ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2º SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Fisica-chimica — Contributo alla teoria delle soluzioni colloidali (1). Nota di Luigi Rolla, presentata dal Socio A. Righi.

1. In un calcolo che Jean Perrin ha fatto recentemente (²) per fornire nuovi argomenti alla teoria cinetica delle soluzioni colloidali, studiando la legge di ripartizione dei granuli in una sospensione, egli ha utilizzato la formula di Stokes, la quale esprime la legge della caduta di una sfera in un liquido viscoso.

Ciò diede luogo ad una critica di Duclaux (3), al quale sembra che l'esistenza del moto browniano menomi la legittimità del ragionamento di Perrin. E difatti, le condizioni di continuità ammesse da Stokes sono ben lontane dall'essere verificate, sebbene per i diametri dei granuli, che sono enormi per rapporto a quelli delle molecole, si possano applicare le formole della viscosità.

Ma la prova sperimentale che ha dato il Perrin (4), rispondendo alle obbiezioni di Duclaux, mostra legittimo l'uso della formula di Stokes. Del resto, l'utilizzò già Bloch (5) per trovare il diametro degli ioni di piccola mobilità ottenuti nell'emanazione del fosforo e in certi gas recentemente preparati.

2. Io ho istituito una serie di esperienze sui colloidi metallici, a fine di determinare la carica dei granuli e il rapporto tra la carica e la massa, valendomi appunto della formula di Stokes. E mi sono servito perciò dell'oro e del platino di Bredig e delle varie specie di oro preparato col metodo di Zsigmondy.

Il problema di determinare con una buona approssimazione le dimensioni dei granuli colloidali non può essere risoluto allo stato attuale dei nostri mezzi. Quando coi metodi diretti proposti da Siedentopf e Zsigmondy (6) si determina la grandezza di un granulo, non si ha che un limite superiore. Infatti, una parte del colloide si trova allo stato di amicrone, benchè, ad una sufficiente diluizione, il numero dei submicroni debba diventar massimo, ed è grande l'influenza dell'intensità della luce colla quale si osservano le soluzioni, in modo che il numero osservabile delle particelle è ad essa addirittura

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto fisico della R. Università di Genova.

⁽²⁾ Comptes rendus (1908), pag. 967 (1° sem.).

⁽³⁾ Comptes rendus (1908), pag. 131 (2° sem.).

⁽⁴⁾ Comptes rendus (1908), pag. 475 (2° sem.).

⁽⁵⁾ Ann. de Chimie et de Phys. (1905), pag. 142.

⁽⁶⁾ Annalen der Physik (1903), X, 16.

proporzionale (1). E poi si può ammettere soltanto in via di approssimazione che il peso specifico dell'oro allo stato colloidale sia eguale a quello dell'oro comune, nè si può escludere l'esistenza di specie chimiche complesse nei granuli (2). D'altra parte, tutti gli altri metodi adoperati e proposti arrivano soltanto a stabilire l'ordine di grandezza pressochè costante, dei granuli metallici colloidali. Così il procedimento di Ehrenhaft (3), fondato sull'osservazione dell'assorbimento elettivo degli idrosoli metallici.

Se dunque la velocità che acquistano in un campo elettrico i granuli di un dato metallo, i quali, secondo i risultati di Zsigmondy, hanno diametri diversi, si conserva sensibilmente costante, ciò dipende forse dal fatto che noi possiamo solo decidere sull'ordine di grandezza e non già fare delle misure rigorose.

3. Le esperienze furono eseguite adoperando un microscopio Leitz, grande modello, a cui adattai un condensatore a specchio per osservazioni in campo scuro, fornitomi dalla stessa ditta. Ottenevo l'illuminazione con una lampada ad arco i cui raggi passavano attraverso ad una boccia di cristallo piena di acqua.

Preparai dapprima i liquidi colloidali di platino e di oro col metodo di Bredig. Nell'acqua distillata purissima facevo brillare l'arco fra due fili (di un millimetro di diametro), del metallo di cui volevo ottenere l'idrosolo. La corrente era quella stradale continua a 110, e l'intensità era ridotta a 8-10 ampères. Le soluzioni ottenute, filtrate su carta, contengono dei granuli agitati da un vivo movimento. Il raggio di questi granuli è, com'è noto, di circa 15 $\mu\mu$, tanto nel caso dell'oro che nel caso del platino.

Determinavo la loro velocità ponendoli in campo elettrico, secondo il metodo descritto da Cotton e Mouton. Facevo dunque una preparazione di notevole spessore, per modo che potessero rimanervi immersi due elettrodi di platino costituiti da sottilissime laminette. Lo spazio percorso da una particella sotto l'influenza del campo elettrico veniva misurato col micrometro oculare diviso in decimi di millimetro, e il tempo contato con un contasecondi di Perrelet. Determinato, una volta per tutte, l'ingrandimento del sistema ottico adoperato, notavo il tempo che impiegavano a percorrere le 50 divisioni del micrometro le particelle animate dalla velocità massima, in regime costante. Infatti, per le osservazioni di Cotton e Mouton (4), si sa che quando si misura il trasporto elettrico dei granuli, si distinguono tre strati nella preparazione ultramicroscopica, nei quali il movimento avviene alternativamente in senso opposto. Osservando la preparazione, di mano in mano, in tutto il suo spessore, si notano due minimi della velocità nei

⁽¹⁾ Ann. der Physik (1908), XXVII, 195.

⁽²⁾ Hanriot, Bull. soc. chim. de Paris, (3), (1904), XXXI, 573.

⁽³⁾ Ann der Phksik (1903), XI, 489.

^(*) Les ultramicroscopes. Paris, Masson, 1906, pag. 147 e seg.

due strati in cui la direzione dei granuli cambia senso. Nello strato di mezzo, non influenzato dalla vicinanza delle pareti, i granuli si dirigono soltanto in forza della loro carica elettrica. Qui si ha il massimo della velocità.

Le misure fatte sui colloidi di Bredig dimostrano la bontà e la sicurezza del metodo, perchè dànno dei risultati pienamente concordanti con quelli che Burton (1) ottenne per altra via. Difatti con una differenza di potenziale di 13 volts, essendo gli elettrodi alla distanza di un centimetro, per percorrere di moto uniforme 0,125 millimetri, i granuli d'oro impiegano circa 4", e quelli di platino, in media, 4",3.

Ciò corrisponde a una mobilità, ossia a una velocità per un campo di un volt per centimetro, espressa in centimetri per secondo, di

26,0 × 10-5 per l'oro

 24.0×10^{-5} per il platino.

Le misure di Burton davano:

е

 21.6×10^{-5} per l'oro, 20.3×10^{-5} per il platino.

Estesi allora le ricerche all'oro colloidale preparato col metodo di Zsigmondy (²), ossia riducendo il cloruro d'oro in soluzione diluitissima colla formaldeide. Ottenni delle soluzioni rosse, violette e bleu, che furono sottoposte alla dialisi. Per le esperienze, queste soluzioni venivano ancora grandemente diluite. Prima di eseguirne il trasporto elettrico, misuravo l'ordine di grandezza dei granuli, adoperando un ematometro e contandone così il numero in un millimetro cubo di soluzione, di cui conoscevo il contenuto ponderale di oro.

Ebbi i seguenti valori del raggio dei granuli supposti sferici:

oro rosso: $x = 1.2 \times 10^{-5}$ cm. oro violetto: $x = 1.7 \times 10^{-5}$ cm. oro bleu: $x = 2.0 \times 10^{-5}$ cm.

Le esperienze di trasporto elettrico fatte sopra queste soluzioni dettero i seguenti risultati;

per una differenza di potenziale di 12 volts, essendo gli elettrodi a una distanza di 0,8 centimetri, le tre specie di oro, che si muovono sensibilmente colla stessa velocità, per percorrere 0,125 millimetri impiegano un tempo compreso tra 2",9 e 3",2;

⁽¹⁾ Phil. Urag. (1906), pag. 439 (1° sem.).

^(*) Liebig's Annalen, 301 (1898), pag. 29; Z. f. analyt. Ch., XXXX, (1901), pag. 697.

per una differenza di potenziale di 10 volts, cogli elettrodi alla distanza di 0,5 centimetri, impiegano da 2"3 a 2",5;

e, infine, riportando la differenza di potenziale a 12 volts ed aumentando la distanza degli elettrodi fino a 1 centimetro, impiegano in media 4".

La temperatura variò sempre fre 19° e 21°.

La mobilità dunque si mantiene assai vicina a 26×10^{-5} cm. per secondo, e, precisamente, nel primo caso essa è

 25.6×10^{-5} cm.;

nel secondo,

 26.1×10^{-5} cm.;

e nel terzo,

 $26,04 \times 10^{-5}$.

La concordanza non potrebbe essere migliore.

Dunque il metodo di preparazione non influisce sulla natura della soluzione colloidale metallica che si ottiene, e la carica dei granuli si mantiene costante, o, per lo meno, dello stesso ordine di grandezza.

Non ho osservato alcuna variazione sensibile nella velocità dei granuli di oro colloidale aggiungendovi, secondo le prescrizioni di Zsigmondy (¹), una certa quantità di gelatina al 0,01 °/o e al 0,001 °/o, sufficiente per stabilizzarlo.

Preparando, anzichè in acqua distillata, in soluzioni di gelatina dializzata al 0,01 % e al 0,001 %, l'oro rosso, si ottengono delle soluzioni quasi omogenee. A parità d'intensità luminosa, circa un decimo delle particelle sono visibili all'ultramicroscopio. Però, in un campo elettrico, queste particelle corrono colla stessa velocità che anima quelle di oro non stabilizzato. Diminuendo la concentrazione della gelatina, l'omogeneità va diminuendo e torna di mano in mano quella specie di fluorescenza caratteristica dell'oro colloidale rosso. La difesa dunque del colloide metallico per parte di quello organico non è legata alla variazione della carica dei granuli.

Queste osservazioni suggeriscono uno studio ottico sistematico dei colloidi sistematici stabilizzati.

4. Se i granuli si muovono in un campo elettrico d'intensità φ , per il fatto che portano una carica e, essi vengono ad essere sottoposti a una forza elettrica eq, e la loro velocità è data da kq, essendo k la loro mobilità.

Questa dipende solo dagli attriti, e, nel nostro caso, tenendo conto e della dialisi, e della grandissima diluizione (gr. 0,00006 di oro per ogni cm.³), l'attrito è sensibilmente quello che i granuli proverebbero se il liquido

⁽¹⁾ Zur Erkenntnis der kolloide. Jena, Fischer, 1905, pag. 118.

in cui sono immersi fosse acqua pura. Allora, ammettendo la loro forma sferica, noi potremo senz'altro applicare la formula di Stokes. Potremo dunque dire che la velocità che prende la nostra sferetta di raggio r, che si sposta nel mezzo il cui attrito interno è η , sotto l'influenza di una forza $f = e \varphi$, è espressa dalla relazione:

$$v = \frac{e \, \varphi}{6\pi \, nr}$$

ossia, essendo $v = k \varphi$,

$$e = 6\pi \eta k r$$
.

Le determinazioni sperimentali dànno

$$\eta = \frac{0.01782}{1 + \alpha t}$$
,

e, ricordando l'ordine di grandezza della particella di oro di Bredig, si ha dunque

$$e = 12,19 \times 10^{-10}$$
 [unità elettrostatiche].

Per l'oro rosso di Zsigmondy,

$$e == 9.75 \times 10^{-10}$$
:

per il violetto,

$$e = 12,19 \times 10^{-10}$$
;

e per il bleu,

$$e = 16.2 \times 10^{-10}$$
.

Per il platino colloidale di Bredig,

$$e = 11.32 \times 10^{-10}$$
.

La carica dei granuli è dunque dello stesso ordine della carica elementare di un jone.

Viene così ad avere un appoggio sperimentale l'ipotesi enunciata, con geniale intuizione, dal Righi, secondo la quale i granuli colloidali sembrano offrire « delle grossolane imitazioni » dei grossi ioni di Langevin e di Bloch.

Nel caso dei colloidi metallici, noi possiamo determinare l'ordine di grandezza del rapporto fra la carica e la massa dei granuli potendo ritenersi nota la loro composizione chimica. Per i colloidi miorganici, preparati per doppia decomposizione o con altri processi, la costituzione chimica dei granuli, non del tutto chiarita, ci impedisce di applicare un metodo semplice e diretto. Il metodo approssimato di Duclaux (¹) e la relazione teorica ricavata da Cotton e Mouton in seguito alle loro esperienze sul trasporto elettrico dei granuli in campi alternativi (²), possono dare un'idea della grandezza del rapporto da determinare.

⁽¹⁾ Comptes rendus (1905), pag. 1468 (1° sem.); Comptes rendus (1908), pag. 131, (2° sem.).

⁽²⁾ Les ultramicroscopes, pag. 156.