Vert: cuivre. Jaune: sulfure d'arsenic. Rouge brun: argent. Violet rose: or. etc.), selon leur nature et mode de préparation. Une même substance peut présenter différentes couleurs. (Ag.: brun, rougeâtre, verdâtre, gris).

18. Une *solution colloïdale* se reconnaît sommairement aux caractères suivants (¹):

- a) Séparation (pas toujours) d'un résidu par l'ultrafiltration.
- b) Diffusion de la lumière.
- c) Manifestation du *phénomène de TYNDALL*.
- d) Inaltérabilité du point de congélation du pseudo-solvant.
- e) Transport électrique.

(¹) Il y a lieu d'ajouter les propriétés suivantes: faible pression osmotique, moindre modification du point d'ébullition et de la tension de vapeur par rapport aux solutions vraies.

f) Précipitation physique de la matière colloïdale par certaines substances.

19. *L'ultrafiltration* est la filtration réalisée au moyen de filtres de papier, reserré par l'impregnation de solutions plus ou moins concentrées de gélatine, ou par des sacs de colloïdion.

En opérant avec une solution colloïdale complexe, par exemple un mélange (vert) de bleu de Prusse et de oxyhémoglobine (rouge) (*expérience de BECHOLD*), ces substances pourront être toutes deux retenues, laissant passer de l'eau simple, ou seulement le bleu de Prusse pourra être retenu, la filtration en séparant la solution rouge de l'oxyhémoglobine.

20. La *diffusion de la lumière* est rendue sensible en observant la réflexion latérale sur un vase de verre contenant la solution colloïdale. La partie observée prend une teinte opalescente plus ou moins accusée: très forte avec le sulfure d'arsenic; faible avec les colloïdes métalliques.

21. *Le phénomène de TYNDALL* s'observe par le passage d'un faisceau lumineux intense à travers un milieu liquide ou gazeux contenant des corpuscules en suspension: ce faisceau forme, dans sa traversée, une trainée lumineuse, qui ne s'observe pas dans les milieux homogènes (comme les vraies solutions) ne contenant pas de matières en suspension, milieux *optiquement vides*, selon l'expression de SPRING. C'est le phénomène qui s'observe vulgairement avec les poussières de l'air, et expérimentalement avec les granulations en suspension des solutions colloïdales.

22. Un corps en solution (vraie) modifie le point de congélation du solvant. Si, au contraire, il s'agit d'une solution colloïdale, le *point cryoscopique* du solvant n'est pas modifié, ou l'est très peu.

Quand il y a modification, il faut entendre qu'il y a partiellement *solution proprement dite*, soit pour cause d'impureté, soit qu'une partie (secondaire) des granules soit en dissolution vraie.

23. Si dans un tube en U rempli d'une solution colloïdale on fait passer un courant électrique, la matière colloïdée se dirige sur l'un des pôles où elle visiblement se concentre.

Ceci constitue le phénomène du *transport électrique* (LINDER et PICTON). Selon que le transport a lieu vers le pôle positif (*anode*), ou négatif (*cathode*), on considère le colloïde *négatif* ou *positif*.

24. Les solutions colloïdales peuvent être plus ou moins *stables*⁽¹⁾. Le colloïde pent, toutefois, tendre à la précipitation (*colloïdes instables*). Celle-ci s'obtient, expérimentale et pratiquement, et avec un caractère *exclusivement physique*, soit au moyen d'un électrolyte (sulfate de magnésie)⁽²⁾ additionné à la solution, soit au moyen de l'incorporation d'un autre colloïde de signe électrique contraire. L'hydrate ferrique précipite par la gélatine.

En dehors de ces moyens, la condensation et la séparation de la matière colloïdée en suspension peut également être plus ou moins rigoureusement obtenue par les procédés suivants: *centrifugation, ultrafiltration, ébullition, congélation, dissociation* (par l'éther et l'alcool absolu).

La précipitation peut aussi se produire *spontanément* dans les solutions anciennes, mais il est douteux que ce ne soit pas l'effet d'ions précipitants, introduits dans la solution par le verre qui la contient⁽³⁾.

25. La concentration de la matière peut revêtir différentes formes, dont les noms indiquent assez la nature et l'aspect: *sedimentation* (granulaire ou autre), *coagulation, flocculation, crémage*.

IV — Constitution de l'état colloïdal

26. *L'état colloïdal est essentiellement constitué par la suspension, à la manière des suspensions proprement dites (colo-*

⁽¹⁾ BREDIG a établi que des *traces* de soude dans l'eau, non seulement facilitent la colloïdation de l'argent, mais stabilisent le colloïde formé par l'adjonction de l'ion OH, lequel renforce la charge électrique des granules.

⁽²⁾ Le chlorures, bromures, iodures, ne sont pas recommandables. Ce sont les sels de métaux bi-valents qui donnent les meilleurs résultats.

⁽³⁾ Sous la seule influence de la pesanteur, un granule argentique de 10 $\mu\mu$ de rayon, de densité d , placé à 10 centim. du fond du vase contenant la solution de densité δ ($d-\delta=8,47$) et de viscosité 0,01, prendrait à tomber au fond 13.500 heures, soit 562 jours et demi (REBIÈRE).

phane, mastic), de petits particules *solides* ou *liquides*, insolubles, de caractère *ultramicroscopique*, c'est-à-dire, ne pouvant être constatées qu'à l'aide de l'*ultramicroscope*⁽⁵⁾ Ce sont les *sols* de GRAHAM. (La suspension de particules liquides constitue le cas particulier des *émulsions*).

27. L'état colloïdal n'est qu'un cas particulier d'un phénomène plus général, la suspension des particules, soit solides, soit liquides, (soit peut être aussi gazeuses), dans un milieu liquide (ou gazeux), constituant le phénomène général désigné par WEIMARN par le mot *dispersion*.

La *phase dispersée* constitue ce que l'auteur appelle les *dispersoïdes*, représentant divers états de division de la matière.

Les *dispersoïdes* comportent les catégories suivantes de particules de moins de 0,1 μ de diamètre (OSTWALD).

1.^o Corpuscules grossiers: suspensions proprement dites et émulsions.

2.^o Corpuscules ultramicroscopiques, entre 0,1 μ et 1 μμ: solutions colloïdales (*suspensoïdes* et *emulsoïdes*).

3.^o Molécules
4.^o Ions } Moins de 1 μμ: solutions cristalloïdes.

Une solution colloïdale se compose de deux *phases* (OSTWALD): la phase dispersée (*dispersoïdes*) et la phase dispersante (le fluide ambiant). La plus ou moins grande finesse des granulations colloïdales caractérise le degré de dispersion, ou *degré colloïdal*.

Pratiquement les vraies solutions sont de systèmes *homogènes* et les pseudo-solutions des systèmes *hétérogènes*, ce qui les distingue. Ceci peut toutefois n'être qu'une apparence due à l'insuffisance de nos moyens d'analyse, et la conception d'une transition insensible des *fausses* aux *vraies* solutions est absolument légitime.

(5) *L'ultramicroscope*, réalisé initialement par SIEDENTOPF et ZSIGMONDY et modifié après par COTTON et MOUTON, ZEISS, LEITZ, etc., n'est pas un microscope spécial de plus grande portée que le microscope ordinaire, mais un simple dispositif s'adaptant à celui-ci et ayant pour but une intense illumination latérale, permettant la vision de corps de diamètre plus petit que 1/2 μ. (1/2 microns, ou millièmes de millimètre), limite de la visibilité microscopique, et dont l'image lumineuse s'aperçoit par contraste sur fond noir.

La non homogénéité des solutions vraies a des partis (POSCHL) et l'existence de types de solutions intermédiaires est signalée par BAYLISS, qui nous montre le rouge de Congo donnant lieu à de vraies et à de fausses solutions.

Le tableau unitaire de la dispersion est absolument vraisemblable.

28. La perte, non totale, du liquide colloïdal engendre les états colloïdaux, souvent réversibles, désignés sous les noms de gels (GRAHAM) (hydroxydes, blanc d'oeuf) et de gelées (gelées de savon, gélatine).

Ce sont des états de transition à la matière sèche, d'où la notion de colloïdisme disparaît alors complètement.

Ils se caractérisent par une croissante liaison et imbibition des granules avec le liquide intergranulaire et une progressive viscosité.

Ils ne sont pas toujours réversibles, redonnant, par adjonction de liquide, le sol. Des traces de certains électrolytes les rendent quelques fois réversibles. C'est le phénomène nommé *peptisation* (GRAHAM).

29. Quelques colloïdes ne laissent pas voir de grains (gels et gelées), soit qu'ils soient trop petits, soit que, imbibés de solvant, ils en aient le même indice de réfraction.

30. L'état colloïdal peut être dit *simple*, quand il est composé d'une seule espèce de granules (silice, albumine, fer, sulfure d'arsenic), ou *composé* (en général les colloïdes naturels), c'est-à-dire, formé de granulations composites et constituant ce qu'on appelle *complexes colloïdaux*.

31. Le colloïdisme ne se résume point à la considération des granules colloïdiques. Il s'étend à la considération simultanée des granules et du liquide intergranulaire dans leurs réciproques rapports.

Ces deux facteurs, une fois matériellement séparés, cessent avoir à aucun rapport avec la doctrine colloïdale.

Il y a lieu de traiter ces points séparément sous leurs aspects statiques et dynamiques.

A. Granulations colloïdales ou micelles

32. Les éléments colloïdaux—*granulations*, *granules*, *grains* (ou plutôt leur image de diffraction) se présentent comme des points plus ou moins brillants, sur fond noir, inégalement lumineux et différemment colorés (verts, jaunes, rouges), de forme régulière ou irrégulière.

33. Pour la *forme*, BUTSCHLI leur attribue une structure cellulaire et rayonnée; mais WEIMARN pretend que toute granulation colloïdale est de constitution cristalline, comme il entend, du reste, que l'état cristallin est le seul possible de la matière. Étant vérifié que dans une solution d'une certaine teneur il se forme des cristaux d'une certaine grandeur, qui diminue progressivement dans des solutions plus diluées, et qu'une croissante dilution conduit à une solution colloïdale, WEIMARŃ conclu que dans celle-ci la structure cristalline se maintiendra . . .

34. Quant à leurs *dimensions* (diamètre), les granulations colloïdales sont classées de la manière suivante (SIEDENTOPF et ZSIGMONDY):

Sub-microscopiques. — Très lumineuses. Dimensions voisines de $1/2 \mu$.

Ultramicroscopiques proprement dites. Moins lumineuses. Dimensions descendant jusqu'à $40 \mu\mu$ (40 millionèmes de millimètre, ou *millimicrons*).

Amicroscopiques. — Non distinguables. Se dénonçant par une lueur bleuâtre (*colloides irrésolubles*). (¹)

REBIÈRE donne le schéma suivant des dimensions des particules ultramicroscopiques:

	Ultramicrons			
	submicrons		amicrons	
$200 \mu\mu$	100 $\mu\mu$			
			$6 \mu\mu$	$1 \mu\mu$
suspensions			colloïdes	molécules
			$0,1 \mu\mu$	

(¹) Pour rendre visibles de trop petites granulations, ZSIGMONDY a eu l'idée de les "nourrir". Il y a réussi pour l'or.

35. Les granulations offrent, par rapport à leur masse, un grand développement de surface, développement relatif d'autant plus grand que leur volume est plus petit.

Le tableau suivant, de Ostwald, démontre l'accroissement de surface d'un cube de 1 centimètre de côté (surface = 6 cent. carrés) par son dédoublement:

Division en cubes		Cubes		Surfaces
de				
1	millimètre	10^3	60	cent. carrés
1/10	"	10^6	600	"
1/100	"	10^9	6000	"
1/1000	"	10^{12}	6	mètr. carrés
1/10000	"	10^{15}	60	"
1/100000	"	10^{18}	600	"
1/1000000	"	10^{21}	6000	"

D'autre part ZSIGMONDY a calculé que 5 centigrammes d'or peuvent être colloidés dans un litre d'eau en granules, supposés sphériques, de 15μ de diamètre (1 milliard de granules par millimètre cube); la surface totale des granules s'élèverait, par millimètre cube, à 625 mètres carrés! (STODEL).

36. Sur la nature des granulations colloïdales diverses hypothèses ont été émises: grandes molécules, groupement de molécules (*micelles*, NÄGELI), petites particules solides enveloppant un ion ou une molécule, soit du solvant, soit d'une substance en solution. C'est la constitution micellaire, reprise par MALFITANO, RUSSENBERGER, REBIÈRE, qui tend à prevaloir, avec cette conception que la *micelle*⁽¹⁾, espèce de cellule de l'état colloidal, est un aggloméré indéfini de molécules, identiques ou non.

37. Il y a lieu d'ajouter que les granules, considérés dans leur milieu de suspension, doivent, de plus (REBIÈRE) être conçus comme enveloppés dans une *double couche électrique*, de signes contraires, composée de ions H et OH générés, par simple *contact de surfaces*, entre les granules et le liquide

(1) HERZOG a observé la texture micellaire de la fibre du coton.

enveloppant, l'une connexe au granule, l'autre au liquide. (1) À cette conception se rattachent les phénomènes de *transport électrique* et de *osmose électrique*.

Et à la couche électrique granulaire se relie, en général, par *adsorption*, une autre couche (*couche électro-ionique*), provenant d'un dédoublement ionique du liquide intergranulaire, et qui change ou renforce le caractère électrique de la couche primaire.

38. La composition des granules, qu'elle que soit leur *nature fondamentale*, est de caractère indéfini et reflète la condition de leur genèse au sein du liquide extragranulaire.

Dans les cas les plus simples, comme la colloïdation électrique de l'argent dans l'eau pure, les grains sont une mixture variable d'argent et d'oxyde argentique (REBIÈRE).

39. Les granulations colloïdes en suspension sont agitées d'un mouvement permanent de *trépidation* dans tous les sens, en *zig-zag*, et dont les qualités (amplitude, vitesse) dépendent de la grosseur des granules.

Ce mouvement, dit *mouvement brownien* (2), est considéré dû à l'agitation moléculaire du solvant (PERRIN, GOUY), avec exclusion de toute influence des granules voisins entre eux.

Dans un milieu et des conditions fixes, ce serait le *mouvement perpétuel*. Certaines roches renferment des inclusions ultramicroscopiques où le mouvement brownien s'est conservé à travers les millénaires (REBIÈRE).

40. Différentes dispositions expérimentales permettent, comme il a été dit, de vérifier que, quand on fait passer un courant électrique dans une solution colloïdale, les granules se transportent, soit au pôle positif, soit au négatif, ce qui démontre dans les granules des charges électriques de signes respectivement contraires. (*Colloïdes positifs et négatifs*).

(1) Il faut, toutefois, pour cela que le liquide, s'il est pur, soit bon ionisant, ou qu'il soit une solution diluée d'électrolytes.

(2) Découvert par RICHARD BROWN (1827) dans le protoplasme végétal. Les particules dont le diamètre dépasse 3 à 5 μ ne présentent plus ce mouvement.

41. Ainsi se constitue physico-chimiquement la *micelle*, et cette complexité est le principe même du "colloïdisme", (GRAHAM).

Il en résulte que le colloïdisme n'est pas un système de simple hétérogénéité dualistique, mais bien plus complexe.

B. *Liquide intergranulaire*

42. Le *liquide intergranulaire* peut être à base d'eau, d'alcool, de glycérine, d'où les dénominations de *hydrosols*, *alcoholsols*, *glycérosols*, etc. et leurs correspondants pour les *gels*— et il contient toute la substance soluble intervenant dans la formation du *colloïde*, à l'exception de la partie adhérente aux granules par *adsorption*, comme c'est le cas de l'oxyde d'argent dans la préparation électrique du colloïde argentique (REBIÈRE).

Il peut être basique, acide ou neutre, et, sans préjudice d'autres influences, ces conditions ont leur portée, comme il sera dit.

43. Les procédés de séparation des granules du liquide intergranulaire ayant déjà été indiqués, il ne reste qu'à ajouter que ce liquide se montre d'une conductivité électrique supérieure à celle de l'eau ayant servi à la préparation, ce qui démontre l'ionisation de celle-ci.

C. *Rapports entre les granules et le liquide intergranulaire*

44. L'effet le plus élémentaire résultant des granules et du liquide intergranulaire en présence est une simple *électrisation de contact*, déterminée par la différence de potentiels, et d'où résulte la formation de la *double couche électrique*.

Le sens de l'électrisation, qui est le contraire de celui du transport électrique, dépend de la nature des deux *phases* en présence et est mis en évidence par le passage d'un léger courant.

La charge positive appartient à la substance qui a la plus grande constante diélectrique.

45. La *différence des densités* des granules et des liquides tend ordinairement à faire descendre ceux-là au fond du

vase (*sédimentation*), ou parfois à les faire remonter à la surface (*crèmeage*).

La tendance devient *effective* avec de très gros micelles, ou leurs amas.

Avec les petits grains deux actions opposantes y font empêchement: la tension superficielle et l'agitation du liquide, la charge électrique et la viscosité.

46. La *tension superficielle* des liquides est la résistance qui empêche une légère feuille de papier, quoique plus dense et lourde, de se submerger dans l'eau et la conserve à la surface.

Elle opère sur toute surface, libre ou de séparation, comme si les éléments de la couche superficielle constituaient une lame élastique plus ou moins tendue et tendant à se resserrer, ce qui représente un obstacle à sa pénétration.

Elle se comporte selon deux tendances opposées, et d'après leur résultante :

a) Il se produit un obstacle plus ou moins fort à la précipitation de corps, dont la surface est en considérable disproportion avec leurs masses et leurs poids. Dans l'exemple cité (n.^o 35), il s'agirait de faire pénétrer une surface de 625 mètres carrés avec un poids de 5 centigrammes.

b) D'autre part, la tension superficielle tend à rendre minima la surface de séparation des deux *phases* (granules et liquide), en rapprochant et agglomérant les granules, favorisant ainsi la précipitation de la masse au fond du vase.

47. L'*agitation moléculaire et granulaire*, étudiée par PERRIN et GOUPY, et à laquelle se rattache le *mouvement brownien*, tend naturellement, les réactions électriques aidant, à maintenir les granulations en suspension.

48. La *charge électrique*, de même signe pour toutes les granulations d'un même colloïde, maintient entre ceux-ci une répulsion qui empêche leur rapprochement et contre-carre l'influence contraire de la tension superficielle.

49. La *viscosité du milieu*, produite par une plus ou moins grande liaison des granulations au solvant et entre elles, peut accessoirement concourrir à la stabilité par la plus grande difficulté opposée au déplacement des granules colloïdaux.

50. C'est du jeu de toutes ces actions, principalement de la tension superficielle, de la charge électrique et de la viscosité, que dépend la plus ou moins grande stabilité des colloïdes.

51. Les granules peuvent, dans leurs amas, s'imbiber de liquide.

C'est ce que l'on nomme l'*absorption*, action conduisant aussi au développement de la viscosité, mais qu'il ne faut pas confondre avec l'important phénomène de l'*adsorption*.

52. L'*adsorption* est le fait d'observation courante se manifestant dans la décoloration d'un liquide en présence de surfaces qui fixent la matière colorante (Décoloration par la poudre de charbon, coloration des fibres).

C'est une forme d'attraction des surfaces, irréversible, qui se représente dans le colloïdisme par la force d'adhésion de certains éléments du liquide à la surface des granulations. L'énergie de cette action de surface est énorme, comme les deux exemples suivants le démontrent, et est d'autant plus forte que les granulations sont plus petites et la disproportion entre la surface et la masse est plus grande.

Une baguette de verre mouillée, après séchage par les moyens ordinaires, conserve encore, par *adsorption*, une mince couche d'eau de 5 $\mu\mu$ d'épaisseur, dont on ne peut la débarrasser qu'à la température de 500° (BUNSEN).

La pression nécessaire pour séparer les dernières portions d'eau adhérentes à la silice colloïdale atteint des milliers d'atmosphères (VAN BEMMELLEN).

53. Autour de chaque granule se forme une zone ou couche d'*adsorption* en laquelle le pseudo-solvant ou ses éléments et les éléments de l'électrolyte qui y est dissous (ions, molécules) se concentre.

L'*adsorption* est plus forte pour les *ions* que pour les *molécules* contenues dans le solvant. Plus un acide est dissocié, plus il est adsorbé.

54. Le partage des éléments adsorbables entre le liquide et les granules se fait suivant une loi (*loi d'adsorption*), dont la formule mathématique exclut la proportionnalité.

55. Parfois la concentration d'*adsorption* est moindre, en

sa matière constituante, que celle du liquide solvant qui lui sert de point de départ. C'est ce qu'on dénomme *adsorption négative*.

56. La couche d'adsorption—en général simplement électro-ionique—renforce, transforme ou neutralise la charge électrique de contact. (1)

V. — Réactions colloïdales physico-chimiques d'ordre général

57. Selon leur nature, les colloïdes peuvent offrir une infinité de réactions spéciales.

Nous n'envisagerons que quatre, d'ordre générale: celles qui se produisent avec l'eau, les électrolytes proprement dits, les colloïdes entre eux et le verre du vase qui leur sert de support.

58. La dilution des colloïdes augmente ou diminue l'état d'adsorption granulaire existant. Dans le colloïde argentique, selon sa teneur, la dilution surcharge ou décharge, au rebours même de la proportionnalité, les granules de l'oxyde d'argent adsorbé. (REBIÈRE).

D'autre part, ZSIGMONDY a remarqué qu'un colloïde amené à $\frac{1}{8}$ de concentration exhibait 3,7 plus de granules qu'on ne devrait observer.

59. Les électrolytes (acides, bases, sels) peuvent être sans action sensible sur l'état colloïdal, lui donner même plus de stabilité, ou précipiter les granulations (cas plus général), en les rassemblant et en augmentant le volume (*précipité d'adsorption*). Une partie des ions électrolytiques accompagne le précipité, l'autre reste en solution. Ils peuvent également remettre partiellement en suspension (MAYER) un colloïde précipité (la globuline dans la solution de chlorure de sodium).

60. Les électrolytes opèrent selon qu'il s'agit de colloïdes positifs (hydrates, sulfures) ou négatifs (métaux, sulfures) par leur *ions* de signe contraire (*cation, anion*), mais,

(1) Cette neutralisation s'obtient par des additions minimales d'électrolytes, déterminant l'apport d'une charge électro-ionique, faisant équilibre à la charge de contact. Ce point *iso-électrique* atteint, le courant électrique ne donne plus de transport.

pour chaque cas, leur puissance est en raison inverse de la valence de ceux-ci.

Il faut, toutefois, qu'ils interviennent à une concentration suffisante, ce que l'on a nommé la *limite inférieure*.

61. Ils opèrent *physiquement*, en dehors de toute action chimique, vraisemblablement en rompant le régime de la double couche électrique qui maintient les granules séparés, et leur permettant ainsi de s'agglomérer et de vaincre en masse les résistances aux sollicitations de la pesanteur.

62. Le traitement des colloïdes par les électrolytes donne lieu à des précipités, où l'on retrouve des traces de l'électrolyte et qui se présentent sous les formes suivantes:

1.^o *Amorphe, pulvérulent et anhydre*: colloïdes métalliques pures.

2.^o *Amorphe, gélatineux et hydraté*: certains *colloïdes anorganiques* (silice, oxyde de fer).

3.^o *Amorphe, corné et anhydre*: *colloïdes naturels organiques* (albumine, gélatine, gommes).

Le précipité se forme plus ou moins rapidement selon la manière d'emploi de l'électrolyte. Une solution électrolytique de chlorure de baryum précipitant, par addition totale et immédiate, 20 cm.³ d'une solution colloïdale de sulfure d'arsénic en 2 heures, ajoutée goutte à goutte en 18 heures, 27 jours, ou 45 jours, non seulement ne précipite pas, mais pour le faire demande que l'on revienne intégralement à la manière de procéder antérieure.

D'autre part, le pouvoir précipitant d'un électrolyte peut être moindre quand on verse le colloïde sur la solution électrolytique que dans le cas inverse.

63. Les précipités colloïdaux se disent *réversibles* ou *irréversibles*, selon que, séparés du milieu de précipitation, ils peuvent par l'addition d'eau refaire la solution colloïdale, ou non.

Les colloïdes organiques précipités sont réversibles, les autres ne le sont pas, du moins directe et immédiatement, mais parviennent quelques fois à le devenir au moyen de traces d'électrolytes. C'est ce que GRAHAM a designé sous le nom de *peptisation*.

Les précipités pulvérulents des colloïdes métalliques sont caractéristiquement irréversibles.

VI. — Complexes

64. Les associations d'un colloïde à des ions, à des molécules ou à un autre colloïde se nomment quelques fois indifféremment des *complexes*, mais ce terme se réserve spécialement aux *complexes colloïdaux*.

Leur étude est très importante du fait que les tissus et humeurs organiques sont essentiellement formés de complexes albuminoïdes, amylacés, graisseux, lipoïdiques, etc., diversement associés, et que leurs réactions constituent la matérialité physico-chimique fondamentale de la vie. Cet étude est toutefois encore dans une phase assez embryonnaire.

ANDRÉ MAYER a étudié la pepsine-albumine, la pepsine-mucine-albumine, la glycoprotéïde-albumine, la caséine-lacto-albumine, etc.

65. Expérimentalement, quand il s'agit de complexes provenant de la réunion de deux colloïdes de signes électriques opposés, deux hypothèses se présentent:

- 1.^o Les solutions colloïdales sont concentrées.
- 2.^o Les solutions sont diluées.

Dans le premier cas, il y a, avec des proportions déterminées de colloïdes, précipitation totale ou partielle des granules des deux colloïdes atteignant une maximum, mais le précipité se redissout dans un excès du précipitant. Le complexe se transporte électriquement dans le sens du colloïde de propriétés prédominantes.

Dans le second cas, il y a à peine modification de la sensibilité des colloïdes à l'action précipitante des électrolytes.

La précipitabilité par un électrolyte, pour des proportions croissantes d'un des colloïdes, diminue d'abord jusqu'à un minimum et augmente ensuite, et les propriétés en deçà du minimum sont différentes de celles de l'au de-là;

Un mélange d'albumine d'œuf et de gélatine agit sur l'hémoglobine du chien d'une manière différente de ces deux colloïdes (ISCOVESCO).

66. Les complexes de colloïdes de même signe électrique se comportent de la manière suivante: pas de précipitation et transport électrique comme pour les colloïdes élémentaires; accroissement de stabilité pour le colloïde élémentaire moins stable, sensiblement jusqu'à celle du plus stable.

67. Il paraîtrait que les composants des complexes se lient à la manière des corps isomorphes, c'est-à-dire, variablement selon les proportions relatives des composants mis en présence.

68. Les *complexes colloïdaux organiques* précipités sont insolubles dans l'eau pure, mais peuvent être remis en suspension par un électrolyte (acide, base, sel).

Ils sont, de plus, solubles dans l'un ou l'autre des colloïdes stables avec lesquels ils se sont formés.

VII. — Action physico-chimique de l'état colloïdal

69. Les propriétés physico-chimiques d'une substance colloïdée sont différentes des propriétés physico-chimiques de la même substance non colloïdée. Ainsi: physiquement, l'or colloïdé (liquide rouge ou violacé) est tout-à-fait différent de l'espèce métallique — or; chimiquement, l'or colloïdal ne se dissout pas dans le mercure et, à égalité de surface, le platine en lame décompose plus fortement l'eau oxygénée que le platine colloïdal.

70. Quoique une étude suffisante des propriétés physico-chimiques de l'état colloïdal, comparativement aux propriétés spécifiques des substances, n'existe pas, il y a lieu de penser que le développement considérable des surfaces de contact puisse amener un accroissement de l'intensité de l'action des forces capillaires et électro-statiques pouvant modifier les effets propres de l'affinité chimique, soit en les facilitant, soit en les difficultant.

L'action biologique le corrobore.

71. En laissant de coté les possibles effets spécifiques de l'affinité chimique en jeu pour les divers corps, l'action physico-chimique propre de la structure colloïdale consiste dans

son *pouvoir catalytique* (¹), de même nature que celui des *dias-tases*.

C'est ainsi que BREDIG a pu appeler les colloïdes métalliques — *ferments inorganiques*.

72. Les *dias-tases* sont des colloïdes, des *catalysateurs colloïdaux spécifiques* (V. HENRI et M.^{me} PHILOCHE), et les autres colloïdes non seulement catalysent comme eux, mais ont en commun d'autres propriétés : ils opèrent à doses infinitésimales (fractions de milligramme); ils ont une température *optima* d'action au-dessous de 100°; ils sont paralysés, empoisonnés, par l'acide cyanhydrique, le chloroforme et d'autres toxiques.

73. L'*action catalysatrice*, en dehors des particularités spécifiques qu'elle peut comporter, est intimement reliée à l'état colloïdal et à l'intensité de celui-ci. En effet, les colloïdes, considérés en groupe ou isolément, se montrent d'autant plus actifs catalysateurs, que leurs grains sont plus petits (de même que plus nombreux).

Le *pouvoir catalytique* (²) de l'argent, selon la grosseur des grains, varie de 0,7 à 1,4. Celui de l'or, de 1,3 à 5,3.

74. Il y a lieu de penser que l'*action catalysatrice* des colloïdes est spécialement oxydante : dans l'opération le platine colore en bleu la teinture de galac et rongit l'aloïne.

VIII. — Propriétés et effets biologiques des colloïdes

75. L'expérimentation des colloïdes métalliques sur l'homme et les animaux tend à démontrer les effets généraux suivants, sensiblement indépendants de la nature spécifique des colloïdes :

a) Considérable tolérance et atténuation de toxicité. Une injection intra-veinouse de 10 cm.³ de bi-iodure de mercure à

(¹) La *catalyse* (BERZELIUS) est l'accélération (ou la retardation) d'une action chimique par la présence d'une substance étrangère.

(²) Le *pouvoir catalytique* se définit par la proportion d'eau oxygénée décomposée par le colloïde en 1 minute, à la température de 37°.

Le platine, passant, depuis BERZELIUS déjà, pour le métal le plus catalysant, décompose l'eau oxygénée, même à la dilution de 1 gramme dans 70 millions de litres d'eau.

1,12 % détermine la mort d'un lapin en 24 heures. La même quantité de mercure colloïdé ne détermine aucun accident. L'argent colloidal peut être ministré, sous toutes formes, pendant des mois sans déterminer aucun trouble.

- b) Élévation passagère de la température.
- c) Élévation de la pression sanguine.
- d) Développement phagocytique. (¹)
- e) Développement du pouvoir opsonique (²) du sérum.
- f) Augmentation de la formation d'acide urique et d'urée.

76. Ces colloïdes sont également doués de pouvoir bactéricide et antitoxinique. (³)

Le *pouvoir bactericide* est spécialement de caractère empêchant et est vérifiable, soit *in vitro*, soit chez les animaux. L'argent colloïdal est des milliers de fois plus nuisible aux bactéries que les sels de mercure (CHARRIN).

Le *pouvoir antitoxinique* permet aux animaux de résister à des doses de toxines dix fois supérieures à la dose mortelle normale (FOA ET AGAZOTTE).

77. L'action biologique s'accentue pour les colloïdes à très petits grains et est un effet, bien plus de l'état de division colloïdale, que de la quantité de substance colloïdée.

78. En dehors de ces faits, les travaux de divers savants, entre autres VICTOR HENRI, tendent à expliquer par les propriétés colloïdales le mécanisme des actions diastasiques, de l'immunité, d'anaphylaxie et de la formation des anticorps, des précipitines, des agglutinines, des hémolysines, etc.

C'est toute une doctrine physico-chimique colloïdale des plus subtils phénomènes de la biologie, mais qui ne peut être développé dans le programme de ces leçons.

MARINESCO, également, prétend établir que la sénilité et la

(¹) On nomme *phagocytes* les grandes cellules (conjunctives et épithéliales, leucocytes) ayant la propriété d'englober et de détruire les particules solides étrangères à leur milieu et spécialement les microbes.

(²) On nomme *opsones* (WRIGHT) des principes, supposés existant dans le sérum, ayant la propriété de favoriser l'action phagocytique.

(³) On nomme *toxines* des substances solubles très toxiques, élaborées par certaines cellules (venins) ou par des bactéries (toxines proprement dites).

mort naturelle sont des effets normaux reliés à la nature chimico-colloïdale du mécanisme vital.

79. L'action colloïdale est *fondamentalement* la même pour tous les colloïdes, quel que soit le métal (ROBIN). Un rôle, possible, de spécificité proprement colloïdal n'est pas pour le moment déterminé.

Il y a toutefois lieu de considerer la possibilité, en dehors de l'action catalysatrice colloïdale, d'actions chimiques correspondant à la nature du colloïde. STODEL a rencontré dans l'application du mercure colloïdal toute son action spécifique.

IX. — État naturel, extraction et préparation des colloïdes.

80. Le fond des tissus, des humeurs et de plusieurs sécrétions est constitué par des colloïdes, plus ou moins complexes, dits *naturels*, et plus ou moins concentrés : albumines, globulines, caséines, gélatines, glycogène, enzymes, enzymoïdes, lipoïdes, graisses, etc.

Il en résulte une grande importance pour l'étude des colloïdes au point de vue biologique.

81. Les *colloïdes naturels* s'obtiennent, difficilement purs, par voie d'extraction au moyen de précipitations et dissolutions différentielles, de centrifugation, d'ultrafiltration et de dialyse.

L'albumine et la globuline du blanc d'œuf se séparent au moyen du sulfate d'ammonium. Une solution saturée de ce sel précipite la globuline, qu'on sépare par filtration et qui devient soluble dans de l'eau légèrement saline. L'eau albummineuse qui a filtré, saturée par du sulfate d'ammoniac pulvérisé, précipite, se redissout dans l'eau pure et peut être ensuite cristallisée.

82. Les *colloïdes artificiels* se préparent par les trois méthodes suivantes : chimique, électrolytique et électrique. (¹)

(¹) REBIÈRE classifie de la manière suivante les procédés de colloïdation :

I. *Méthodes de condensation.*

II. *Méthodes de division.*

I. Condensations par réactions chimiques. — Réactions de double décomposition (entre un gaz et un électrolyte ; entre deux gaz ; entre deux électrolytes). — Réactions de réduction (par les phénols, par l'hydrogène et l'hydroxylamine et

83. La *méthode chimique*, qui ne donne jamais de produits purs, procède en constituant les solutions colloïdales au moyen de réactions chimiques, *lentes*, ou *ralenties* par l'interposition d'autres substances, telles que les corps visqueux.

C'est le cas des colloïdes suivants :

Silice. — Précipité gélatineux, formé par la réaction de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de potassium à 20 %. Séparation par dialyse.

Sulfure d'arsenic. — Traitement d'une solution d'anhydride arsénieux par de l'eau distillée légèrement chargée d'hydrogène sulfuré.

Hydrate de fer. — Décomposition de l'éthylate de fer par de l'eau abondante.

Argent (Collargol). — Réduction de l'azotate d'argent en solution par le citrate de fer. Dialyse.

L'on a obtenu ainsi des colloïdes des substance suivantes : soufre, platine, or, argent, palladium, manganèse, oxyde de cuivre ; sulfure d'arsénic, d'antimoine, de mercure, de fer ; ferrocyanures de cuivre, de fer, de nickel, de cobalt, d'urane, etc.

84. La *méthode électrolytique*, peu employée, procède par décomposition électrolytique.

L'électrolysation d'une solution d'azotate d'argent par un courant de 220 volts donne un argent colloïdal.

85. La *méthode électrique*, employée pour les métaux, est celle qui donne les résultats les plus purs et plus actifs à grains très fins, dont on peut régler la grosseur.

Elle procède par *fulguration*, en faisant éclater, entre deux baguettes du métal immergés dans le solvant, soit l'arc voltaïque continu (BREDIG. 1898), soit l'étincelle condensée provenant d'un courrant oscillatoire ou de haute fréquence

autres). — Condensation par réaction physico-chimique. — Dissociation hydrolytique. — Saponification.

II. Division par voie physico-chimique. — Division par voie physique (action de l'eau sur les colloïdes naturels; changement de solvant).

Méthodes électriques: Pulvérisation par l'arc électrique (Méthode de BREDIG; méthode de SWEDBERG). — Pulvérisation sans arc par la décharge cathodique (Méthode de MULLER et NOWAKOWSKI).

Par les rayons violets et les rayons RÖNTGEN on arrive aussi à la formation de colloïdes (Méthode optique de SWEDBERG).

(SWEDBERG, 1907). Dans les deux cas, les pointes des électrodes s'éffritent en petites particules qui restent en suspension.

L'on emploie des courants d'environ 110 volts et de 5 à 10 ampères, mais dans les décharges de haute fréquence on ne met à profit que 2 à 5 milliampères et quand le solvant employé est l'eau (¹), celle-ci doit être purifiée par des congélations successives.

L'on a obtenu ainsi les colloïdes des métaux suivants : platine, or, argent, cuivre, mercure, fer, nickel, cobalt, sélénum, palladium, rhodium, tellure, etc.

86. Les colloïdes d'un même métal, mais provenant de méthodes, de procédés ou de manières différentes, ne sont pas identiques.

L'argent colloïdal chimique et le colloïde électrique sont distincts dans leurs caractères et propriétés.

Le colloïde électrique, lui même, varie selon qu'il est à gros ou à petits grains, la dimension des grains pouvant varier du diamètre de 50 $\mu\mu$ à 5 $\mu\mu$, et moins. La couleur aussi en dépend, de même que du procédé de préparation.

87. La préparation des colloïdes comporte, au point de vue de leur conservation et de leur emploi thérapeutique, deux opérations complémentaires : la *stabilisation* et l'*isotonisation*.

88. La *stabilisation* se destine à empêcher que le colloïde ne précipite de lui même, à la longue, et à permettre qu'il puisse résister à l'action des électrolytes.

Cette conservation s'obtient en formant, avec un colloïde naturel de même signe électrique et très stable, un complexe, lequel conserve ainsi, avec toutes les propriétés du colloïde stabilisé, la stabilité du colloïde additionnel (*Colloïde protecteur*).

Les colloïdes métalliques peuvent être stabilisés par l'albumine, la gélatine, les gommes.

89. L'*isotonisation* a pour but de donner aux solutions colloïdales destinées aux usages thérapeutiques une *tension osmotique* proche de celle du sérum sanguin et des autres liqui-

(¹) SWEDBERG a consacré spécialement ses méthodes aux colloïdes en milieu organique (alcool, éther, carbures) avec exclusion des hydrosols.

des organiques, tension d'environ 8 atmosphères chez les mammifères, correspondant à un abaissement du point de congélation d'environ 0°,60 et équivalente à celle d'une solution de sel marin de 9 à 10 pour 1000.

L'isotonisation non seulement rend l'action du colloïde plus complète, mais empêche tout effet nuisible, car le simple véhicule — eau distillée, introduit en injection intra-veineuse, est, faute d'isotonisme, toxique pour les tissus.

Elle s'obtient pratiquement en ajoutant au colloïde, préalablement stabilisé, la quantité d'un sel, ordinairement le chlorure de sodium à 8/1000, nécessaire pour lui donner la tension osmotique désirable.

X -- Synthèse colloïdale

90. L'on entend par *synthèse colloïdale* l'aggrégation directe dans un liquide d'éléments de tout ordre constitutifs de micelles: *ions, molécules, micelles plus simples*.

Les tentatives dans ce sens n'ont pas été toutes fructueuses et quelques résultats sont équivoques.

Trois systèmes de synthèse sont à considérer: synthèse électrique, synthèse mécanique, synthèse physico-chimique (REBIÈRE).

91. La *synthèse électrique* a lieu pour l'argent dans l'arc voltaïque, dont la chaleur fragmente et pulvérise les électrodes en des particules qui vont jusqu'à l'ionisation. Les ions argentiques se groupent en micelles, qui fixent à leur surface par adsorption une partie de l'oxyde d'argent qui se forme simultanément en dissolution dans l'eau par l'électrolyse de celle-ci. La micelle est ainsi constituée par $n\text{Ag}^2 + n\text{Ag}_2\text{O}$.

92. La *synthèse mécanique* a comme point de départ la pulvérisation au mortier, dans de l'eau.

La *synthèse ionique ou moléculaire*, prétendue par KUTSCHEROW, n'est pas démontrée.

Par ce moyen REBIÈRE a, toutefois, pu obtenir des synthèses micellaires en partant de la *poudre argentique*, obtenue, soit par voie électrique, soit chimiquement.

La longue trituration subséquente dans l'eau distillée ne

donne lieu qu'a un pseudo-sol argentique (pur), *gris-sale*, absolument fugace. Operant dans une faible solution d'oxyde argentique il se forme un sol plus stable, tirant au *brun*, se rapprochant de l'hydrosol argentique ordinaire, vraisemblablement avec des micelles argentiques doublés d'oxyde d'argent adsorbé. Dans une solution égale, contenant de plus une légère proportion de soude ($1/_{1000}$) l'on arrive encore à une plus grande stabilité avec un sol *gris-jaunâtre*, synthèse micellaire ou simple mixture de micelles argentiques $(Ag^2O)^x$ et de micelles argentico-sodiques $Ag(OH)^y + (NaOH)^z$.

93. La *synthèse physico-chimique* tend à la réalisation de associations physico-chimiques au moyen d'agents physico-chimiques: chaleur, radiation lumineuse, contact.

a) Par la *chaleur*, au moyen d'une ébullition prolongée de l'eau dans une capsule d'argent et concentration ultérieure TRAUBE-MENGARINI et SCALA prétendent être arrivés à une dissolution directe de l'argent à l'état colloïdal.

(b) Par *radiation lumineuse* (lumière ultra-violette et rayons X), SWEDBERG est arrivé à constituer au moyen de l'argent et de l'eau (et d'autres liquides) des sols à micelles caractérisés.

La lumière naturelle, préférablement les rayons ultra-violets, agissant sur une solution d'oxyde d'argent, forme de l'eau oxygénée, qui décompose l'oxyde d'argent Ag^2O . L'argent ionisé se synthétise ensuite en micelles qui se complètent par l'adsorption d'oxyde d'argent (REBIÈRE).

c) Par le *contact*, au moyen de l'agitation de la poudre d'argent avec une solution d'oxyde d'argent ou d'oxyde d'argent et de soude, l'on arrive aux résultats suivants.

Dans le premier cas l'oxyde d'argent adhère à la poudre, mais, en insistant sur l'agitation, à la longue une partie de l'argent se détache et passe à l'état colloïde de micelles d'argent et d'oxyde d'argent.

Dans le second, à froid ou à chaud, il se forme vraisemblablement dès le début le sol argentico-sodique, mais qui commence à réagir, tout aussitôt, sur la poudre argentique.

Deux ordres de micelles se trouveraient en présence: argentiques ($Ag.Ag^2O$) et argento-sodiques ($AgOH.NaOH$), qui,

par synthèse, constituaient des micelles composites, conduisant aux *hydrosols synthétiques*, que REBIÈRE synthétiquement désigne par les simples chiffres M. S.

XI. — Classification et nomenclature des colloïdes

94. Les colloïdes peuvent être classés et distingués sous les rubriques suivantes, déjà énoncées :

- a) Naturels et artificiels.
- b) Minéraux et organiques.
- c) Positifs et négatifs.
- d) Stables et instables.
- e) Simples et composés (complexes).
- f) Sols, gels et gelées.

95. Les colloïdes naturels se rangent entre les colloïdes organiques, sont des plus stables et existent ordinairement à l'état de complexes, sous forme de sols, gels ou de gelées.

96. Au point de vue électro-chimique, les principaux colloïdes se classent de la manière suivante :

Colloïdes négatifs

(se transportant vers l'anode)

Or	Sulfures colloïdaux
Argent	Ferrocyanures colloïdaux
Platine	Bleu d'aniline
Palladium	Vert de méthylamine
Iridium	Gélatine
Sélénium	Albumine
Tellure	Glycogène
Soufre	Dextrine.

Colloïdes positifs

(se transportant vers la cathode)

Hydrate ferrique	Hydroxyde de zirconium
“ de cadmium	Acide titanique
“ d'aluminium	Oxyhémoglobine
“ de chrome	Bleu de méthyle
“ de thorium	Rouge de Magdala.

97. Quelques colloïdes peuvent se révéler, soit positifs, soit négatifs. C'est le cas de l'albumine, en solution respectivement basique ou acide.

98. Les *colloïdes naturels* sont simplement désignés par leurs nom chimique vulgaire. Ex.: albumine, caseïne, gélatine.

Les *substances colloïdées* se désignent génériquement par leur nom spécifique, suivi du mot "colloïdal". Ex: or colloïdal, argent colloïdal, soufre colloïdal, etc., sauf quelques désignations spéciales: protargol et collargol pour l'argent colloïdale chimique, etc.

Pour les *colloïdes électriques*, on les désigne ordinairement par le mot "electro", suivi d'une appellation terminée en *ol*, correspondant au nom latin, ou similaire, de l'espèce colloïdée. Ex: electro-platinol, electro-aurol, électrargol, etc., pour les colloïdes électriques du platine, de l'or et de l'argent.

La Maison Clin, qui s'est fait une spécialité très scientifique de la préparation des colloïdes artificiels pour usage biologique et médical, observe, toutefois, que ces désignations adoptées représentent à peine des marques industrielles, mais qui importent, toutefois, pour elle, la constitution de colloïdes définis, pour ainsi dire *normaux*, d'une concentration et d'une grandeur de grains (petits) déterminées, d'un pouvoir fixe, et dûment stabilisés et isotonisés.

99. Au point de vue de leur concentration et de leur viscosité, les colloïdes se classent de la manière suivante (MAYER et SCHAEFFER):

Sols. — Solutions peu visqueuses. Liaison minime des granulations colloïdales et du solvant: colloïdes métalliques.

Gels. — Solutions visqueuses. Liaison du solvant et des granulations et imbibition de celles-ci: Exemples: Pâtes (hydroxides).

Hydrogels. — Fluides (glycogène); vrais (hydrates, blanc d'oeuf, plasma).

Gelées. — Solutions très visqueuses, liaison et imbibition fortes: eaux savoneuses; vraies (gélatine, agar, collodion); empois (amidon, sucrates alcalino-terreux).

XII. — Thérapeutique et pharmacologie colloïdales

100. La rationalité scientifique de l'emploi thérapeutique des colloïdes résulte des faits et considérations suivantes :

1.^o Le substratum matériel de la vie et de ses fonctions est de nature fondamentalement colloïdale.

2.^o Les réactions bio-chimiques de la nutrition générale et des fonctions humorales se passent sous l'influence de l'action colloïdale.

3.^o Les colloïdes se comportent comme les *diasrases*, qui sont les grands stimulateurs des réactions de la chimie vitale.

4.^o Les colloïdes ont une action biologique parfaitement déterminée :

a) sur la nutrition générale, dont ils activent les combustions ;

b) sur les germes infectieux et les toxines, qu'ils détruisent ou dont ils empêchent les effets morbifiques ;

c) sur les défenses organiques par la multiplication des phagocytes et le développement du pouvoir opsonique ;

5.^o Il est naturel de penser que l'organisme réagit plus normalement avec les substances ayant la même manière physico-chimique d'être et de réagir.

6.^o Les colloïdes sont en général inoffensifs, et toujours moins toxiques que les substances de même nature non colloïdées, introduites dans l'organisme sous une autre forme physico-chimique.

7.^o Ils permettent de porter, en substance, à l'intimité des tissus, et dans des conditions de pouvoir intervenir dans leurs réactions, des corps, comme c'est le cas des métaux, qui, en dehors de la forme colloïdale, ne pourraient s'y prêter qu'à l'état de combinaison.

101. CRÉDÉ (1896) et NETTER (1902) furent les initiateurs de la thérapeutique colloïdale.

D'autres noms s'y rattachent : WENCKEBACH, BAMBERGER, SCHADE, ROBIN, BARDET, BOUSQUET, CARRIEU, CAUSSADE, JOLTRAIN, STODEL, BOURGUIGNON, CAVADIAS, CHIRIÉ, DAVID, COLLEVILLE, ETIENNE, GAILLARD, ISCOVESCO, etc.

102. L'emploi des colloïdes thérapeutiques, quoique plus

spécialement indiqué pour certaines espèces pathologiques (infections), n'est, on peut dire, contre-indiqué pour aucune, et peut toujours être salutairement, ou du moins sans inconvenient, essayé.

Pratiquement, la médication colloïdale a été essayée, souvent avec avantage, toujours sans inconvenient, dans toutes ou la plupart des maladies.

103. Tous les électro-colloïdes métalliques, en tant que colloïdes, se comportent semblablement, l'électrargol paraissant pouvoir suppléer avantagereusement à toutes les besoins d'ordre générale.

104. La spécificité des colloïdes, c'est-à-dire, l'action spéciale se rapportant à la nature chimique de chacun, est présumable en principe, ne fut-ce que par analogie avec la spécificité des diastases. Pratiquement, elle n'est pas suffisamment caractérisée. Le mercure colloïdal, il est vrai, conserve sa spécificité contre les accidents syphilitiques; mais l'indication spéciale de l'*electro-sélénum*, tant nommé pour le traitement du cancer, ne s'est pas confirmée.

105. L'efficacité et l'intensité d'action thérapeutique des colloïdes dépendent fondamentalement de la préparation, laquelle doit remplir les trois conditions suivantes:

- a) Formation de petits grains.
- b) Stabilité.
- c) Isotonisme.

106. L'intensité du pouvoir colloïdal est mesurable par ses effets catalytiques dans la décomposition de l'eau oxygénée, comme il a été dit.

107. Les colloïdes s'emploient médicalement dans les manières suivantes:

Voie interne: injections intra-veineuses, intra-musculaires, intra-rachidiennes, hypodermiques; ingestion (à l'étude).

Voie externe: Pommades.

108. La formation de petits grains est une affaire de procédé général et spécial de préparation. La méthode électrique est celle qui donne des résultats plus réguliers et à plus petits grains.

109. La stabilisation pharmacologique des colloïdes se fait

plus convenablement par les colloïdes non azotés, comme la gomme.

110. *L'isotonisation* se réalise en ajoutant au colloïde 8 % de chlorure de sodium. Mais, par une innovation de la Maison Clin (*isotonisation différente*), l'opération ne se fait qu'à l'occasion de l'emploi du colloïde par l'adjonction d'une solution saline dosée, fournie avec celui-ci. On évite ainsi que, à la longue, l'électrolyte puisse altérer le colloïde en le précipitant partiellement ou en agglutinant les grains et leur donnant plus de volume.

111. En résumé, la thérapeutique colloïdale est une voie très scientifique et très rationnelle, dont l'étude se poursuit, mais sur laquelle le dernier mot ne peut encore être dit, surtout en ce qui touche les possibles indications spéciales pour l'emploi différentiel des diverses espèces des colloïdes thérapeutiques.

NOTE — Ces leçons ont été accompagnées de démonstrations expérimentales: exhibition de différents colloïdes, observations ultramicroscopiques (granulations, mouvement brownien, transport électrique), transport électrique dans les tubes en U, préparation de la silice colloïdale et de l'électrargol, ultrafiltration dans les sacs de collodion.

Os vinhos retintos do Minho

POR

A. J. FERREIRA DA SILVA

Professor da Faculdade de ciências da Universidade do Pôrto

I

Constituem os nossos vinhos verdes do Minho um tipo original e característico, com um conjunto de qualidades que se não encontram nos produtos das outras regiões vinícolas. Com uma acidez elevada, com fraca força alcoólica, adstringentes e taninosos, são por vezes muito retintos de côr.

FERREIRA LAPA⁽¹⁾ apreciava-os benevolamente, e esperava

(¹) FERREIRA LAPA (J. I.). — *Relatório da missão agrícola na província do Minho*, no anno de 1870. Lisboa, 1871, pag. 15, 16, 20, 23, etc.

que o seu fabrico se modificasse vantajosamente, em alguns centros vinhateiros da ridente província onde eram produzidos, por forma a que o seu crédito se elevasse no país e nos mercados de exportação.

ANTÓNIO AUGUSTO DE AGUIAR ⁽¹⁾ na sua oitava conferência sobre vinhos, realizada em 1875, fala com simpatia deste "tipo curioso e original de vinificação, que é difícil de apreciar à primeira vez, fresco, áspido, agro, refrigerante, diurético, óptimo para o verão, pouco alcoólico, e o que, por isso, menos embriaga".

CINCINNATO DA COSTA ⁽²⁾, referindo-se aos mesmos vinhos no relatório que precede o catálogo oficial da secção portuguesa da exposição nacional do Rio de Janeiro de 1908, escreve: "os vinhos verdes, originais e graciosos, teem um valor higiénico muito notável, principalmente nos países quentes, actuando utilmente sobre o organismo humano, como refrescantes e diuréticos. Dotados ao mesmo tempo de fraca graduação alcoólica, pois os de maior força não vão além de 10°,5, são vinhos que se podem beber em quantidade, sem prejuízo sensível para a economia".

Por isso mesmo que são vinhos de uma compleição especial, podem a um primeiro exame dar ocasião a apreciações inexatas, e isso tem acontecido mesmo no país de origem.

Há cerca de dez anos, tive de intervir perante o tribunal, assim de se resolver se um vinho contendo apenas 7,2 por cento de álcool em volume se devia considerar, por esse facto, adulterado com água; e, porque se tratava de um vinho verde, demonstrei que tal conclusão era legítima ⁽³⁾.

Treze anos ás, em agosto e setembro de 1894, tinha a autoridade administrativa de Viana do Castelo, animada pelo louvável intento de reprimir a fraude, apreendido algumas amostras de vinhos muito retintos, e bastante ácidos, que à prova pareceram suspeitos. O exame minucioso feito no Labo-

⁽¹⁾ AGUIAR (ANTÓNIO AUGUSTO DE). — *Conferências sobre vinhos*, Lisboa, 1876, tomo I, pag. 339 e seguintes.

⁽²⁾ CINCINNATO DA COSTA (B. C.). — *Catálogo oficial da secção portuguesa, para a exposição nacional do Rio de Janeiro de 1908*. Lisboa, 1908, pag. 51.

⁽³⁾ *Revista de chimica pura e applicada*, vol. III, 1907, pag. 56 a 60.

ratório municipal do Pôrto mostrou que a côr intensiva dêsses vinhos era natural, e não devida a baga de sabugueiro ou a cárantes artificiais, como se presumia. Os vinhos em questão, um pouco defeituosos, não eram artificiais ou "drogas", como foram classificados. Na informação a respeito dêles acrescentava: "vinhos como êstes enganariam muitos químicos, e iludiram os provadores que os tiveram de apreciar; não é vulgar encontrar-se uma coloração tão intensa nos vinhos de consumo e reacções de matéria cárante tão anomala,"⁽¹⁾. A análise química minuciosa mostrára que nada havia de anormal na composição e nas relações dos elementos constituintes de tais vinhos; e que a côr, não obstante a sua muita intensidade, tinha as reacções da de alguns vinhos naturais registrados nos tratados de enalogia.

Quando a Associação Comercial do Pôrto me fez sciente que no Rio de Janeiro se tinha levantado uma forte corrente contra os nossos vinhos verdes muito cobertos, atribuindo a côr à adição de baga, a qual não só é actualmente proíbida pela lei portuguêsa, mas também não é cultivada na região do Minho, ocorreu-me naturalmente ao espírito a ideia de que se tratava de uma inexacta apreciação, semelhante áquelas que acabo de referir. Mas, para poder concluir com a segurança que um assunto desta ordem requer, era indispensável examinar vinhos retintos autênticos de que o comércio desta cidade se abastece para a exportação destinada ao Brazil, e propuz que me fossem fornecidas amostras nessas condições. O alvitre foi aceite.

Foram solicitadas oficialmente às câmaras municipais dos concelhos productores os vinhos para exame. As amostras, em duas ou três garrafas de cada qualidade, chegaram ao meu laboratório, devidamente lacradas e seladas. Em 10 de outubro do ano passado tinha à minha disposição 39 qualidades de vinho verde coberto, da colheita de 1916, procedentes dos concelhos de Viana do Castelo, Santo Tirso, Penafiel, Vila Nova de Famalicão e Paredes. Era sôbre estas amostras que tinha de recair a minha atenção, afim de apreciar o grau de importância a

⁽¹⁾ Livro v de Registo da correspondéncia do Laboratório Químico Municipal do Pôrto, 1893 a 1895, officios n.º 917-918.

atribuir à côr intensa dos vinhos nas suas relações com o grau de genuinidade.

II

A análise destas amostras autênticas limitou-se ao indispensável para a identificação d'estes vinhos, e sobretudo para a definição do tom e intensidade da matéria colorante.

Determinou-se a densidade pelo enobarómetro DUJARDIN; o álcool pelo ebulioscópio; o extracto seco pelo cálculo (DUJARDIN); a acidez por um soluto graduado de soda cáustica; a soma álcool-ácido.

O tom da coloração e a sua intensidade foram apreciadas pelo vinicolorímetro SALLERON, instrumento que existe em todos os laboratórios onde se fazem análises de vinhos.

Todas as amostras foram submetidas à prova.

Apuraram-se também os caracteres da matéria córante, revelados pelos reagentes químicos mais usados na pesquisa das fraudes, afim de determinar se a côr carregada dos vinhos retintos legítimos poderia dar margem a êrros de apreciação. As reacções utilizadas neste último exame fizeram-se com a amônia, o sub-acétato de chumbo, o alúmen e o carbonato de sódio, nas condições preceituadas nos *Métodos oficiais portuguêses para a análise dos vinhos* e que estão de acordo com as fixadas nos principais tratados de análise dos vinhos (¹).

A determinação das matérias córantes vegetais estranhas ao vinho, e particularmente a da baga de sabugueiro, é um problema muito delicado e difícil, na opinião de todos os químicos que mais se tem ocupado d'este assunto, como são GAUTIER (²) MAGNIER DE LA SOURCE (³), BLAREZ (⁴), TONY-GARCIN, etc.

(¹) *Méthodes officiels para as analyses dos vinhos, tinagres e azeites* (ed. off. do Ministério das Obras Públicas, Comércio e Indústria — Direcção Geral de Agricultura); Pôrto, 1910, págs. 36 e 37.

(²) GAUTIER (ARMAND). — *Sophistication et analyse des vins*, 4.^e édit.; Paris, 1891.

(³) MAGNIER DE LA SOURCE (Dr. L.). — *Analyse des vins (Encyclopédie scientifique des Aide-Memoires)*. Paris, pags. 96, 104, 116.

(⁴) BLAREZ (CHARLES). — *Vins et spiritueux*; Paris, 2.^e edit., 1916, pags 353 e 354.

As instruções oficiais portuguêses recomendam todo o cuidado e cautela nesta determinação, exigindo que se siga, no caso de haver alguma indicação, o método sistemático de GAUTIER, e que só se conclua pelo *conjunto de reacções concordantes e características*⁽¹⁾.

A nossa observação pessoal de longos anos no Laboratório Municipal do Pôrto mostrou-nos que os vinhos adicionados de baga dão qualquer coisa de estranho ao paladar e ao olfato, e que a melhor prova química para definir a presença da côr da baga é a de PRAX, com o alúmen e o molibdato de amonio⁽²⁾. Para que ela se realize em boas condições de nitidez é mister operar com o vinho diluído de três a quatro vezes o seu volume de água, quando se trata de amostras muito retintas como as que tivemos de examinar, e observar a coloração sob uma camada delgada num tubo de ensaio que se inclina, e, comparando o líquido depois de adicionado de molibdato com uma amostra da mesma diluição sómente adicionada de alúmen.

Os vinhos adicionados de baga de sabugueiro, dão uma côr violeta, que persiste de um dia para o outro, e a rama ou espuma adquirida por agitação é mais ou menos violácea.

Os vinhos naturais, *pelo menos os de um ano*, não dão esta reacção, segundo observamos.

De sorte que de todos os vinhos que não dão esta reacção nem dão nada de anormal à prova (gôsto ou cheiro suspeitos) se pode afirmar que não são falsificados com baga de sabugueiro, qualquer que seja a intensidade da sua colocação.

Sem descrever o vinicolorímetro SALLERON, que supomos conhecido de quem nos lê, diremos apenas que a espessura da camada do vinho sob a qual se faz a observação se exprime em centésimas de milímetro, e que a intensidade da coloração é inversamente proporcional à espessura da camada sob que se tem de fazer a comparação com a gama colorida do aparelho.

Os vinhos tintos de pasto, de coloração média, nem pa-

⁽¹⁾ *Méthodos officiais*, já citados, n.º 53, pags. 18 e 19.

⁽²⁾ GAUTIER, na obra citada, menciona esta reacção de PRAX, págs. 238 e 268.

lhetes nem cobertos, comparam-se com os da gama sob a espessura de 300 divisões (três milímetros). Um vinho que no vinicolorímetro der o número 150 tem uma coloração dupla, o que der 50 tem uma coloração sextupla, etc., da do vinho de coloração média.

III

Todos os vinhos por nós analisados agora pertencem à região dos *vinhos verdes*, definida no artigo 16.^º da lei de fomento vinícola de 18 de Setembro de 1908, região que comprehende as sub-regiões especiais de Monsão, Ponte de Lima, Amarante, Basto e Braga.

Já dissemos que todos eram de colheita de 1916 :

24 do distrito do Pôrto, sendo 13 do concelho de Paredes, 8 de Penafiel, e 3 de Santo Tirso;

11 do distrito de Braga, todos do concelho de Vila Nova de Famalicão ;

4 do distrito e concelho de Viana do Castelo.

Como se vê das tabelas das análises que vão anexas a este relatório, todos os vinhos examinados eram límpidos, sécos, mais ou menos adstringentes e taninosos e dotados daquela viveza, viço e frescura, da *agulha*, como se costuma dizer, que é o dote mais característico dos vinhos verdes do Minho (FERREIRA LAPA), e depende em grande parte da sua elevada força ácida. Mais ou menos gratos à prova, diferem uns dos outros pelo *bouquet*, ora mais vivo, ora mais apagado.

A *rama*, ou espuma produzida pela agitação, foi vermelha, vermelho-viva, e, nas amostras de mais côn, vermelho-retinta; só num caso a espuma era branco-avermelhada (n.^º 35 da colecção).

A coloração de todas as amostras pôde ajustar-se a alguns dos tons de violeta-vermelho da gama do vinocolorímetro SALERON.

A intensidade da coloração é em todas as amostras bastante superior a 300 divisões, que é a intensidade média ou a unidade de côn dos vinhos franceses de pasto. A maxima coloração de 28 divisões foi a de um vinho de Vila Nova de Fa-

malicão (n.º 25); a mínima de 132 divisões coube a um vinho de Paredes (n.º 35).

Tanto quanto é possível inferir das nossas análises, são os vinhos de Viana do Castelo os que apresentam coloração mais intensa (53 divisões em média); a esta mesma conclusão chegou FERREIRA LAPA no seu relatório de 1886 (¹), mas a nossa média é mais elevada. Seguem-se na ordem decrescente da coloração os vinhos de Penafiel (54 divisões); os de Santo Tirso (59 divisões), os de Famalicão (63 divisões) e finalmente os de Paredes, que são os menos cobertos (72,5 divisões). Com exceção de uma única amostra, a intensidade de coloração é superior à que corresponde a 100 divisões quer dizer todos êstes vinhos têm mais de 3 unidades de coloração, sendo em média geral cerca de 5 vezes mais corados que os vinhos de consumo corrente.

Seria alongar muito esta exposição mencionar um por um os resultados a que conduziu o estudo da matéria colorante dêstes vinhos por meio dos reagentes mais usuais a que já nos referimos. Consignaremos em resumo apenas o seguinte:

A amonia deu colorações verdes nítidas, verde-azuladas mais ou menos escuras, azul-esverdeadas, azul-violáceas, azul-escuras.

Com o sub-acetato de chumbo as lacas produzidas eram geralmente azuis ou azuladas, mais ou menos pardacentas; e o líquido filtrado incolor e só numa amostra levemente violáceo.

O alúmen e carbonato de sódio deram lacas geralmente violáceas mais ou menos escuras, e líquidos de filtração levemente violáceos, tornando-se esverdeados pela adição da amonia.

Com o reagente de PRAX, operando em regra, visto tratar-se de vinhos muito cobertos, com amostras diluídas a $\frac{1}{3}$ ou a $\frac{1}{4}$ pela adição da água, os vinhos ficaram sempre mais escuros, e não adquiriram côr violeta; e a espuma produzida por agitação era esbranquiçada, branco-amarelada, branco-acasta-

(¹) *Relatorio da analyse dos vinhos apresentados na exposição agrícola de Lisboa de 1884.* — Trabalho executado no Instituto Geral de Agricultura. Lisboa 1886, pag. 87 («Os de Viana são fracamente alcoólicos, mas os mais cobertos»).

nhada, num caso levemente avermelhada, mas nunca violeta, como acontece nos vinhos bagueados.

A densidade d'estes vinhos varia pouco, entre 0,9985 e 0,9959, com a média de 0,997.

A fôrça alcoolica é em quase todas as amostras inferior a 10°C.; houve apenas três amostras (n.^os 8, 25, 33) que atingiram 10°C. A média geral da fôrça alcoolica das amostras analisadas orçou por 9°C., sendo a mínima 7°,7 (n.^os 34 e 35).

O extracto, ou fôrça extractiva, no vinho mais encorpado é 22^e,8 por litro e pertence a um vinho de Penafiel (n.^o 11); a mínima fôrça extractiva de 18^e,1 por litro foi observado em vinhos de Santo Tirso (n.^o 5) e Famalicão (n.^o 26). Devemos a propósito fazer sentir que êstes números são inferiores aos que se encontrariam fazendo a determinação directa do extracto segundo o método oficial adotado em Portugal (¹) ou por evaporação no vácuo.

A acidez de todos êstes vinhos é elevada, mas acha-se em regra compreendida entre 5^e,5 e 6^e,5 por $\frac{1}{100}$ (em ácido sulfúrico SO_4H_2), que FERREIRA LAPA assinava aos vinhos verdes (²). Os de Viana do Castelo são os que têm acidez mais elevada, equivalente a 6^e,2 de ácido sulfúrico por litro e os de Vila Nova de Famalicão, os que têm mais baixa de 5^e,3. Houve apenas duas excepções numa amostra de um vinho de Penafiel (n.^o 11) em que a acidez foi de 7^e,5, e noutra, também de Penafiel (n.^o 3), com acidez relativamente baixa de 4^e,8.

Esta acidez elevada dos vinhos verdes não é motivo algum para suspeitas, desde que se sabe que ela deriva essencialmente do processo seguido na cultura da vinha no Minho, que dá um producto com excesso de fôrça ácida, pouco alcool e pouquíssimo ou quase nenhum assúcar. (FERREIRA LAPA).

Enfim a soma alcool-ácido d'estes vinhos é, como em todos

(¹) *Métodos oficiais para as analyses dos vinhos, vinagres e azeites*, já citado, pag. 9-11.

(²) *Relatório da analyse dos vinhos*, já citado, pag. 86. Os vinhos verdadeiros têm acidez superior a 6,6 por $\frac{1}{100}$. Na sua conferência feita em Braga em 1870 (*Relatório da missão agrícola na província do Minho*, já citado, pag. 21, FERREIRA LAPA referiu-se a um vinho com 16 por $\frac{1}{100}$ de acidez).

os productos naturais bem constituídos, superior a 13, achando-se compreendida entre um máximo de 16,5 e um mínimo de 13,1, em média 14,6.

IV

O facto da coloração intensiva de alguns vinhos verdes do Minho tem sido consignado pelos enólogos portugueses. No relatório (¹) sobre a análise dos vinhos apresentados na exposição agrícola de 1884 em Lisboa, já FERREIRA LAPA fazia notar que os vinhos de Viana, Ponte de Lima e Vila Nova de Famalicão eram os mais cobertos. São êstes vinhos, como já vimos, os que, por esse facto e pela baixa força alcoólica, têm dado origem a equívocos de apreciação.

Nesta região vinícola tem-se expandido a casta chamada "Vinhão," ou "Souzão," a mais retinta de todas quantas se cultivam em Portugal, no conceito do Prof. CINCINATO DA COSTA, que estudou minuciosamente 94 variedades de vidonhos nacionais (²). O sr. DUARTE DE OLIVEIRA, na monografia que escreveu para a ampelografia de VIALA, é do mesmo parecer (³): "a sua côr, diz êle, é quase igual em intensidade à do Alicante-Bouschet e à do Aramon-Teinturier-Bouschet, mas tende mais para o rubi-carregado ou antes para o vermelho-granada, côr que se mantém por muito tempo," (⁴). Como é sabido foi esta casta introduzida no Douro, afim de comunicar a côr aos vinhos daquela região e suprir a introducção da baga de sabugueiro na lagarada.

E' com ela principalmente que se produzem no Minho os vinhos retintos, requeridos e apreciados pelo comércio.

Não é só a região minhota que dá vinhos retintos. Em outras zonas vinhateiras do país há alguns com a mesma par-

(¹) *Relatorio da analyse dos vinhos*, já citado, pag. 87.

(²) CINCINATO DA COSTA. *O Portugal Vinícola*, Lisboa, 1900, pag. 106.

(³) VIALA (P.), *Ampélographie*, t. V, art. Souzão, do sr. DUARTE DE OLIVEIRA, pag. 24.

(⁴) VIALA, obra citada, pag. 27. Os srs. PEDRO BRAVO e DUARTE DE OLIVEIRA na sua recente obra sobre viticultura, referem-se a esta casta, pag. 83 a 86.

ticularidade, que se acham consignados em diferentes trabalhos especiais. De facto, no relatório já citado das análises dos vinhos que concorreram à exposição da Tapada da Ajuda em 1884, mencionam-se amostras com uma intensidade de coloração compreendida entre 14 e 100, dos concelhos de Obidos, Nelas, Caldas da Rainha, Cantanhede, Anadia, Mealhada e Torres Vedras (¹).

Entre os vinhos portugueses analisados pela inspecção das estações químico-agrícolas, e que concorreram às exposições de Berlim e de Paris em 1888 e 1889, aparecem diversos espécimes de vinhos retintos, não só da região de Entre Minho e Douro (concelhos de Amarante, Vila Verde, Gondomar, Guimarães, Póvoa de Lanhoso), mas também de outras zonas vinícolas do país (concelhos de Mangualde, Nelas, Gouveia, Figueira da Foz, Tondela, Penalva do Castelo), com uma coloração de cerca de três vezes a unidade adotada para os vinhos de consumo (²).

O laboratório químico municipal do Porto, que também em 1888 e 1889 analisou 145 amostras de vinho que concorreram à exposição de 1889 em Berlim, encontrou nas 54 amostras da região do Minho ao Vouga, 8 com coloração representada por menos de 100 divisões e, numa amostra da procedência dos Arcos de Val de Vez, a intensidade era representada por 40 divisões (³).

Entre os vinhos de consumo de origem garantida, analisados no Laboratório Geral de Análises químico-fiscais, consignam-se também algumas amostras de uma grande intensidade colorante (⁴).

(¹) Vid. *Relatório da analyse dos vinhos*, já citado, os n.os da coleção 778, 1517, 725, 770, 440, 13, 29, 433, 1028 e 1050.

(²) *Relatório da analyse dos vinhos apresentados nas exposições de Berlim, e de Pariz em 1888 e 1889*. — Trabalho executado por ordem da Direcção geral da Agricultura, pela inspecção das estações químico-agrícolas, Lisboa, 1890, n.os de coleção 174, 218, da exposição de Berlim; e n.os 48, 164, 59, 78, 186, 187 e 200 da da exposição de Paris.

(³) *Trabalhos da comissão encarregada do estudo e unificação dos métodos de analyse dos vinhos, azeites e vinagres*; Lisboa, 1898, pag. 110.

(⁴) Idem, pag. 70.

V

Á face da exposição que acabamos de fazer, é incontestável que existem nas nossas regiões vinícolas, nomeadamente na de Entre Minho e Douro, vinhos muito retintos sem qualquer adição de baga ou outro colorante artificial, portanto perfeitamente naturais. E' o que pôde ser verificado facilmente pelos meus colegas do Rio a quem proporciono as amostras autenticas que serviram ao meu estudo.

Se há vinhos de artifício, preparados com baga e que são uma grosseira imitação dos nossos, não se segue que se proíba ou restrinja o comércio dos vinhos genuínos de côr intensiva.

Em primeiro lugar, e esta é a razão fundamental, a coloração intensa é uma característica de alguns dos nossos vinhos de Minho e uma prova da sua genuinidade. Seria uma falsificação apresentá-los sob outra fórmula. Os vinhos verdes cobertos ou retintos são tão naturais e tão estremes como os vinhos claretes e palhetes de outras regiões vinhateiras do país, em que a cultura do vinho é diferente. Os vinhos verdes do Minho são um tipo inconfundível, mais difícil de imitar e desdobrar, que os outros vinhos. Uma medida restrictiva do seu comércio seria, por isso, inteiramente arbitrária, nem podia justificar-se por motivos de genuinidade do producto.

Também não podem ser invocadas razões de higiene. Se não servem a todos os paladares, são apreciados por muitos consumidores, nomeadamente pelos nossos patrícios das comarcas vinhateiras onde são produzidos; são frescos, diuréticos, e, por causa da sua baixa graduação alcoolica, menos capitosos que os outros tipos de vinho. Não consta que o excesso de côr produza qualquer mal em quem dêles usa.

Toda a nossa legislação vinícola, nomeadamente a lei do fomento vinícola de 18 de Setembro de 1908, a êles se refere: mas uma nova razão em favor da sua autenticidade e da nenhuma base para restringir o seu comércio.

Não são também de aceitar razões derivadas das dificuldades de fiscalisação. Ainda, sob este ponto de vista, se pôde asseverar que o exame dos vinhos verdes cobertos, procedentes do nosso país, não oferece mais dificuldades de que a dos vinhos

claretes ou palhetes. A sciéncia não está desarmada para reconhecer a presença da baga de sabugueiro, e, muito menos, as matérias colorantes artificiais nos vinhos retintos, como são aquêles de que nos temos ocupado.

Ainda mais uma razão contra medidas restrictivas tocante à coloração. Como definir onde começa a cõr do vinho que se deve considerar como intensiva? Como fixar o limite da coloração que poderia ser autorizado? Só o puro arbitrio podia estabelecer estas balisas, que a natureza ultrapassaria a cada passo, como foi demonstrado.

Restringir a coloração, como limitar a acidez e o alcool dos nossos vinhos verdes, seria desnaturá-los. Tanta razão há para combater a coloração intensa dêles, se a reputam exagerada, como para baixar a acidez, que também é elevada, ou para lhes levantar a fôrça alcoolica, que é pouca em confronto dos vinhos de pasto chamados "maduros".

VI

Se a campanha levantada no Rio de Janeiro, contra os vinhos retintos visa, como parece, a pretexto de evitar desdobramentos ilícitos e fraudulentos, a prohibir ou limitar o comércio de vinhos muito cobertos expedidos do nosso país, na suposição de que essa cõr não é de productos genuínos, mas sim adicionados de cõrantes vegetais estranhos e nomeadamente de baga de sabugueiro — nenhuma dúvida tenho em afirmar que essa campanha se baseia num equívoco e numa inexacta apreciação do assunto.

Que se reprema e se castigue sem piedade a fraude é obra louvável e meritória; mas que, à sombra da repressão, e por causa dela, se entorpeça, embarace ou prejudique o comércio legítimo de productos puros e naturais, como são os nossos vinhos retintos do Minho — não é nem racional, nem legítimo.

TABELAS DAS ANÁLISES

N.º	Procedência		Caractéres e prova
Concelho de Viana do Castelo			
1	Perre	—	Rama vermelho-retinta. Limpido, seco, taninoso e adstringente à prova; não de anormal no cheiro .
2	João A. Loureiro da Rocha Páris	—	Rama vermelha. Limpido, seco. Cheiro vinoso, sem nada de anormal. Adstringente e ácido à prova. Acidez natural .
3	Bernardo Espergueira.	—	Rama vermelha. Limpido, seco. Cheiro não anormal. Sabor um pouco adstringente; mas grato à prova.
4	C. V.	—	Rama vermelho-retinta. Limpido, seco. Cheiro não anormal. Sabor um pouco adstringente; mas grato à prova .
Médias.			
Concelho de Santo Tirso			
5	Manoel Bernardino Correia.	Friões	Rama vermelho-retinta. Limpido, seco. Cheiro não anormal. Sabor levemente taninoso, moderadamente ácido; grato à prova .
6	José da Silva Reis	Sequeirô	Rama vermelha. Limpido, seco. Cheiro vinoso e normal. Prova grata. Sabor levemente taninoso; sem excesso de acidez .
7	José António de Souza Dias	Vilaiva	Rama vermelho-retinta. Limpido e seco. Adstringente. Sabor levemente ácido grato à prova. Cheiro vinoso. .
Médias.			

Coloração	Ensaio de matéria corante	Densidade	Força alcoólica	Extracção em g. por litro	Acidez total			Soma alcool-ácido	
					Em cm.³ de líquido normal por litro	Em g. de SO ₃ H ₂ por litro	Em g. de CH ₃ COOH por litro		
Violeta-vermelho, 84	Natural	0,9974	8°,8	21,7	138	6,762	10,350	15,56	
Idem	67	Idem	72	8,9	20,5	134	6,566	10,050	15,46
Idem	64	Idem	65	9,2	20,0	118	5,782	8,850	14,98
Idem	47	Idem	35	9,1	19,2	119	5,831	8,925	14,93
	53	--	0,9970	9,0	20,35	127	6,235	9,543	15,23
Violeta-vermelho, 56,5	Natural	0,9964	8,55	18,1	110	5,390	8,250	13,94	
Idem	64	Idem	74	8,6	20,2	113	5,537	8,475	14,13
Idem	52,5	Idem	71	8,9	20,3	111	5,489	8,325	14,33
	58,6	--	0,9970	8,65	19,5	111,3	5,455	8,350	14,13

N. ^o	Procedência	Caractéres e prova
Concelho de Penafiel		
8	António Augusto Pereira do Lago	Quinta do Souto (Guilhufe) Rama vermelho-retinta. Limpido, seco taninoso e adstringente, sem acidez exagerada; grato à prova. Cheiro leve a madeira.
9	Vitorino José da Silva Carvalho	Propriedade de Miraval Rama vermelha. Limpido e seco. Cheiro não anormal; grato à prova. Regularmente taninoso e ácido.
10	Idem	Idem do Cerrado Rama vermelha. Limpido e seco. Cheiro sem defeito. Moderadamente adstringente e ácido. Grato à prova.
11	Idem	Idem de Vilar em Marécos Rama vermelha. Limpido e seco. Cheiro sem defeito. Sabor levemente adstringente e aciculoso. Grato à prova.
12	Alcino de Magalhães Pinto	Quinta do Pinheiral Rama vermelho-retinta. Limpido e seco. Taninoso e ácido (acidez natural). Cheiro sem defeito. Prova razoável. Muito rico em cor.
13	Alves de Magalhães	Penafiel Rama vermelha. Limpido e seco. Cheiro distinto, vinoso. Grato à prova, levemente ácido e taninoso.
14	José Pereira Mendes Leal	Idem Rama vermelho-retinta. Limpido e seco. Cheiro e sabor gratos; levemente adstringente e ácido. Prova boa.
15	António Pinto	Quinta dos Pojeiros (Entre-os-Rios) Rama vermelha. Limpido e seco. Aroma pronunciado; ácido e adstringente. Prova um pouco áspera.
Médias.		

Tabela das análises

Coloração	Ensaio da materia córante	Densi- dade	Força alcoó- lica	Extrato em g. por litro	Acidez total				
					Em cm. ³ de líquido normal por litro	Em g. SC 115 por litro	Em g. C 110 por litro		
Violeta-vermelha, 59	Natural	0,9964	10,2	22,0	98	4,802	7,350	15,00	
Idem	57	Idem	64	9,6	20,6	105	5,145	7,875	14,75
Idem	50,5	Idem	61	9,45	19,6	107	5,248	8,025	14,69
Idem	54	Idem	82	9,0	22,8	153	7,497	11,475	16,49
Idem	49	Idem	52	9,95	19,0	115	5,635	8,625	15,58
Idem	56	Idem	83	8,2	21,0	112	5,488	8,400	13,68
Idem	44	Idem	66	9,9	21,1	106	5,194	7,950	15,09
Idem	66	Idem	67	9,5	20,9	112	5,488	8,400	14,98
	54,4	—	0,9967	9,47	20,8	113,5	5,561	8,512	15,03

N. ^o	Procedência	Caractéres e prova
Concelho de Famalicão		
16	Joaquim Augusto Alves Carneiro	Bairro
17	António Joaquim de Souza Veloso	Quinta da Paulada
18	Francisco José da Silva	Landim
19	Antônio Ferreira Dias	Bairro
20	Dr. António Pimenta	Idem
21	Dr. António Leal Sampaio	Quinta do Mosteiro (Landim)
22	Raúl Souza Faria	S. Miguel de Seide
23	D. Maria José Leal Sampaio	Cabeçudos
24	João Baptista Sampaio	Padome
25	Duarte Menezes	Quinta do Cruzeiro (Gondifelos)
26	António Joaquim Correia	Quinta da Carvalheira (Ruivães)
Médias.		

Coloração	Ensaio da matéria cárante	Densi-dade	Fórça alcoó-lica	Extrato em g. por litro	Acidez total			Somma alcoól-ácidoo
					Em cm. ³ de líquido normal	Em g. de SO ₄ H ₂	Em g. de C ₆ H ₅ OS	
p. Violeta-vermelho, 41	Natural	0,9966	8°,7	18,9	107	5,243	8,025	13,94
p. Idem	68	Idem	72	8,1	18,6	119	5,831	8,925
p. Idem	58	Idem	65	9,1	19,6	111	5,439	8,325
p. Idem	72,5	Idem	66	9,1	19,8	100	4,900	7,500
p. Idem	67	Idem	74	8,4	19,7	105	5,145	7,875
p. Idem	68,5	Idem	65	8,95	19,2	112	5,488	8,400
p. Idem	84	Idem	75	8,0	19,0	104	5,096	7,800
p. Idem	73,5	Idem	61	9,5	19,7	103	5,047	7,725
p. Idem	45	Idem	62	9,7	20,4	103	5,047	7,725
p. Idem	28	Idem	63	10,0	21,3	118	5,782	8,850
p. Idem	88	Idem	64	8,55	18,1	105	5,145	7,875
	63	—	0,9971	8,91	19,4	107,9	5,287	8,093
								14,20

N. ^o	Procedência	Caractéres e prova
Concelho de Paredes		
27	Adriano Moreira de Castro . . .	Castraria (Lourêdo)
28	Dr. António Cabral da Silva Tôrres . . .	Capela (Castelões)
29	Luciano Ferreira de Souza Meireles . . .	Bouça (Mouriz)
30	Augusto José Coelho de Barros . . .	Figueiras (Besteiros)
31	Dr. Domingos Correia Oliv. Pacheco . . .	Portela (Bitarães)
32	P.e João de Souza Pacheco . . .	Bitarães
33	João Ferreira da Costa . . .	Penace (Mouriz)
34	José Luis Pacheco . . .	Pena (Madalena)
35	Com. Belmiro Augusto de Oliveira . . .	—
36	P.e Bernardo Pinto Rodr. Brandão . . .	—
37	Dr. António C. T. de V. Portocarrero	Madalena
38	João Bernardo Coelho Pinto . . .	Lourêdo
39	D. Maria Coelho da Silva Barbosa . . .	—
Médias . . .		

Tabela das análises

O poder insecticida do oxisulfureto de carbono e o aparelho Zosimo Werneck para a destruição dos formigueiros

(Relatório da comissão brasileira nomeada para dar parecer
sobre o processo)

Sr. Presidente.— Cumprindo as determinações do despacho dado por V. Ex.^a em 12 de setembro do corrente ano, a comissão de estudos das saúvas vem apresentar a V. Ex.^{as} as conclusões que julgou formular, de acordo com as observações e pesquisas experimentais, exigidas em assunto de tanto interesse e relevância.

As primeiras demonstrações foram realizadas em terras da fazenda do Posto Zootecnico Federal, em Pinheiro, com a assistência dos srs. drs. PAULINO CAVALCANTI, director do Posto e professor da Escola Superior de Agricultura; ANGELO MOREIRA DA COSTA LIMA, professor de entomologia agrícola da mesma Escola, ambos designados pelo sr. Ministro da Agricultura, Industria e Comercio, e dos srs. dr. JOÃO DE CARVALHO BORGES JÚNIOR, coronel ANIBAL PÓRTO, dr. LIMA MINDELO e PACHECO LEÃO, representantes da Sociedade Nacional de Agricultura.

Os resultados obtidos foram inteiramente satisfatórios, conforme o parecer relatado pelo dr. PAULINO CAVALCANTI e com o concurso dos conhecimentos de especialização do dr. COSTA LIMA, que, de acordo com a comissão, acompanhou as últimas fases da experiência, afim de verificar o resultado real, concluente e definitivo na aplicação do aparelho formicida.

A comunicação do dr. PAULINO CAVALCANTI foi apresentada á Sociedade Nacional de Agricultura em 9 de setembro, dois meses após a demonstração prática, e, está redigida nos seguintes termos:

“O sr. major ZOSIMO DA SILVA WERNECK realizou neste

Posto, em o mês de julho do corrente ano, várias experiências com o aparelho de seu invento, para a extinção da formiga saúva.

As experiências foram realizadas com a assistência do abaixo assinado e do dr. ANGELO MOREIRA DA COSTA LIMA, professor de entomologia da Escola Superior de Agricultura.

Quanto à eficácia e prestabilidade do aparelho, concluiu o seguinte:

a) Resultados satisfatórios, segundo se verificou pela extinção de cerca de quarenta formigueiros, que desde muito danificavam o parque dêste estabelecimento.

b) Económico, pois o custo da extinção de cada formigueiro atingiu no máximo a 800 réis, quantia essa que pode ser reduzida a menor, desde que o enxofre, substância empregada, seja adquirido em porção.

c) Inofensivo, não só para os operadores, como para as plantações.

d) Portátil e bastante leve, podendo ser conduzido facilmente por um homem.

e) Presteza na acção, pois em dezoito minutos pode extinguir um formigueiro de grandes proporções.

f) Fôrça propulsora bem desenvolvida, pois em um raio de 120 metros foi verificada a acção dos gases e consequente extinção das formigas.

g) Extinção completa, não só das *obreiras*, *larvas*, *carpideiras*, mas também completa *danificação dos cogumelos*.

Eis as informações que tenho a dar à comissão da Sociedade Nacional de Agricultura. (a.), MANUEL PAULINO CAVALCANTI, director do Posto Zootecnico de Pinheiro e professor de Agricultura Geral e Especial ..

A comissão, não obstante o rigor e a segurança que presidiram aos trabalhos executados nos campos de Pinheiro, entendeu completa-los, levando-os ao "veridictum" dos laboratórios.

Assim os gases gerados no fornilho do aparelho, pela combustão dos agentes químicos empregados, foram submetidos a uma rigorosa análise, qualificativa e quantitativa.

À competência do sr. dr. MÁRIO SARAIVA e á do nosso con-

sócio dr. LUIS FARIA, que com o mais vivo interesse e solicitude aceitaram a árdua incumbência, deve a comissão a interpretação científica da eficácia incontestável do útil aparelho.

A comissão não pode deixar de transcrever o relatório do sr. dr. MÁRIO SARAIVA, à vista da importância dos resultados obtidos.

" Havendo sido dado cumprimento à incumbência que, em nome da Sociedade Nacional de Agricultura e com autorização do sr. Ministro, remeteu V. Ex.^a a este Laboratório, venho comunicar-lhes que a análise realizada nos gases produzidos pelo extintor de saúvas da invenção do sr. major Z. WERNECK, deu os resultados seguintes :

	Vols. $\frac{1}{100}$
Nitrogénio (N^2)	797,5
Oxigénio (O^2)	54,4
Vapor de água (H^2O)	1,4
Óxido de carbono (CO)	20,3
Anidrido carbónico (CO^2)	4,3
Anidrido sulfuroso (SO^2)	19,0
Sulfureto de carbono (CS^2)	2,1
Oxisulfureto de carbono (CSO)	1,0

Para recolher êstes gases foi usado o artificio de faze-los passar por um tubo de ferro de cerca de 5 centímetros de diâmetro, a que se soldará, à distância de 2^m,5 do aparelho formicida, uma derivação de 1,5 cms. de lume, pela qual se retiraram os 50 litros de gaz que constituiram a amostra analisada.

Esse volume gazoso foi aspirado em quanto funcionava o aparelho Werneck como se estivera sendo usado na extinção de um formigueiro. " Representa, pois, uma amostra média „.

Como V. Ex.^a poderá vêr, pela análise, são cinco os gases tóxicos que êste aparelho injecta nos formigueiros: óxido de carbono, anidrido carbónico, anidrido sulfuroso, sulfureto de carbono e oxisulfureto de carbono. À acção dêstes gases tóxicos alia-se o poder asfixiante do nitrogénio.

Julgou êste Laboratório que seria de interesse pesquisar a causa da notável eficácia do aparelho Werneck. Se dentre os gazes "tóxicos", enumerados fizermos abstracção do anidrido carbónico, "mais asfixiante que realmente tóxico", restam-nos quatro gazes: o óxido de carbono, o anidrido sulfuroso, o sulfureto de carbono e o oxisulfureto de carbono. As experiências que se instituiram deixaram transparecer que as formigas resistem muito mais ao óxido de carbono do que os animais superiores. Quasi que outro tanto se poderia dizer do anidrido sulfuroso, suportado em estado de pureza por êsses insectos durante um lapso de tempo que varia em dois e dois e meio minutos.

É bem conhecida a acção perniciosa que o sulfureto de carbono exerce sobre os animais, e particularmente sobre os insectos. Todavia, nas experiências a que acima aludi, só ao cabo de dois minutos morriam as formigas que haviam sido *transportadas para uma atmosfera de ar saturado de vapores desse sulfureto*. Como os gazes do aparelho Werneck se acham longe de ter atingido semelhante saturação, passou-se a estudar a acção do oxisulfureto de carbono.

Esse gaz é fulminante para as formigas. Puro, mata-as, por assim dizer, no momento em que lhes chega ao contacto. Diluído em ar atmosférico na razão de 5 volumes para 1000, mata-as em cerca de 2 minutos. Se a diluição fôr levada a um por mil, ainda se chega ao mesmo resultado em 4 minutos, mais ou menos.

Convém notar que a sua acção tóxica se mantém mesmo quando os insectos respiraram por pouco tempo a atmosfera deletéria e dela ainda são retirados com vida. Apenas, naturalmente, é mais demorada a morte.

Parece, consequentemente, que a forte acção tóxica que os gazes do aparelho Werneck exercem sobre as formigas tem como causa principal a presença do oxisulfureto de carbono, a qual é eficazmente cooperada pelos mais gazes tóxicos que o acompanham, particularmente o óxido de carbono, sulfureto de carbono e o anidrido sulfuroso.

Rogo a V. Ex.^a que nada mais veja nas referências que faço aos trabalhos, que êste laboratório iniciou sobre a acção

tóxica do oxisulfureto de carbono, de que uma comunicação prévia, baseada em poucas experiencias, que deverão ser continuadas, mas que, apesar disso, lhe são apresentadas pela urgência do momento.

Reitero a V. Ex.^a os protestos da elevada consideração e subida estima em que o tenho. (a) MÁRIO SARAIVA, chefe do Laboratório.

A presença do oxisulfureto de carbono entre os produtos da combustão do enxofre e do carvão vegetal no referido aparelho, e ainda a sua acção altamente mortifera para a saúva, sugere nos dominios de toxicologia o prosseguimento nos estudos d'este interessante corpo químico,

No Laboratório de Fitopatologia do Jardim Botânico, a cargo do sr. dr. EUGÉNIO RANGEL, foram semeados em diversos meios de cultura os resíduos do curioso jardim de cogumelos que estiveram em contacto com os gases do aparelho Werneck, sem que, no entretanto, tivessem aparecido quaesquer fórmas vegetativas ou frutíferas que se possam ligar ao ciclo evolutivo do "Rozites gongylophora", (Müller), fungo cultivado pela "Atta sexdens".

Deste modo, pensa o professor EUGÉNIO RANGEL poder afirmar que no material recebido o cogumelo não manifestou condições de vitalidade.

Em conclusão: o aparelho apresentado pelo sr. ZOSIMO WERNECK, destinado à destruição das formigas saúvas, preenche com segurança os fins visados pelo seu inventor.

Rio de Janeiro, 31 de Outubro de 1916.

Bibliografia

51. **Revista da Sociedade Brasileira de Ciências.** — Já anunciamos nesta *Revista* a fundação da Sociedade Brasileira de Ciências, que se realizou em 3 de Maio de 1916.

Temos hoje a satisfação de apresentar aos leitores o número I—1917, do órgão dessa sociedade. Ele abre com o discurso proferido

pelo presidente prof. H. MORIZE, na sessão plena de 15 de Junho de 1917, em que se mostra o elevado fim que os fundadores tiveram em vista, creando essa sociedade. Destacamos desse discurso os seguintes trechos:

«Numa capital rica e prospera, como a cidade do Rio de Janeiro, era indispensável que se fundasse um gremio, onde aquelles que estudam as questões de sciencia pura pudessem encontrar fraternal agazalho e no qual se promovesse a formação de um ambiente intellectual capaz de transformar a indifferença, ou mesmo em alguns casos a hostilidade com que a maioria habitualmente acolhe a publicação de tudo quanto não tem o cunho de utilidade material, embora devam saber todos, que receberam a educação liberal corrente, que muitas artes e industrias teem como base pesquisas e principios abstractos».

Cita a esse propósito o testemunho do prof. J. A. THOMSON, no seu admirável livro intitulado *Introduction to Science*:

«O homem ultra-prático ficou tão habituado aos fructos da sciencia que facilmente esquece que esses fructos não podem amadurecer quando as raizes morrem. Portanto, ao critico que resmunga sobre o tempo desperdiçado em estudar algas, quando precisamos de trigo, ou em pesquisas embryologicas, em vez de procurar methodos para effectuar abundantes pescas; sobre os enigmas theoricos da geologia, em vez de procurar produzir mais ferro e mais carvão;—responderemos, em primeiro lugar, que o homem não vive somente de pão; em segundo, que devemos ser pacientes, se queremos obter com segurança resultados praticos; em terceiro, que a sciencia é una, e que o fundamento theorico é essencial para que possam existir applicações práticas; e finalmente, em quarto lugar, ser facto, muitas vezes comprovado pela experientia, terem surgido das pesquisas theoricas menos prometedoras os maiores descobrimentos praticos.

«Na nossa época contemporanea, tão entusiasta dos resultados praticos, devemos recordar a distincção estabelecida por BACON, há mais de quatro séculos, entre os resultados da sciencia que nos trazem luz (*lucifera*) e aquelles que são de utilidade directa (*fructifera*). Da consideração desses dois casos chegou elle á seguinte memorável conclusão:

«Da mesma maneira que a percepção da luz é em si mais bella e excellente que qualquer de seus usos directos, a contemplação das cousas como elles são, sem superstição ou impostura, sem erro ou

confusão, é, sem dúvida, mais nobre em si que ampla colheita de inventos».

E, referindo-se ainda aos ensinamentos que vêm dos Estados Unidos, afirma com verdade o seguinte:

«É por todas estas razões e estes exemplos que affirmo, em contradicção ao sentimento vulgar, que são ricos os paizes onde a scien-
cia é cultivada com esmero, porque o saber é alli respeitado e prote-
gido, e não, porque, sendo ricos, podem-se offertar o luxo de uma
cultura scientifica elevada. . . .

«Qualquer que seja a categoria da verdade encontrada, para que
seja fructuosa ella deve ser publicada».

Este número trás trabalhos originais e interessantes nas secções de sciências matemáticas, fisico-químicas e biológicas. Vista a indole desta revista, indicamos a memória do sr. TH. LEE, do serviço geológico e mineralógico do Brasil, que descreve dois minerais novos de zirconia: um a que pôs o nome *orvillita*, em homenagem a ORVILLE A. DERBY, que foi director d'aquelle serviço, cuja fórmula é $8\text{ZrO}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; e outro a que denominou *oliveiraita*, em homenagem ao geologo dr. FRANCISCO DE PAULA OLIVEIRA, cuja composição é dada pela fórmula $3\text{ZrO}_3 \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. São, pois, os dois compostos um silicato e um titanato de zirconia.

Este número termina pela resenha dos trabalhos das secções, a lista dos socios da sociedade, uma necrologia de OSWALDO CRUZ e LUIS DE CARVALHO E MELLO e algumas notas e informações.

Desejamos à nova publicação scientifica todas as prosperidades e longa vida.

52. BATISTA COELHO (ARNALDO).—Caldas da Saúde (Santo Tirso) —Eficácia das suas águas.—1 op. de 49 págs.; Santo Tirso, 1918.

Na primeira parte déste opúsculo ocupa-se o autor da nascente e balneários das Caldas; na segunda das propriedades das águas e sua composição química; na terceira da acção fisiológica e terapéutica; na quarta, das indicações e contra-indicações destas águas.

Segundo a análise feita em 1895 pelo prof. FERREIRA DA SILVA, eram estas águas as que melhor representavam em Portugal o grupo das cloro-sulfuradas-sódicas francesas (Eaux-Bonnes, La Bassée, etc.)

O sr. prof. CH. LEPIERRE, ao qual é devida a análise recente das

mesmas águas, também as considera semelhantes àquelas afamadas águas estrangeiras.

Segundo o autor, elas são indicadas nas doenças crónicas da pele, das mucosas das vias respiratórias, das vias gastro-intestinais e gênito-urinárias. São ainda muito empregadas no reumatismo crónico e gotozo, no atritismo, linfatismo, escrófulas e sifilis. Exercem também uma ação resolutiva sobre todos os engorgitamentos ganglionares, e, muito especialmente, sobre o engorgitamento do fígado.

53. Boletim Farmacológico. — Com este título começou a publicar-se em Lisboa uma nova revista mensal, que é o orgão e boletim da «Farmácia e laboratório farmacológico de Lisboa», da casa J. J. Fernandes & C.^a

Esta publicação é dirigida pelo nosso colega e sócio Prof. J. A. CORREIA DOS SANTOS. No programa lê-se que o boletim «publicará em primeiro logar um artigo de estudo ou critica de qualquer acontecimento que constitue o caso do dia . . . , tendo sempre em vista pugnar pelo aperfeiçoamento do que existe, e para isso indicará os males e os remédios a pôr em prática».

O número que temos presente insere artigos de real interesse: o primeiro refere-se aos serviços de saúde do corpo expodicionário português; alude depois às águas minerais portuguesas, nomeadamente às da Curia; ocupa-se dos preparados de iodo empregados na terapêutica, especificadamente do *iodal*, descoberto naquêle laboratório; inicia a secção de análise dos medicamentos — aspirina, antipirina, água oxigenada etc., e trata ainda doutros assuntos interessantes.

A nova revista científica, dirigida por pessoa tão competente, merece o favor do público e desejamos-lhe longa e prospera vida.

Variedades

Instituto de Química do Rio de Janeiro. — Pela lei n.º 3454, de 6 de Janeiro de 1917, foi criado na capital do Brasil um Instituto de Química, cujo objectivo é realizar pesquisas da especialidade química que interessem à agricultura, à indústria e à pecuária, proceder a análises e estudos químicos, quer para fins puramente comerciais,

quer destinados a esclarecer e orientar trabalhos e explorações agrícolas e industriais, a requisição de particulares ou de governos estaduais e municipais; o ensino da química tendo em vista o preparo de técnicos; o estudo científico das forragens; a fiscalização da manteiga, dos adubos, insecticidas e fungicidas.

O decreto n.º 12914, de 13 de Março desse ano, aprovou o regulamento para o referido Instituto.

Para director do Instituto foi nomeado por decreto de 11 de Janeiro de 1917 o nosso consócio sr. dr. MÁRIO SARAIVA; e, por igual acto da mesma data, foi designado assistente do mesmo Instituto o sr. dr. Luís AFONSO DE FARIA, nosso consocio também, e ajudante do serviço da fiscalização e defesa comercial da manteiga.

A ambos as nossas felicitações.

O Curso de química superior professado nesse Instituto foi inaugurado em 21 de Setembro de 1917 por iniciativa do ministro da Agricultura, no laboratório do Jardim Botânico. O dr. MÁRIO SARAIVA, chefe do laboratório, expôs sucintamente os fins e objecto de curso, que será feito em 3 anos, compreendendo química analítica, química mineral, química orgânica e químico-física.

O curso foi iniciado com a matrícula de 6 alunos, escolhidos por concurso.

A ideia de fundar um Instituto de Química, para extensão do ensino universitário, já foi advogada entre nós pelo sr. dr. ALVARO BASTO, da Universidade de Coimbra, no seu trabalho intitulado «A organização das Faculdades de Sciências em Portugal» (Coimbra, 1912 pág. 96-97).

Crêmos bem que um dia se há-de realizar este pensamento em Portugal, como já o vemos em prática no Brasil. E', com efeito, por mais que se faça, insuficiente o ensino de química fornecido aos diplomados das Universidades para as aplicações de que essa ciéncia é susceptível. E' preciso criar químicos habilitados, especializados por largo tirocinio de laboratório.

São bem verdadeiras as palavras de FISCHER, citadas nesse livro do dr. ALVARO BASTO: «O capital que um Estado empregar em fomentar o desenvolvimento de Química, e, em geral, das sciéncias físicas, é o que produzirá maiores dividendos».

Necrologia

Dr. Felismino Ribeiro Gomes

Poucas vezes a morte terá ceifado uma existência tão auspiciosa e prometedora para a sciéncia nacional, muito novo, a de FELISMINO GOMES! Desaparece do scenário da vida sem ter ainda completado trinta anos, pois nasceu em 13 de Fevereiro de 1889.

Era este nosso amigo e colega natural do Pôrto e filho de António Ribeiro Gomes e de D. Carlota Augusta da Fonseca Gomes. Aqui fez com grande distinção os exames de instrução secundária no Liceu Alexandre Herculano. Aqui freqüentou desde 1903 a 1916 as disciplinas do curso superior do comercio, no Instituto Industrial e Comercial, tendo alcançado em todas elas as mais altas classificações.

No ano lectivo de 1908 a 1909 cursou na antiga Academia Politecnica as duas cadeiras de química mineral e de química orgânica e analítica, tendo em ambas alcançado a elevadíssima nota de muito bom, com 19 valores, e sendo-lhe conferidos pelo conselho escolar prémio pecuniário em ambas.

Passou em seguida para a Universidade de Coimbra, onde fez a sua formatura na Faculdade de Filosofia e completou o curso de habilitação para o magistério de sciéncias dos Liceus. Aqui ainda o seu talento se continuou a revelar, tendo as mais elevadas classificações em todas as cadeiras e nomeadamente nas de química inorgânica e orgânica, em que alcançou respectivamente 19 e 20 valores e foi premiado.

Na congregação final da Faculdade de Filosofia, em 31 de Julho de 1913, foi-lhe dada a classificação final de muito bom, 19 valores.

Designado para assistente da mesma Faculdade de sciéncias, em breve foi encarregado da regência dos cursos de química geral e fisico-química, tarefa de que se desempenhava com grande exito. Também era professor de sciéncias no Liceu de Coimbra.

Dedicou-se desde então quase completamente ao trabalho de

laboratório, auxiliando no ensino os professores da Faculdade, nomeadamente os srs. drs. ÁLVARO BASTO e EGAS FERREIRA PINTO BASTO.

Como documento do seu trabalho laboratorial podemos indicar o estudo que, com o seu colega dr. SOUSA NAZARETH, fez das constantes fisico-químicas das águas do Luso, que foi publicado nesta *Revista* já depois do seu falecimento. Mas a sua obra laboratorial é mais



Felismino Ribeiro Gomes

extensa e deve estar arquivada nos registos do laboratório da Universidade.

O dr. FELISMINO RIBEIRO GOMES, deixa impresso o seu trabalho intitulado "Estudos sobre a composição do ião complexo de cobre e amoniaco," a que a *Revista de Chimica pura e applicada* se refere (1916, pág. 258). É uma obra em que o autor revela aptidões experimentais notáveis e o conhecimento das mais modernas teorias da

Química-física. Esse trabalho fica como documento do seu engenho e talento, e servira-lhe de dissertação de concurso para o lugar de assistente da secção de sciências químicas da Faculdade de Sciencias da Universidade de Coimbra.

Já aludimos a outro seu trabalho, feito em colaboração com o dr. SOUSA NAZARETH.

Como estudante do Instituto Industrial do Pôrto, publicará em 1905, os *Apontamentos de Geografia Económica de Portugal e suas colónias*, 2 vol., colhidos nas lições do sr. dr. LEMOS PEIXOTO.

No mesmo ano em que terminaria o seu curso e completaria a formatura na Faculdade de Filosofia, fazia também o mesmo curso e formatura a ex.^{ma} sr.^a D. MARIA TEREZA NOBRE, filha extremosa do nosso amigo prof. dr. FRANCISCO RIBEIRO NOBRE, do Liceu Central de Coimbra.

A esta distinta senhora ligou os seus destinos em 1 de Setembro de 1913. Foi um enlace dos mais auspiciosos. Quem havia de dizer que esta união tão feliz e harmonica seria cortada tão breve!

Fóra o dr. FELISMINO a Valezim (Ceia) assistir ao casamento do seu cunhado; e aí atingido por um ataque de gripe pneumonica, que não afectou fórmula grave; mas parece que o desditoso mancebo, impressionado pela morte inesperada da noiva, sua concunhada, sucumbiu vitimado por uma congestão cerebral. Deu-se o desenlace fatal no sábado, 26 de Outubro, às 4 horas da tarde.

Os restos mortais do malogrado professor foram transportados, por seu desejo expresso na hora última, para o túmulo de família, no cemitério de Agramonte, no Pôrto; ali se realizaram as homenagens fúnebres, no dia 5 de Novembro do corrente ano, tendo-se feito representar as Faculdades de Sciências das Universidades de Coimbra e do Pôrto e o Instituto Industrial por diversos seus professores, a Sociedade Química pela sua direcção, e assistindo os seus antigos condiscípulos quer do Instituto, quer da Academia Politécnica e da Faculdade de Sciências.

O retrato que acompanha esta notícia representa-o quando, em cumprimento da lei militar, por causa da grande guerra, foi promovido a oficial miliciano de Artilharia de costa.

A Sociedade Química Portuguesa (núcleo do Pôrto), em sua sessão de 8 de Novembro, consignou na acta um voto do mais sen-

tido pesar pelo desaparecimento dêste ilustre consocio, salientando a aliança do seu talento, para o qual a sciéncia mais moderna não oferecia dificuldades, com o caracter elevado, nobre e digno, e uma propriedade scientifica que se impunha à consideração dos sens confrades mais velhos; e resolveu enviar os seus pesames e a expressão da sua simpatia a seu sogro dr. RIBEIRO NOBRE, a sua esposa e a seu irmão.

Tendo sido um dos melhores entre os meus melhores discípulos, e, posso afoitamente dizer, entre os alunos de química das escolas superiores do pais, é com a maior tristesa que o vejo desaparecer dentre os vivos.

Com ele mantive sempre relações de estreita amisade e comunhão espiritual.

Junto ao seu túmulo deponho as homenagens mais sinceras e mais sentidas de estima e de saudade.

FERREIRA DA SILVA.

José Manuel de Pádua e Castro

Faleceu no Rio de Janeiro o nosso consocio sr. JOSÉ MANUEL DE PÁDUA E CASTRO, chefe aposentado do Laboratório Químico da Casa da Moeda, onde prestou relevantes serviços, sendo condecorado pelo Governo do extinto Império com o habito da Ordem da Rosa.

Tendo entrado para essa Repartição como praticante em 1865, foi nomeado ensaiador em 1873 e depois chefe em 1900, aposentando-se em 1916, isto é, com 51 anos de serviço.

Publicou alguns trabalhos de valor, entre êles o livro "*O vomito negro e os seus fermentos figurados*," em refutação à obra "*Doctrina microbiana*," do falecido dr. DOMINGOS FREIRE.

O Laboratório da Casa da Moeda esteve representado no saimento pelo seu actual chefe, sr. Capitão ROCHA PINTO, e pelo praticante sr. SILVINO AMORIM.

[REDACTED]