

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

viazioni incostanti al galvanometro; esse son dovute evidentemente a eventuali dissimetrie create nelle due semionde della f. e. m. di città da particolari ricevitori disposti nella rete, come ad esempio dalle lampade ad arco.

Resta con ciò dimostrata la proprietà prevista dalla teoria; e i rilevanti effetti ottenuti che saranno molto intensificati accrescendo l'ampiezza della seconda armonica, lasciano sperare che la ricerca di cui è esposto il piano in questa Nota condurrà a risultati non privi d'interesse.

Fisica. — *Sul comportamento magneto-ottico di alcune linee spettrali.* Nota di MARIO TENANI, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica-Chimica — *Su l'ottica dell'oro colloidale.* Nota di LUIGI ROLLA, presentata dal Corrispondente A. GARBASSO (1).

1. Poichè i risultati sperimentali e le considerazioni teoriche fanno ritenere inaccettabile l'ipotesi secondo la quale le particelle dei metalli colloidal sono da considerarsi come risonatori (2), l'unica via per affrontare i problemi che nascono dallo studio ottico di questa categoria di *dispersoidi* rimane quella tracciata per la prima volta da Lord Rayleigh (3). Generalizzando e mettendo sotto una nuova luce le formule del fisico inglese Mie (4) sviluppò una teoria che porta una grande chiarezza in queste ricerche, in modo da permettere le brillanti verificazioni sperimentali di Steubing (5).

Per semplicità egli ammise che le particelle siano sferiche, ma, per quanto malagevole per la grande complicazione delle formule che non sempre si presterebbero al calcolo numerico, la teoria potrebbe esser fatta anche nell'ipotesi che esse siano ellissoidiche o cilindriche, il che forse corrisponderebbe con maggior approssimazione ai risultati dell'esperienza. Un'onda

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Genova, diretto dal prof. Guido Pellizzari.

(2) Ehrenhaft, *Annalen der Physik*, XI, 489 (1903).

(3) *Phil. Mag.* (3) 41, 107, 274, 447; (5) 12, 81; 47, 375.

(4) *Annalen der Physik*, XXV, 377 (1908).

(5) *Ibid.* XXVI, 329 (1908).

piana che si propaghi nel mezzo in cui sono sospesi i granuli, viene da questi in parte assorbita e in parte riflessa: l'assorbimento e la riflessione si possono calcolare in modo rigoroso.

E dalle formule che si ottengono, si deduce che la maggior parte della luce per esempio per l'oro va perduta nelle particelle (le quali assorbono massimamente nel verde), e il resto viene riflesso [il massimo del potere riflettente è nel rosso-giallo]. Ma le piccole particelle assorbono molto e riflettono poco; per quelle più grosse avviene il contrario. Le prime appaiono verdi nell'ultramicroscopio e le altre, aranciate; mentre il colloide è rispettivamente rosso e bleu.

L'oro violetto dovrebbe essere costituito dalla miscela dei due.

Ma un interessante conseguenza della teoria è che l'oro colloidale le cui particelle hanno un diametro inferiore ai 10  $\mu\mu$ , ha un assorbimento caratteristico che dipende solo dalla concentrazione ossia dalla quantità del metallo sospeso, e non dal grado di *dispersione*. La legge di Beer, che per i colloidali ricchi di submicroni non è valida (<sup>1</sup>), qui deve essere rigorosamente verificata.

E si mostra soprattutto interessante lo studiare lo stato di disgregazione limite per il quale l'ultramicroscopio non fornisce più alcun criterio sicuro sulla grandezza dei granuli, avvicinandosi il diametro di questi a quelli delle molecole.

La maggior parte dei colloidali inorganici e specialmente certi ossidi metallici può, secondo le ricerche di Biltz e Geibel (<sup>2</sup>) essere preparata in modo, da apparire quasi otticamente omogenea.

L'idrosolo di oro si può ottenere molto ricco di *amicroni*, e ciò è notevole perchè sta ad indicare che, trattandosi di un corpo con un potere rifrangente così grande, la suddivisione è estremamente spinta, e, secondo certe considerazioni di Zsigmondy (<sup>3</sup>) i granuli hanno delle dimensioni dell'ordine di 1  $\mu\mu$ .

Anzi è riuscito a Zsigmondy (<sup>4</sup>) di preparare con un metodo ingegnoso, sebbene non esente da critica, questo idrosolo, e gradualmente, tutti gli altri con un grado meno alto di suddivisione.

2. I metodi per ottenere l'idrosolo di oro quasi esclusivamente amicronico, sono diversi, e intanto quello fondato su l'azione della gelatina sul cloruro d'oro merita uno studio accurato. Se si prende della gelatina gonfiata in acqua a 30°, e poi diluita fino al 0,5%, 0,2%, 0,1%, 0,01%, e si mescola con una soluzione diluita di cloruro d'oro, portando all'ebulli-

(<sup>1</sup>) Scarpa, Kolloid Zeitschrift, 2, Suppl. II, L (1908).

(<sup>2</sup>) Gött. Nachrichten 2 (1906).

(<sup>3</sup>) Zeitschrift für Elektrochemie (1906) pag. 632.

(<sup>4</sup>) Ibid.

zione, per un certo tempo (circa 10 minuti) si nota il comparire e l'intensificarsi del colore rosso caratteristico dell'oro colloidale. Io ho stabilito che osservando all'ultramicroscopio la gelatina che servi a preparare questo colloide e poi il colloide stesso, si vede apparire un eguale cono luminoso e i pochi granuli che si possono discernere sono in egual numero, almeno approssimativamente.

Lo stesso accade aggiungendo alla miscela di gelatina e di cloruro d'oro un riduttore come la formalina. Dunque il sale prima d'essere ridotto è assorbito dai granuli (in grandissima parte *amicroni*) della gelatina, e ciò spiega perchè il colloide non è più precipitato dagli elettroliti nemmeno in fortissime concentrazioni, nè, per azione di questi, cambia colore. Non è più dunque possibile in questo caso la definizione del « numero d'oro ». Infatti per ottenere il colore violetto e bleu è necessario aggiungere un sale, (per es.  $K_2SO_4$ ) ed elettrolizzare il liquido per un certo tempo, che dipende dalla concentrazione del sale aggiunto, della gelatina <sup>(1)</sup>, e dall'intensità della corrente.

Questi colloidi hanno bensì dei granuli piccolissimi, ma per essi non si possono verificare tutte le condizioni imposte dalla teoria.

Meglio, per questo scopo, seguire un'altro metodo per la preparazione dei liquidi da sottoporre alle varie misure, per esempio ridurre il cloruro d'oro con una sostanza appropriata.

Io ho utilizzato la glicerina. Questa, secondo che agisce in presenza di carbonato potassico o sola, dà un idrosolo meno o più ricco di *submicroni*, e il colore conseguentemente cambia con continuità. Il metodo conduce senz'altro allo scopo quando venga eseguito così: alla soluzione diluita di cloruro d'oro si aggiunge l'alcali e la glicerina, oppure la glicerina sola. Non è necessario raggiungere la temperatura di ebollizione per vedere il liquido assumere un colore che va man mano diventando più intenso. Spesso per le preparazioni contenenti poco alcali, si ha dapprima una colorazione azzurra che in pochi istanti passa al violetto rosso. La seguente tabella riassume i risultati ottenuti. La concentrazione fu sempre calcolata in modo che su 127 centimetri cubici di liquido 25 fossero di soluzione 6 ‰ di cloruro d'oro. La glicerina (soluzione al 20 % in volume) fu sempre messa nella quantità di 2 centimetri cubici. Il numero di questi si può del resto aumentare senza ottenere un cambiamento nell'idrosolo.

(<sup>1</sup>) Non esiste una relazione semplice tra la quantità percentuale di gelatina e la sua azione stabilizzante. Soluzioni colloidali ottenute con gelatina molto diluita [0,001 %] sentono l'azione degli elettroliti, ma quelle ottenute con gelatina sempre più concentrata a partire da un certo limite, [per es. 0,05 %] sono ugualmente stabili.

TABELLA I.

Num. d'ord.	cc. $K_2CO_3 \frac{N}{18}$	cc. $H_2O$	Colore
I	0,0	100	azzurro (per trasparenza)
II	1,0	99	azzurro (per trasparenza)
III	2,0	98	bleu violetto (per trasparenza)
IV	2,2	97,8	violetto
V	2,5	97,5	violetto
VI	3,0	97,0	rosso-violetto
VII	10,0	90,0	rosso
VIII	20,0	80,0	rosso
IX	50,0	50,0	rosso

La ricerca sistematica ultramicroscopica su questa serie di idrosoli fu eseguita con apparecchio Siedentopf e Zsigmondy fornitomi dalla casa Zeiss. La lampada ad arco per l'illuminazione veniva alimentata dalla corrente stradale a 110 volts mentre tre ohms di resistenza erano in circuito.

L'aspetto generale del cono luminoso a partire dall'idrosolo VI non varia, nemmeno nel IX nel quale pure non si riesce più a scorgere alcun granulo che spicchi sopra la striscia biancastra luminosa. Del resto i submicroni dei primi due sono numerosissimi, e ciò si riconosce anche ad occhio nudo osservando che il fenomeno di Tyndall si mostra in modo spiccatissimo. Questi due colloidi non sono molto stabili e dopo circa 40 ore lasciano deporre una parte dei granuli; i quali, all'ultramicroscopio appaiono, almeno nella massima parte, rossastri. Questa colorazione però si mantiene anche per quelle scarse particelle che si vedono, negli altri colloidi della serie, spiccare sul cono luminoso.

Le misure sono riportate nella tabella seguente, nella quale il « numero dei granuli » si riferisce appunto a queste particelle.

TABELLA II.

	Numero dei granuli per $mm^3$
I	$4.10^7$
II	$2.10^7$
III	$5.10^5$
IV	$3.10^5$
V	
VI	$9.3.10^4$
VII	$7.8.10^4$
VIII	$2.10^4$
IX	0

3. L'idrosolo IX si presta dunque egregiamente alla verifica di una delle conseguenze della teoria, giacchè per esso la legge di Beer deve essere rigorosamente valida. Infatti la presenza del cono luminoso rivela l'esistenza di un numero stragrande di *amicroni* (il cui diametro è al disotto di  $10\ \mu\mu$ ).

Per assorbimento s'intende qui la diminuzione di intensità luminosa che subisce un fascio di raggi che attraversi lo strato di 1 millimetro di col-loide. Collo spettrofotometro dunque fu misurato il rapporto  $\frac{I}{I_0}$  della inten-sità, e il coefficiente di assorbimento calcolato colla relazione

$$I = I_0 10^{-kx}$$

dove  $x$  è lo spessore in millimetri dello strato assorbente.

Lo spettrofotometro adoperato era del tipo Glans, fornito dalla ditta Schmidt e Haensch di Berlino (1). Le misure furono eseguite con luce bianca e la sorgente luminosa era una lampada Nernst (110 volts, 1 ampère). I va-lori ottenuti sono riportati nella seguente tabella:

TABELLA III.

$\lambda$	Strato assorbente 50 mm.		
	Concentrazione $5.10^{-8}$ gr. di oro per $mm^3$	Strato: 100 mm. Conc. $2.5.10^{-8}$	Strato: 150 mm. Conc. $1.66.10^{-8}$
	$K$	$k$	$k$
650	0,0097	0,0090	0,0095
595	0,0239	0,0241	0,0243
550	0,0380	0,0380	0,0378
515	0,0320	0,0319	0,0316
488	0,0271	0,0278	0,0270
468	0,0237	0,0236	0,0235

Questi valori provano dunque che per questo idrosolo è valida la legge di Beer.

4. Ma le misure ultramicroscopiche sopra riferite suggeriscono delle ri-cerche spettrofotometriche a fine di stabilire delle relazioni quantitative tra la variazione graduale del colore e il rapporto tra il numero di amicroni e quello dei submicroni. Ma per far ciò bisogna ammettere alcune ipotesi che non si possono verificare direttamente. Ipotesi di questo genere sono del resto sempre accettate quando si fa la determinazione del diametro dei granuli.

(1) Debbo ringraziare il prof. Barlocco direttore del Laboratorio di chimica clinica presso la R. Clinica medica dell'Università, per avermi messo gentilmente a disposizione questo apparecchio.

Dobbiamo dunque ammettere che, o tutto il cloruro passa allo stato di granulo colloidale (amierone o submicrone), riducendosi, oppure il rapporto tra la concentrazione dell'oro sospeso e quella dell'oro molecolare sia costante nei vari idrosoli considerati. Allora, essendo in questi la concentrazione complessiva sempre costante, la variazione dell'assorbimento per le varie lunghezze d'onda dipenderà dal rapporto fra l'oro amicronico e quello submicronico. Che poi l'ipotesi fatta possa essere senza difficoltà accettata, si deduce dalla stessa osservazione ultramicroscopica. A parità d'intensità luminosa tutti gl'idrosoli della serie che va da VI a IX non hanno, come è già stato riferito più sopra, delle differenze apprezzabili nel cono luminoso nel quale i submicroni sono relativamente pochissimi e il loro numero varia di poco.

Le misure, data la cura grande che richiedono, furono ristrette ai colloidi II, IV, VI, IX, e sono riferite nella tabella seguente:

TABELLA IV.

$\lambda$	II	IV	VI	IX
650	0,0291	0,0240	0,0197	0,0097
595	0,0343	0,0295	0,0299	0,0239
550	0,0386	0,0378	0,0374	0,0380
515	0,0297	0,0313	0,0303	0,0320
488	0,0260	0,0272	0,0269	0,0271
468	0,0202	0,0202	0,0240	0,0237

Se noi consideriamo l'assorbimento nel rosso (per es.  $\lambda = 650$ ) si vede, riportandoci alla Tabella II che la  $k$  diminuisce al crescere degli amicroni. L'oro violetto è dunque una miscela di bleu e di rosso, e il metodo di preparazione proposto dà modo di studiare tutta la serie di tinte intermedie.

Le esperienze riassunte in questa Nota vengono continuate ed estese: in altro luogo verranno pubblicate insieme con alcune considerazioni teoriche <sup>(1)</sup>.

**Chimica.** — *Un apparecchio di laboratorio, per la preparazione del fluoro.* Nota di GINO GALLO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

<sup>(1)</sup> Nelle misure assai faticose fui efficacemente aiutato con zelo ed intelligenza dal mio amico ing. Riccardo Massone, e dai signori Belladen e Gaiter laureandi in chimica. A tutti vada l'espressione dei miei più sentiti ringraziamenti.