

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVII.

1900

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1900

3°. Parte del materiale della Stazione neolitica di Alba è senza nessun dubbio di origine alpina, e proviene con molta probabilità dai bacini della Varaita e del Po (Monviso), o meglio dai greti di questi corsi d'acqua.

4°. Una parte dello stesso materiale può pure provenire dall'Appennino ligure, tra le valli Bormida di Spiguo e l'Olba.

5°. La lavorazione sul luogo e l'origine certamente indigena del ricco e abbondante materiale litico della Stazione di Alba, costituiscono dei validi argomenti per presumere che lo stesso sia dei materiali di molte delle Stazioni dei due versanti delle Alpi occidentali e dell'Appennino ligure.

Chimica. — *Sulla natura e sulle proprietà delle soluzioni colloidali.* Nota 1^a di G. BRUNI e N. PAPPADÀ (1), presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Lo studio della natura delle soluzioni colloidali ha sempre presentato ai chimici un problema altrettanto interessante quanto difficile da risolvere.

Le ricerche intorno a tale questione ripresero quindi nuovo sviluppo ogni volta che sorse qualche nuova teoria fisico-chimica, la quale apparisse capace di portare nuova luce sull'argomento. Così appena sorta la teoria delle soluzioni diluite, molti furono gli autori — primo fra i quali il Paternò (2) — che cercarono di applicarla allo studio delle soluzioni colloidali. Lo sviluppo attuale delle teorie dell'equilibrio chimico produsse ora un nuovo incremento in tale ordine di ricerche, fra le quali ricorderemo quelle importantissime del van Bemmelen (3) sulle gelatine. Le pubblicazioni riguardanti questo punto della chimica teorica formano quindi ormai una letteratura estremamente abbondante, nella quale si ritrovano bensì dati numerosi, ma assai spesso incerti e contraddittori.

Questi studi riguardano essenzialmente i due punti fondamentali del problema, e cioè: da un lato la natura e l'intima costituzione delle soluzioni colloidali, dall'altro le trasformazioni che queste soluzioni subiscono coagulando o gelatinizzando, e le proprietà dei coaguli e delle gelatine.

Di entrambi questi punti ci occuperemo successivamente esponendo alcune nostre ricerche sperimentali, e le considerazioni teoriche che dai risultati nostri, e da quelli degli altri autori ci sembra possano dedursi.

Senza voler riassumere qui tutta la bibliografia dell'argomento che, come dicemmo, è estremamente estesa (ci riserviamo di farlo altrove in una più estesa pubblicazione), diremo che intorno alla natura intima delle soluzioni

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Gazz. chim. ital. 1889, 684.

(3) Zeitschr. anorg. Chemie: XIII, 233; XVIII, 14; XX, 185, ecc.

colloidalì le conclusioni dei varî autori possono raggrupparsi e riassumersi in queste due diametralmente opposte fra loro :

1°. Le soluzioni colloidalì sono vere e proprie soluzioni. La differenza unica fra esse e le soluzioni ordinarie consiste in ciò, che la sostanza disciolta si trova nelle soluzioni colloidalì allo stato di aggregati molecolari assai complessi. Da questo stato di aggregazione molecolare dipendono le proprietà particolari delle soluzioni colloidalì, cioè i valori piccolissimi della pressione osmotica, i minimi abbassamenti del punto di congelamento, i minimi innalzamenti del punto di ebullizione, la lentezza della diffusione, ecc.

2°. Le soluzioni colloidalì non sono vere soluzioni, ma debbono invece ritenersi come sospensioni nelle quali la sostanza colloide si trova in uno stato di estrema suddivisione. Le deboli pressioni osmotiche osservate dipendono unicamente da tracce di sostanze cristalloidi che assai difficilmente possono eliminarsi. Soluzioni colloidalì pure non dovrebbero presentare nessuna pressione osmotica, e conseguentemente nessuna differenza fra il loro punto di congelamento e di ebullizione e quello dell'acqua pura.

Fra queste due opposte opinioni vennero emesse o potrebbero immaginarsi alcune ipotesi intermedie. Citeremo fra queste quella recentemente esposta da W. B. Hardy (¹), secondo il quale una parte della sostanza colloide si troverebbe disciolta, e la massima parte invece sospesa nella sua stessa soluzione. Non volendo accettare il concetto che si tratti di sospensioni, si potrebbe inoltre supporre che si abbia uno stato speciale di soluzione nel quale le particelle sciolte non esercitassero alcuna pressione osmotica. Una supposizione di questo genere fu esposta dal Krafft (²), il quale accettando incondizionatamente la teoria cinetica delle soluzioni, ammette che le molecole colloidi si muovano non secondo traiettorie rettilinee, ma secondo traiettorie curvilinee chiuse; la risultante dei loro movimenti e quindi la pressione osmotica sarebbe nulla. Una ipotesi più verosimile si potrebbe fare ammettendo che nelle soluzioni colloidalì la polimerizzazione delle molecole della sostanza disciolta sia non solamente grande, ma addirittura infinita; ciò spiegherebbe ugualmente bene il non aversi alcuna pressione osmotica.

Per potere però discutere con fondamento queste diverse teorie, occorre anzitutto risolvere una questione di fatto fondamentale: le pressioni osmotiche, e le corrispondenti variazioni nei punti di congelamento e di ebullizione presentano nelle soluzioni colloidalì realmente valori minimi, o questi valori non sono piuttosto (dopo una dialisi sufficiente) addirittura nulli?

Già il Krafft (l. c.) ebbe ad accennare che soluzioni colloidalì concentrate di saponi presentano esattamente lo stesso punto di ebullizione dell'acqua pura. La questione non è però facile a risolvere, poichè è assai difficile il liberare, anche per dialisi prolungata, una soluzione colloidale dalle ultime

(¹) Zeitschr. physik. Chemie XXXIII, 385.

(²) Berichte XXIX, 1341.

traccie di sostanza cristalloide che possono di per sè determinare i piccoli abbassamenti in questione.

Una prova decisiva dell'esistenza reale di una pressione osmotica dovuta al colloide si credette di avere nella esperienza di Linebarger (¹), il quale misurò la pressione osmotica determinata dall'acido wolframico in una cellula chiusa da una membrana animale non permeabile pei colloidi, ma permeabile invece per i cristalloidi che possono rimanere nella soluzione. Però anzitutto Sabanejeff (²) provò più tardi la non esistenza dell'acido wolframico colloidale; e ad ogni modo un'esperienza isolata non sarebbe concludente; anche così operando errori sono possibili ed anche facili, poichè fino a che la dialisi non è assolutamente terminata, ed il cristalloide non ha assunto la identica concentrazione dentro e fuori della cellula, esso esercita sempre una pressione uguale alla differenza delle due concentrazioni.

La questione che noi ci siamo posti ne involge un'altra. Se le soluzioni colloidali sono vere soluzioni e le loro pressioni osmotiche reali per quanto piccole, la differenza fra esse e le soluzioni ordinarie è puramente graduale; è da aspettarsi quindi che vi siano sostanze formanti un passaggio fra i cristalloidi ed i colloidi. Nel caso inverso la differenza deve essere sostanziale, senza transizione. In realtà si hanno molte sostanze, ad es. la destrina, l'acido molibdico ecc., che vennero chiamate semi-colloidi perchè in soluzione dimostrano aggregati molecolari considerevoli, ma non enormi come quelli dei veri colloidi.

Noi abbiamo anzitutto preparato le soluzioni di alcuni veri colloidi e quindi quelle di alcune di questi semi-colloidi, e ne abbiamo studiato le proprietà.

Abbiamo anzitutto sperimentato sulle soluzioni dei seguenti colloidi: acido silicico, idrato ferrico, idrato cromatico, ferrocianuro ferrico, albumina d'uovo e gelatina. Dei metodi di preparazione e dei dettagli delle esperienze parleremo diffusamente altrove.

Il metodo generale seguito fu il seguente: Le soluzioni venivano sottoposte alla dialisi durante un periodo mai inferiore a due settimane, e talvolta superiore ad un mese. Durante questo periodo, e specialmente nei primi giorni, veniva assai spesso cambiata l'acqua nel recipiente esterno.

Durante questa dialisi nessuna traccia di sostanza colloide diffondeva attraverso il dializzatore; ciò per alcune sostanze come l'idrato ferrico o meglio ancora l'azzurro di Berlino era assai facile da riscontrare anche per piccolissime tracce. Allorchè il liquido esterno non palesava più traccia apprezzabile del cristalloide impiegato nella preparazione, si cambiava ancora l'acqua, si lasciava la soluzione colloidale ancora per alcuni giorni in equilibrio con

(¹) Silliman Journ. [3] XLIII, 218.

(²) Zeitschr. anorg. Chemie, XIV, 354.

questa, e finalmente si confrontava il suo punto di congelamento, non con quello dell'acqua pura, ma con quello di questo liquido esterno. Le esperienze venivano naturalmente ripetute più volte, e per ogni esperienza si eseguirono sempre varie letture.

Così operando con soluzioni variamente concentrate dei colloidi suddetti, non abbiamo potuto mai osservare differenze apprezzabili nel punto di congelamento dei due liquidi. Le minime oscillazioni (di qualche millesimo di grado) talvolta osservate erano sempre saltuarie, talvolta al di sopra cioè, e talvolta al di sotto del punto di congelamento del liquido esterno, e quindi evidentemente dovute ad errori di lettura.

Nelle soluzioni di questi colloidi si hanno quindi abbassamenti dei punti di congelamento assolutamente nulli, od almeno assai inferiori ai limiti di sensibilità dei metodi di osservazione.

Abbiamo anche eseguite alcune determinazioni di tensione di vapore col metodo di Ostwald e Walker, alquanto modificato, ponendo cioè in serie cinque bolle di Liebig, le prime tre riempite della soluzione colloidale, e le ultime due col liquido esterno. Le variazioni di peso delle ultime quattro bolle dopo 24 ore di passaggio della corrente d'aria, differivano sempre fra loro di valori minimi ed oscillanti.

Noi abbiamo studiato quindi le soluzioni di alcuni cosiddetti semicolloidi, e principalmente di destrina e di acido molibdico. Il comportamento di queste è però sostanzialmente diverso da quello dei colloidi veri.

Anzitutto questi corpi passano sempre e con facilità relativamente grande attraverso alle pareti del dializzatore; solamente con una velocità minore dei cristalloidi, ciò che è da aspettarsi per la differenza nei pesi molecolari; le loro soluzioni danno abbassamenti dei punti di congelamento piccoli, ma nettamente osservabili e proporzionali alla concentrazione. Per es. con diverse soluzioni di destrina ottenemmo per i pesi molecolari valori concordanti assai bene con quello che si calcola per una molecola $(C_6H_{10}O_5)_7 = 1135$. Infine e soprattutto le soluzioni di queste sostanze non coagulano nè gelatinizzano sotto l'azione di alcun reagente.

Non vi è quindi alcuna ragione per ritenere queste sostanze come colloidi; le loro soluzioni sono semplicemente soluzioni di corpi a peso molecolare elevato. La differenza fra esse e le soluzioni dei veri colloidi non è quindi graduale, ma sostanziale.

Questi sono i nostri risultati sperimentali; i quali meritano certo di essere confermati con nuove e più numerose esperienze, ciò che ci proponiamo di fare. Essi ci sembrano però fin d'ora abbastanza ben fondati per poterne dedurre, con sufficiente probabilità, alcune considerazioni teoriche.

Noi cercheremo di applicare a questo problema la teoria delle fasi, che è singolarmente atta a risolvere tali questioni, e che si tentò già di applicare (Hardy, l. c.) allo studio delle gelatine, ma non, per quanto ci consti, a quello delle soluzioni colloidali.

Se le soluzioni colloidali sono vere soluzioni omogenee, esse devono considerarsi come formanti una sola fase; se esse sono sospensioni, per quanto finissime, si hanno evidentemente due fasi, il liquido, e le particelle sospese. Deve risultare da ciò una differenza di comportamento nelle proprietà fisiche.

Data una soluzione colloidale in presenza del vapor d'acqua, si ha nella prima ipotesi un sistema bivalente, nella seconda uno monovariante; quindi nella prima ipotesi dovrebbe essere possibile avere la stessa tensione di vapore a due diverse temperature (variando la concentrazione); nella seconda ipotesi invece il sistema potrebbe bensì esistere a diverse temperature e sotto diverse tensioni di vapore, ma ad una data temperatura corrisponderebbe una ed una sola pressione; in tal caso l'aumento della concentrazione sarebbe solo apparente, perchè la sostanza aggiunta resterebbe sospesa. Questo secondo i nostri risultati sperimentali sembra essere ciò che realmente si verifica.

Analogamente procede la cosa per il congelamento delle soluzioni colloidali. Nella prima ipotesi si hanno qui tre fasi coesistenti: ghiaccio, soluzione e vapore, quindi un sistema monovariante; nella seconda quattro cioè in più la sostanza colloide sospesa; quindi si avrebbe un sistema invariante. Nel primo caso si potrebbero avere parecchie temperature di congelamento corrispondenti alle diverse concentrazioni; nel secondo questo sistema invariante può aversi ad una sola temperatura. Questo è, secondo noi, quello che effettivamente accade.

I fatti starebbero quindi per fare ammettere che le soluzioni colloidali siano sospensioni. A questa conclusione sembrerebbe che si potesse arrivare già coll'applicazione della teoria delle soluzioni senza applicare la legge delle fasi; in tal caso però sarebbe possibile rispondere, come già dicemmo, ed in modo abbastanza plausibile, con una nuova ipotesi; coll'ammettere cioè, come fece Krafft, uno stato speciale di soluzione nel quale la sostanza sciolta non potesse esercitare pressione osmotica. La legge delle fasi non permette invece di sfuggire nemmeno così alle nostre conclusioni, poichè per quanto si possa immaginare uno stato particolare delle molecole disciolte, una soluzione per esser tale dovrebbe pur sempre essere omogenea, e costituire cioè una fase sola; mentre i dati sperimentali conducono alla conclusione seguente: *che le soluzioni colloidali si debbono considerare come formate da due fasi.*

Ad una identica conclusione giunsero recentemente Stoeckl e Vanino ⁽¹⁾, basandosi sulle proprietà ottiche delle soluzioni colloidali dei metalli.

In una seconda Nota ci occuperemo delle condizioni nelle quali ha luogo la coagulazione o la gelatinizzazione delle soluzioni colloidali.

(1) Zeitschr. f. physik. Chemie.