

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

soltanto facemmo reagire le aldeidi in presenza di un poco d'etere e purificammo l'estratto etereo con bisolfito sodico invece che per distillazione frazionata: anche la mescolanza dei due prodotti fondeva a 84°.

gr. 0,1344 di sostanza diedero gr. 0,3355 di CO₂ e gr. 0,0570 di H₂O.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₀ H ₂ O ₃
C	68,08	68,18
H	4,71	4,54

Azione della fenilidrossilammina sull'aldeide. — All'aldeide sciolta in alcool si aggiunse la quantità corrispondente ad una molecola di fenilidrossilammina: il liquido si colorò intensamente in giallo e si separò subito una sostanza in aghetti giallo dorati, che fondeva a 193°, identica al composto primitivo ottenuto dal safrolo e nitrosobenzolo: mescolati fondevano alla stessa temperatura.

Azione del nitrosobenzolo sull'etileugenol. — Gr. 4 di nitrosobenzolo si posero a reagire con gr. 6 di etileugenolo: il colore del liquido passò dal verde al bruno, ma solo dopo qualche giorno cominciarono a deporsi dei cristalli e poco dopo tutto si rapprese in una massa. Il composto è poco solubile in benzolo; assai solubile in alcool da cui venne purificato e si presenta in aghetti gialli che fondono a 155°.

gr. 0,1998 di sostanza diedero cc. 8,2 di azoto a 15° e 763 mm.

In cento parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₈ H ₁₉ NO ₂
N	4,88	4,71

Anche questo nuovo composto alla luce si decompone con sviluppo di nitrosobenzolo.

Continueremo lo studio di queste reazioni.

Chimica fisica. — *Sopra alcune proprietà colloidali dei saponi solubili*⁽¹⁾. Nota I^a del Corrispondente FILIPPO BOTTAZZI e del dott. C. VICTOROW (di Kasan).

In questa prima serie di ricerche, fatte a scopo di orientamento, il materiale usato fu il così detto « sapone bianco di Marsiglia », vale a dire un miscuglio di una grande quantità di oleato con una piccola quantità di palmitato, stearato sodico, ecc. Il sapone era purificato precipitandolo dalle sue soluzioni concentrate con la minima quantità di soluzione concentrata di Na Cl, e ridisciogliendolo in acqua distillata, parecchie volte (non meno di quattro) consecutivamente.

(¹) Dall'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

1. La soluzione concentrata di questo sapone, fatta a caldo, è limpidissima, molto viscosa e di color giallognolo; lasciata alla temperatura dell'ambiente, gelifica in massa, a simiglianza di una soluzione concentrata di gelatina. Il gel è biancastro più o meno trasparente. Non abbiamo determinato la minima concentrazione capace di produrre gelificazione della soluzione. Frantumando il gel o spremendolo, se ne separa un liquido giallognolo, che può essere tenuto per una soluzione del sapone satura alla temperatura dell'ambiente.

Non abbiamo cercato se il sapone di questa soluzione che si separa dal gel ha la stessa composizione del sapone originale. Nelle ricerche con saponi puri ciò non entra in conto.

2. Sottoposta la soluzione concentrata di sapone alla dialisi in budello di pergamena artificiale o di « viscoso » (Leune), e cambiando l'acqua esterna due volte al giorno, si osservano i seguenti fatti.

a) Il volume del liquido contenuto nel dializzatore aumenta dapprima notevolmente, e in circa tre giorni di dialisi è quasi raddoppiato. Ciò è evidentemente dovuto a una forte pressione osmotica esercitata dalla soluzione, dovuta in parte alle micelle di sapone in quanto formano ioni colloidali elettronegativi (ved. appresso), in parte ai prodotti dell'idrolisi del sapone, che aumenta a misura che nel dializzatore penetra l'acqua.

b) Il liquido, dapprima limpido, man mano diventa opalescente, si intorbida e da ultimo diviene lattiginoso. Ciò è effetto della progressiva idrolisi del sapone con simultanea e rapida diffusione dell'alcali nell'acqua esterna. Per questa progressiva diffusione ed eliminazione dell'alcali, il sapone « normale » si trasforma in acidi grassi e saponi acidi, che rimangono in parte sospesi, e in parte precipitano al fondo del dializzatore. La eliminazione dell'alcali e la precipitazione degli acidi grassi e dei saponi acidi hanno per effetto una progressiva diminuzione della pressione osmotica, per cui da ultimo il volume del liquido contenuto nel dializzatore non aumenta più in modo apprezzabile. Verso la fine della dialisi, il liquido presenta tre strati: uno galleggiante alla superficie e un altro di precipitato al fondo, costituiti di acidi grassi e di saponi acidi, e un terzo strato intermedio lattiginoso che è una sospensione microgranulare di goccioline d'acido oleico e di particelle di acidi palmitico e stearico e di saponi acidi in una soluzione diluitissima di sapone.

3. Durante la dialisi si diffonde anche sapone nell'acqua esterna; ma la diffusione del sapone è assai meno veloce di quella dell'alcali nella stessa direzione e dello spostamento osmotico di acqua dall'esterno all'interno; così che la formazione e precipitazione nel dializzatore di acidi grassi liberi e di saponi acidi è sempre abbondantissima, mentre la perdita di sapone è relativamente piccola.

4. La originale soluzione concentrata di sapone presenta reazione alcalina alle carte rosse di tornasole, reazione non alcalina alla fenolftaleina.

Se si diluisce molto con acqua, e più ancora se si riscalda questa soluzione, essa presenta reazione nettamente alcalina anche alla fenoltaleina, reazione che diminuisce molto per il successivo raffreddamento del liquido.

Durante il primo periodo della dialisi la soluzione di sapone diventa nettamente alcalina alla fenoltaleina (effetto della crescente idrolisi); da ultimo essa diventa nettamente acida tanto alla fenoltaleina quanto alle carte bleu di tornasole (effetto della diffusione dell'alcali e della formazione di acidi grassi liberi e di saponi acidi).

5. La soluzione concentrata di sapone si presenta all'ultramicroscopio otticamente quasi « vuota ». A misura che, per effetto della dialisi, essa diviene opalescente e s'intorbidisce, appaiono numerosi granuli splendidi, che aumentano sempre più di volume.

Il liquido torbido e lattiginoso si chiarifica immediatamente per aggiunta di soda caustica; nello stesso tempo in essa diminuiscono i granuli splendidi, all'ultramicroscopio.

6. La semplice diluzione con acqua distillata (8-10 volumi) della soluzione concentrata originale di sapone non basta a rendere questa notevolmente opalescente o a intorbidarla; tuttavia un poco opalescente il liquido diviene sempre. Perciò è da credersi che, durante la dialisi, non è tanto la diluzione del liquido interno, quanto la diffusione all'esterno dell'alcali, la causa principale della formazione e precipitazione degli acidi grassi e dei saponi acidi.

7. Filtrando nel modo ordinario la soluzione di sapone divenuta lattiginosa e torbida per dialisi, si riesce a separare i grani e granuli più voluminosi, ma mai ad ottenere un filtrato limpido: il filtrato è sempre opalescente, e all'ultramicroscopio presenta numerosi granuli splendidi.

8. *Trasporto elettrico.* — Le ricerche furono fatte coll'apparecchio già descritto in una precedente pubblicazione⁽¹⁾, e nelle stesse condizioni. Tanto il sapone, nella soluzione concentrata originale limpida, quanto i granuli della sospensione di acidi grassi e saponi acidi, migrano costantemente verso l'anodo.

9. *Viscosità.* — Le ricerche furono fatte col viscosimetro di Ostwald, alla temperatura costante di 37° C e sempre con lo stesso capillare e con lo stesso volume di liquido; così che i valori di tempo di deflusso sono comparabili fra loro.

Aggiungendo acqua o poca soluzione $\frac{n}{10}$ di Na OH alla soluzione concentrata limpida, non dializzata, di sapone, si osserva costantemente diminuzione progressiva della viscosità (effetto della diluzione della soluzione).

Aggiungendo soluzione di Na OH $\frac{n}{10}$ alla sospensione di sapone filtrata (che perciò contiene piccola quantità di acidi grassi liberi e di saponi acidi

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, vol. XVIII (5^a), sed. d. 16 maggio 1909, p. 485.

in forma microgranulare), la viscosità del liquido prima aumenta, raggiunge un massimo, e quindi diminuisce fino a raggiungere il valore primitivo (ved. fig. 1).

Se a questo punto si aggiunge acqua, la viscosità torna ad aumentare ma assai lentamente (effetto della diminuzione della concentrazione dell'alcali). Se invece di soluzione $\frac{n}{10}$ si fa agire soluzione più diluita ($\frac{n}{100}$) di Na OH, l'aumento della viscosità avviene pure, ma assai più lentamente.

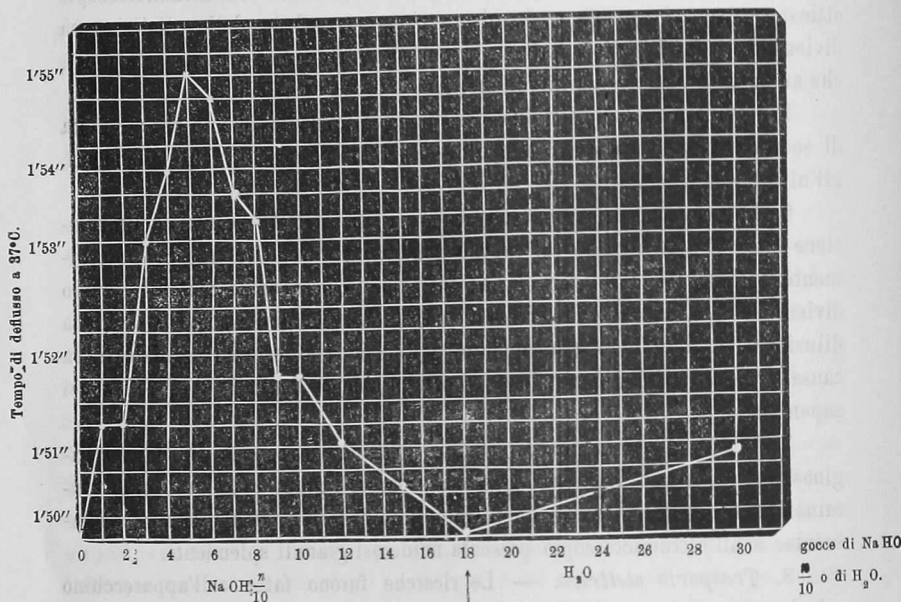


FIG. 1. — Influenza dell'idrato sodico sulla viscosità d'una soluzione di sapone dializzata.

Se la soluzione di Na OH è invece più concentrata ($\frac{n}{1}$), si sorpassa subito il massimo di viscosità, e si osserva principalmente la progressiva diminuzione della viscosità.

L'aumento della viscosità qui descritto va di pari passo con una chiarificazione della sospensione opalescente o torbida.

L'aggiunta di Na OH in eccesso alla soluzione di sapone determina precipitazione di questo.

L'aumento di viscosità, che la soluzione diluita di Na OH determina nella sospensione di saponi acidi e di acidi grassi liberi, probabilmente è dovuto alla trasformazione di questi in saponi normali, e della sospensione in soluzione. Non altrimenti, la viscosità di una sospensione di globulina

aumenta quando, per aggiunta di Na OH, la globulina sospesa si discioglie⁽¹⁾. Avviene salificazione e soluzione della materia granulare; il sale (sapone di sodio, globulinato di sodio) poi si scinde idroliticamente, le molecole si polimerizzano formando soluzione colloidale vera, contenente micelle e ioni colloidali elettronegativi, che determinano l'aumento della viscosità entrando in più intime relazioni con l'acqua (idratazione, imbibizione). Quando la stessa materia si trova allo stato di sospensione microgranulare i suoi rapporti con l'acqua intergranulare sono meno intimi; l'acqua è libera e non si trova in grande parte allo stato di acqua d'imbibizione; il liquido non ha caratteri di soluzione colloidale, ma piuttosto di sospensione.

In questi esperimenti sui saponi, assai più che in quelli sulle proteine, si acquista la persuasione che i caratteri peculiari delle soluzioni colloidali vere sono in dipendenza dallo stato chimico della materia e dalle relazioni che questa contrae col solvente, cioè dalla dissociazione delle molecole in ioni, e quindi dalle cariche elettriche delle particelle sciolte, e nel caso dei saponi particolarmente dalla polimerizzazione o condensazione degli ioni colloidali.

L'abbassamento della viscosità che determina l'eccesso di Na OH (tanto nel caso delle proteine⁽²⁾ quanto in questo dei saponi) preannunzia la precipitazione del sapone, e probabilmente è effetto sia di disimbibizione del colloide sia di retrocessione della dissociazione delle molecole del sapone, dovuta ai Na⁺ comuni. Di conseguenza, le micelle aggregandosi formano granuli prima ultramicroscopici poi microscopici e finalmente visibili a occhio nudo, e si ha la precipitazione di essi.

10. *Tensione superficiale.* — Ci siamo serviti del metodo stalagmometrico del Traube, facendo gli esperimenti a una temperatura poco variabile (da 12° a 14° C).

È noto che i saponi solubili hanno in grado altissimo il potere di abbassare la tensione superficiale dell'acqua.

La soluzione originale di sapone ha una tensione superficiale bassissima. La sospensione microgranulare (dopo lunga dialisi) ha una tensione superficiale di poco inferiore a quella dell'acqua distillata, il che dimostra che in questa sospensione una minima quantità di sapone trovasi ancora allo stato di soluzione.

La diluizione con acqua non aumenta in modo degno di nota la tensione superficiale della soluzione concentrata di sapone, e ciò si spiega col fatto che basta una piccolissima quantità di sapone per determinare un forte abbassamento della tensione superficiale.

(¹) Fil. Bottazzi, *Ricerche sopra soluzioni di colloidi organici*. Arch. di Fisiol., VII, 1909, p. 593 e segg.

(²) L. c., p. 596.

Per l'aggiunta di soluzione $\frac{n}{10}$ di Na OH alla sospensione di acidi grassi e saponi acidi si osserva un abbassamento fortissimo della tensione superficiale di detta sospensione; la tensione superficiale raggiunge un minimo, poi torna ad aumentare fino a raggiungere il valore primitivo (ved. fig. 2).

Se a questo punto si aggiunge acqua, la tensione superficiale del liquido torna ad abbassarsi, ma assai lentamente (effetto della diminuzione di concentrazione della Na OH).

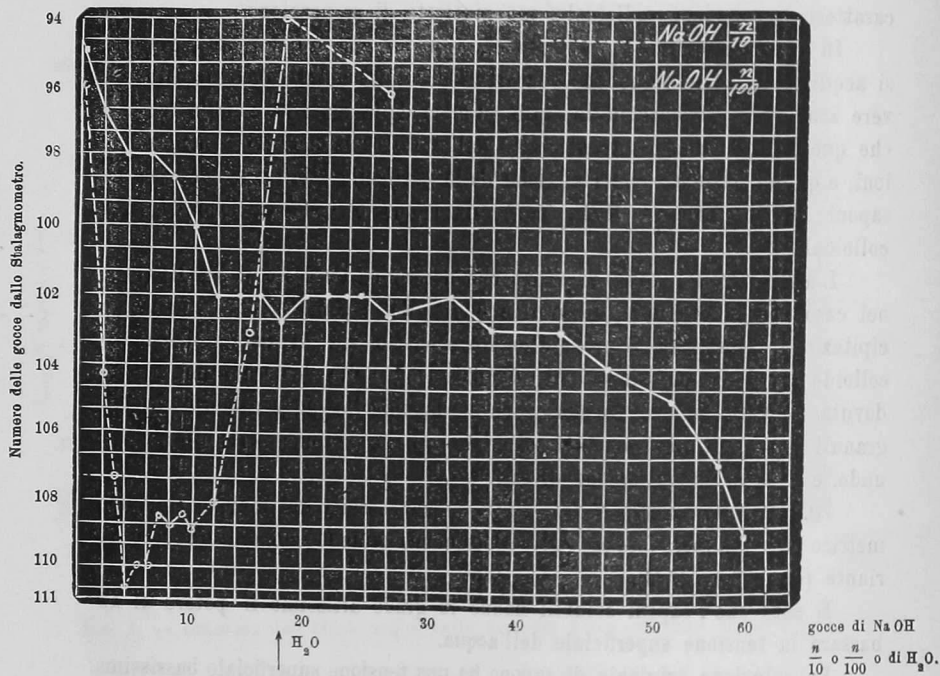


Fig. 2. — Influenza dell'idrato sodico su la tensione superficiale di una soluzione di sapone dializzata.

Se la soluzione di Na OH è meno concentrata ($\frac{n}{100}$), la diminuzione della tensione superficiale della sospensione avviene pure, ma assai lentamente.

La soluzione concentrata di Na OH aggiunta alla soluzione concentrata limpida (non dializzata) di sapone, a un certo punto ne fa aumentare la tensione superficiale.

Parallelamente alla diminuzione della tensione superficiale procede la chiarificazione della sospensione.

Le variazioni di tensione superficiale ora descritte sono analoghe e parallele a quelle descritte sopra della viscosità.

Come aumenta la viscosità s'abbassa la tensione superficiale, e viceversa. La sospensione più volte ricordata ha una viscosità minima e una tensione superficiale massima; per l'aggiunta ad essa di $\text{Na OH} \frac{n}{10}$ si osserva aumento di viscosità e diminuzione di tensione superficiale; si raggiunge così un massimo di viscosità e un minimo di tensione superficiale; l'aggiunta in eccesso di $\text{Na OH} \frac{n}{10}$ torna ad abbassare la viscosità e ad elevare la tensione superficiale. Si sarebbe quindi indotti a spiegare le variazioni della tensione superficiale nello stesso modo che ho tentato di spiegare quelle di viscosità, ossia di far dipendere le une e le altre dalle stesse cause, cioè dai mutamenti chimici che subisce la materia sospesa in forma microgranulare per l'aggiunta dell'alcali e dalle relazioni che le particelle sospese o sciolte contraggono con l'acqua.

11. Il gelificare della soluzione concentrata di sapone e il trasformarsi del sistema omogeneo in un sistema difasico, come nel caso della gelatina; l'alta viscosità delle soluzioni di sapone, e l'aumento di viscosità che si osserva durante la chiarificazione della sospensione per aggiunta di alcali; l'altissimo peso molecolare che presentano i saponi degli acidi grassi superiori in soluzione acquosa, ecc.: sono tutti criteri sufficienti per farci ammettere che le soluzioni acquose di questi saponi sono vere soluzioni colloidali, le quali per progressiva sottrazione di alcali si trasformano in sospensioni granulari più o meno grossolane di acidi grassi e di saponi acidi.

BIBLIOGRAFIA DEI SAPONI.

- Krafft und Stern, Ber., XXVII, 1747, 1755, 1894.
Krafft und Wiglow, Ber., XXVIII, 2566, 2573, 1895.
Krafft und Strutz, Ber., XXIX, 1328, 1896.
Kahlenberg und Schreiner, Zeitschr. f. phys. Ch., XXVII, 552, 1898.
Krafft, Ber., XXXII, 1584, 1899.
Krafft, Zeit. f. ph. Ch., XXXV, 364, 1902.
Krafft und Funke, Zeit. f. ph. Ch., XXXV, 376, 1902.
Funke, Diss. Heidelberg, 1900.
Russo, Diss. Heidelberg, 1904.
H. Freundlich, Kapillarchemie. Leipzig, 1909, pp. 437 e segg.

Geodesia. — *Determinazioni complementari di gravità in Sicilia nel 1907.* Nota del Corrispondente A. VENTURI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.