

CIÈNCIA

ANY II REVISTA CATALANA AGOST
DE
NUM. 17 CIÈNCIA I TECNOLOGIA DE 1927

ELS COL·LOIDES*

II

GELEES I GELS

GENERALITATS SOBRE L'INFLAMENT

En l'article anterior exposàvem la definició dels col·loides i les seves propietats generals. Entre aquestes, la que sobressurt des del punt de vista analític és l'absorció dels líquids per aquestes substàncies.

L'absorció d'un líquid per un col·loide origina, com ja hem dit, les *gelees* primer i les *suspensions* després. Aquesta absorció per a la formació de *gelees* es posa de manifest per l'inflament que experimenta el col·loide i no pren les mateixes valors per a tots els líquids i tots els col·loides, sinó que varia entre grans proporcions segons les substàncies sotmeses a experimentació i, també, segons el temps, temperatura i pressió a què s'efectua el contacte. Per exemple, el cautxú vulcanitzat que absorbeix per cada 100 gr 64.9 cc de sulfur de carboni en un minut i 811 cc en 24 hores, ofereix un poder absorbent de 15 cc per a l'acetona i 0,5 cc per a l'aigua en 24 hores, mentre que 100 gr de gelatina, segons SCHROEDER⁸, arriben a absorbir 1018 cc d'aigua en el mateix temps.

La fórmula empírica, deguda a P. BARY,

$$p = \frac{tp_s}{c+t}$$

* Vegi's CIENCIA, pàg. 233, núm. 15 1927.

⁸ SCHROEDER, *Zeit. Phys. Chim.* 45, p. 109, 1903.

serveix de manera molt aproximada per determinar la quantitat p de líquid absorbit; p_s és la quantitat de líquid absorbit a la saturació per unitat de solució; t és el temps i c un coeficient que depèn, a la vegada, de les propietats específiques dels cossos en contacte i de les condicions generals de l'experiència. D'aquesta fórmula pot deduir-se la velocitat d'inflament

$$V = D (p_s - p)^2$$

en la qual D és un coeficient que engloba, a més de la valor anterior c , les altres condicions de l'experiència (superfície de contacte, formes geomètriques, etc.).

La taula següent dona les valors de p_s per a diversos col·loides:

LIQUIDS DISSOLTS	Cautxú vulc.	Vegiga de porc	Paper pergamí 15 min.	Viscosa 15 minuts	Gelatina	Pergamí animal	Seda viscosa	Llana	Cotó
Sulfur de carboni... ..	0.916	0.038	0.008	0.007					
Cloroform	0.940	0.104							
Eter	0.718	0.035	0.011	0.008					
Benzè	0.840	0.076		0.011			0.846	0.851	0.835
Toluè	0.870	0.052	0.014						
Xilè	0.849	0.056							
Nitrobenzè... ..	0.639								
Acetat d'etil	0.244	0.237							
Acetona	0.123								
Acid acètic	0.149	0.452	0.034	0.010					
Alcohol amilic	0.107	0.167	0.022	0.013					
Alcohol etílic	0.027	0.033	0.010	0.013		0.158	0.872	0.871	0.837
Alcohol metílic... ..	0.037	0.339	0.019	0.022					
Alcohol butílic			0.016	0.014					
Aigua... ..	0.018	0.793	0.444	0.416	0.910	0.617	0.852	0.849	0.836

Aquestes valors poden ésser fortament modificades per la presència de substàncies dissoltes en el líquid d'inflament, sobretot quan es tracta de l'aigua. La fig. 1 representa les variacions que la presència d'àcids i bases introdueix en l'inflament de la gelatina per l'aigua, per a una mateixa temperatura. O_0 representa la valor de l'inflament en presència d'aigua destil·lada sola. L'addició a l'aigua de quantitats cada vegada més grosses d'àcid fa augmentar progressivament aquest inflament. Si en lloc d'àcid s'afegeix àlcali, en proporcions que van augmentant, l'inflament disminueix primer, passa per un mínim i tot seguit creix més ràpidament que per als àcids. Aquest fenomen, tot i ésser general per a tots els col·loides, no afecta

sempre la mateixa forma ni es manifesta en idèntica direcció. Com a regla bastant extesa pot dir-se que els àcids disminueixen l'inflament, mentre que les bases, en ésser-li favorables, faciliten la peptonisació.

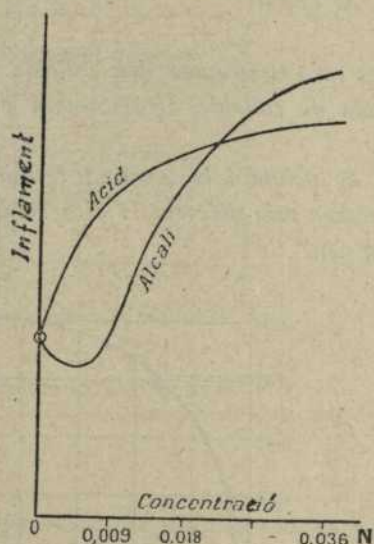


Fig. 1
Variacions que la presència d'àcids i àlcals introdueix en l'inflament de la gelatina per l'aigua

Les solucions salines són igualment bastant més actives sota aquest aspecte que l'aigua sola i el mateix pot dir-se dels cossos no electròlits, com els alcohols, èters, aldehids, sucres, que tenen també, de vegades, accions molt marcades sobre l'inflament.

J. R. KATZ⁹ que ha estudiat intensament l'inflament col·loidal, ha donat les següents lleis que resumeixen algunes interessants constatacions sobre l'inflament, demostratives de la regularitat del procés:

"Portant sobre gràfiques la quantitat de líquid absorbit per gram de col·loide, les corbes obtingudes presenten totes el mateix aspecte, comparable a una S. (fig. 2).

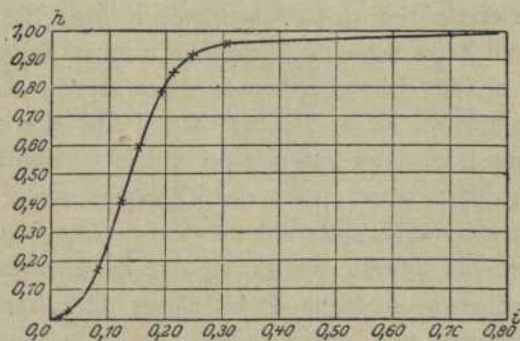


Fig. 2
Isoterma de tensió-concentració de la nucleïna.
i, quantitat d'aigua que es troba en equilibri per 1 gr de substància seca; *h*, tensió de vapor relativa referida a la de l'aigua=1.

⁹ J. R. KATZ, Die Gesetze der Quellung, Kolloidchem. Beih. 9, 1-182 (1917-1918).

"El calor d'inflament és sempre positiu i pot representar-se per la fórmula

$$W = Ai (B-i)$$

en la qual A i B són dues constants característiques del col·loide i i és la quantitat de líquid absorbit per gram de col·loide. Gràficament pot representar-se per una hipèrbole (fig. 3).

"La relació entre la contracció de volum i la tonalitat tèrmica és del mateix ordre de magnitud per als cossos més diferents i està compresa entre 10×10^{-4} i 32×10^{-4} cmc/cal (fig. 4)."

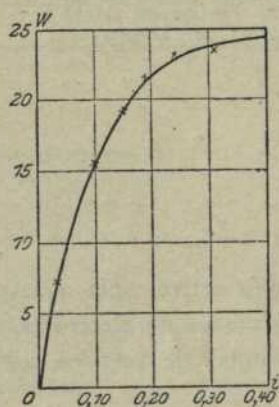


Fig. 3

Relació entre el calor i el grau d'inflament

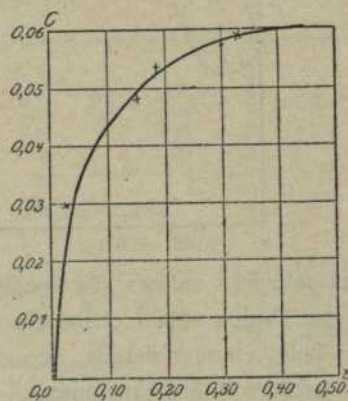


Fig. 4

Contracció de volum en l'absorció d'aigua

Corbes per a la nucleïna

Els líquids dissolts en un col·loide s'hi troben a una pressió que segons els casos pren valors molt altes. La mesura d'aquestes pressions internes pot efectuar-se en l'œdòmetre de REINKE (fig. 5). El funcionament de l'aparell és el següent: Situada la matèria de la qual es vol mesurar la tensió al fons del vas A hom hi deixa reposar el pistó B proveït d'orificis que comuniquen les seves dues cares i s'hi tira a sobre el líquid inflament. Aquest, en ésser absorbit pel col·loide desenrotlla una certa pressió que és contrarestada per pesos que s'apliquen sobre el pistó, de forma que hom pot mesurar la quantitat màxima de líquid que la matèria col·loidal absorbeix sota aquesta càrrega. REINKE ha determinat en el seu aparell la tensió d'inflament en aigua de les algues dites *laminàries* i ha portat les valors obtingudes a la gràfica de la fig. 6, per la que es veu que les primeres quantitats de líquid absorbit són les que desenrotllen una pressió superior, per

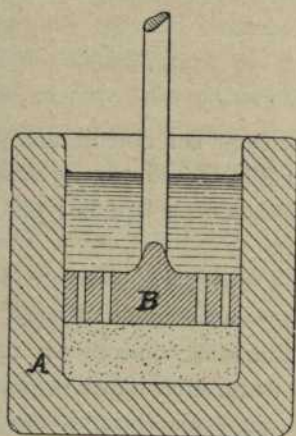


Fig. 5
Oedòmetre de REINKE

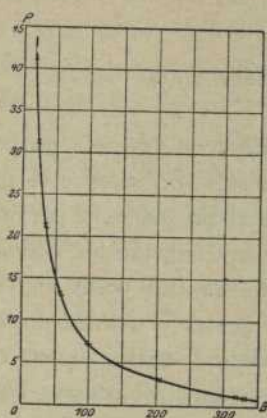


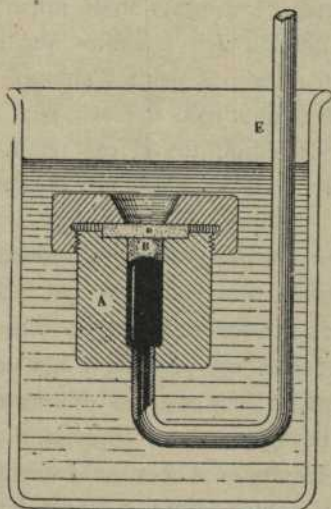
Fig. 6
Relació entre la tensió
d'inflament i la quantitat
d'aigua *B* expressada en
tant per cent del volum de
la substància seca

la qual cosa la forma d'aquesta corba és inversa de les traçades per KATZ.

La pressió d'inflament, que pren de vegades valors elevades, era coneguda ja dels antics egipcis que l'aprofitaven mitjançant tascons de fusta que humitejaven amb aigua i els feien servir per arrencar pedres.

Fig. 7

Aparell emprat per P. BARY per a la mesura de la pressió d'inflament del cautxú. Un cilindre de ferro *A* porta un canal interior *B* que una tapa rosca- da permet tancar per la part superior mitjançant una placa porosa *D*. El cautxú és situat a la part alta de la cavitat *B*, la resta de la qual conté mercuri, que és relligat al manòmetre mitjançant el tub *E*.



GELEES I GELS

En tots els casos no pot seguir-se el mateix camí per obtenir una gelea. Aquestes són sempre el producte de l'absorció d'un líquid per un col·loide; però el procediment per provocar l'absorció varia per als líquids i per a les diverses substàncies col·loïdals.

El cautxú posat en contacte amb bencèn o cloroform s'infla i forma una gelea; el mateix fa la gelatina posada en contacte amb aigua, i comportament anàleg tenen el midó i l'agar; l'albumina, que forma un gel per coagulació, passa a l'estat de gelea si hom tracta amb aigua el producte assecat. En canvi, l'hidrogel d'àcid silícic sols pot ésser obtingut coagulant l'hidrosol; poden també obtenir-se gelees per reacció química entre substàncies apropiades.

Les gelees afecten la forma d'un estat intermig entre la matèria sòlida i la líquida; llur grau de fluïdesa, atès que són el producte de dos o més components, entre els quals hi haurà, al menys, un sòlid i un líquid, depèn de les proporcions en què aquests es trobin i s'acosta tant més a un estat o a un altre, segons quina sigui la proporció en la massa llur de matèria sòlida o líquida. Remarqui's que aquesta regla no és general i sí específica. La mateixa quantitat de líquid que en certes ocasions podrà originar una suspensió, en altres donarà una massa solament viscosa, per tal com en certs casos basta una molt petita proporció de col·loide per immobilitzar quantitats molt importants de fluid. És aquesta una propietat molt notable dels col·loïdes que en l'alúmina ofereix un exemple frapant.

En efecte, la gelea d'alúmina preparada pel mètode de CRUMM¹⁰ conté solament 1/600 del seu pes d'alúmina i 1/7000 d'àcid sulfúric i la resta és aigua. En el cas de la sílice i de la gelatina una proporció del 1 ó 2 % és suficient. No obstant, si aquestes gelees diluïdes són prempresades entre dos fulls secants s'escorre una gran quantitat de l'aigua que contenen i llur volum es redueix considerablement deixant com a residu una gelea més compacta que s'adiu del tot a les propietats generals d'aquestes masses viscoses. Pot dir-se que la gelea segona, que per afectar la seva forma més estable i homogènia hom qualifica de veritable, formava l'ossamenta del sistema diluït, estructura que actuava de guisa semblant a la dels porcs d'una esponja. La gelea de CRUMM ja és coneguda sota el nom d'*esponja d'alúmina hidratada*.

La nomenclatura col·loïdal ha donat a aquestes masses, per tal de fu-

¹⁰ W. CRUMM, *Journ. prakt. Chem.*, 61, 390 (1854).

gir de la distinció entre *gelees veritables* i *no veritables*, el nom de *gels*. Remarqui's que no existeix encara un acord absolut sobre certes qüestions de nomenclatura de química col·loidal. Així, hom es troba sovint, àdhuc en obres de remarcable importància, que la denominació *gelea* i *gel* no s'aplica d'una manera sistemàtica. Diguem, doncs, ací, que els gels són el producte de la precipitació o coagulació dels col·loides en suspensió en un líquid per una acció qualsevol, en la qual precipitació, a l'igual que s'esdevé a la generalitat dels precipitats que es formen en el sinus d'un líquid, el col·loide engloba una massa més o menys important del medi de suspensió, superior a la que pot prendre per inflament. No cap altre origen cal atribuir al cas especial del gel d'alúmina de CRUMM esmentat abans. La distinció de *gel* i de *gelea* no és, doncs, qualitativa sinó que ve derivada de les condicions de formació i estructurals i de l'estat en què s'hi troba el líquid que contenen. Mentre el *gel* sols pot ésser obtingut d'una solució l'equilibri de la qual es modifica per una causa qualsevol, les *gelees* són el producte de l'inflament de la massa col·loidal; el pas d'un col·loide a l'estat de *gelea* i de *gelea* a l'estat de col·loide és reversible, mentre que no ho és la formació d'un gel, sobre tot si ja ha passat algun temps d'ençà de la seva obtenció.

La cessació de la lliure mobilitat dels grànuls col·loïdals d'una suspensió, amb la consegüent fixació de llurs posicions relatives, dóna origen als gels i a les gelees; però mentre les gelees són substàncies homogènies en el límit del tamany de llurs molècules, en les quals tot el líquid es troba a l'estat absorbit, els gels són heterogenis i posseeixen una estructura definida, determinada, en bona part, per les condicions esteomètriques de llurs molècules individuals i també, en un grau inferior, per la naturalesa del líquid de suspensió. Hom pot atribuir entre el *gel* i *gelea* la mateixa diferència que entre una suspensió tèrbola i una dissolució col·loidal o ordinària. Mentre una *gelea* és sempre translúcida i per a un mateix gruix ha d'oferir una transparència homogènia (l'absència d'aquesta condició decella la presència d'alguna impuresa que altera la homogeneïtat de la *gelea*), els gels són opacs.

Per l'aspecte, les gelees són masses més o menys viscoses, transparents com s'ha dit, comparables en forces casos a la *gelea* de confitura que tots coneixem. Llur densitat és, semblantment al que s'esdevé en la dissolució de cristal·loïdes, quelcom superior a la densitat mitjana calculada per la regla de les mescles. Llur elasticitat arriba a adquirir valors importants i, en la major part dels casos, si es porten les valors experimentals sobre gràfiques hom obté corbes que tenen un aspecte similar. Sotmetent una

gelea a deformació ofereix el mateix fenomen de doble refracció que presenten els cristalls que són sota l'acció d'esforços.

L'addició de noves quantitats de líquid a una gelea, més enllà del seu punt de saturació, i aixímateix l'acció de la temperatura, provoquen la fusió d'aquella, que passa primer per un estat pastós que es manifesta per un augment de la seva plasticitat. Aquest estat és ja degut a una primera divisió de la gelea, la qual divisió ve a constituir la fase preparatòria o intermitja de la fragmentació més portada a fons, o sigui en grànuls que difusen en el medi d'inflament en excés, formant una suspensió col·loidal.

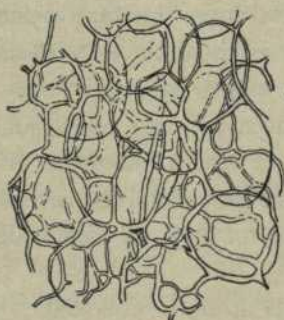


Fig. 8
Solució aquosa de gelatina al 2 %, congelada i després desglaçada.

Quan una gelea es refreda amb intensitat, el líquid d'inflament cristallitza o congela dins la massa del col·loide. En el cas de la gelatina, estudiat per LIESEGANG, aquest observà que el col·loide es deshidrata, formant l'aigua agregats cristallins de diversos tamanyes que fan prendre a la massa total un aspecte comparable a una esponja, l'ossamenta de la qual és constituïda per la gelatina i els espais que aquesta deixa són plens de glaç. La fig. 8 n'ofereix un exemple.

NATURALESIA DE L'INFLAMENT

ABSORCIÓ I ADSORCIÓ

L'inflament dels col·loides pels líquids és un fenomen de dissolució del líquid en el col·loide. Quan la massa col·loidal absorbeix un líquid, aquesta augmenta de volum, a l'ensens que minva en rigidesa i augmenta els límits de la seva elasticitat. Per l'aspecte, hom pot comparar el col·loide inflat amb una esponja imbibida d'aigua, si bé cal notar que l'absorció no és un fenomen de capillaritat i sí de dissolució com ha estat dit. En molts aspec-

tes, la dissolució d'un líquid en un col·loide, o *dissolució sòlida*, és comparable a la dissolució dels cristal·loides i, més encara, al cas de les solucions líquides concentrades. La diferència essencial resideix en què mentre en els cristal·loides la fase resultant és a l'estat molecular, en els col·loides inflats la disgregació d'aquests arriba a grànuls petitíssims o *ultramicros*, però que són agregats de molècules. Demés, essent aquesta mena de solucions, com hem dit, un estat intermig entre el sòlid i el líquid, és natural que les molècules constitutives gaudeixin també d'un grau de mobilitat, i, per tant, d'interdependència, comprès entre aquests dos estats.

Ací és interessant d'establir una distinció neta entre els termes *absorció* i *adsorció*, els quals durant molt de temps eren confosos i mal definits. L'*absorció* és la difusió d'un gas o un líquid a l'interior d'un sòlid amb el qual ha estat posat en contacte, és a dir, en el cas en què la substància condensada es reparteix per tota la massa del cos *absorbent* alterant-ne la seva estructura, ço és, dissolent-s'hi. En canvi, l'*adsorció* és una condensació purament superficial i el fluid no penetra a l'interior del medi, sinó que es reparteix en la superfície, formant, segons J. PERRIN ¹¹, una capa monomolecular. La quantitat de substància adsorbida és directament proporcional a l'àrea de la superfície de contacte; per això, com en el cas conegut de la condensació de l'àcid carbònic i altres gasos pel carbó porós i de les matèries colorants pel negre fum, els millors adsorbents són sempre a l'estat porós o pulverulent; els gels de sílice, alumina, crom, etc., són, també, matèries adsorbents. En l'expressió matemàtica dels fenòmens d'adsorció, la constant de proporcionalitat és una constant específica característica de la naturalesa química i de l'estat físic de les dues fases en contacte. Contràriament a la dissolució o absorció, en l'adsorció hi té molta més importància la naturalesa del fluid que la de l'adsorbent.

El fenomen de l'adsorció dels gasos pel carbó porós, és molt aplicat per a l'obteniment de buits elevats. Per a això, un balló contenint carbó de nou de coco és soldat al vas en el qual hom vol fer el buit. El balló és escalfat primer per tal d'exhaurir-lo del gas adsorbit en els porus del carbó; una vegada tancat el vas, es deixa refredar el balló que conté la substància adsorbent i se'l volta després amb un tub d'aire líquid. D'aquesta guisa el carbó adsorbirà pràcticament tot el gas contingut en el vas, i sense cap bomba, hom pot obtenir buits fins de 0.001 mm de mercuri.

El líquid englobat en la formació dels gels és arrossegat en aquest estat per un fenomen d'adsorció. En el mecanisme de la catàlisi, hom atribueix la superior velocitat de reacció a la major concentració de les substàncies reaccionants a la superfície del catalitzador, que les adsorbeix.

¹¹ Jean PERRIN, Professor de Química-física a la Sorbona, París. Premi Nobel de Física, 1925.

* * *

Avui s'admet generalment que l'inflament col·loidal és un fenomen de dissolució, per tal com el líquid inflador no es limita a una acció superficial, sinó que en penetrar i repartir-se per tota la massa del col·loide origina l'inflament modificant-ne l'estructura. Si no hi hagués dissolució no hi hauria inflament, com ho prova el fet que els cossos adsorbents abans esmentats no són inflats en condensar-s'hi els fluids. L'inflament extraordinari d'una esponja imbibida d'aigua és degut a la barreja dels fenòmens d'adsorció, adsorció i imbibició. L'aigua penetra per capillaritat a l'interior de l'esponja i en mullar-ne les parets—que tenen una gran superfície degut a les seves cavitats nombroses—origina un fenomen d'adsorció degut a la condensació d'una capa tenuíssima d'aigua en la superfície de l'esponja; atès que les parets d'aquesta són molt primes ¹², hom pot admetre que, generalment, formen una làmina de gruix inferior a l'afectat per l'adsorció i, per tant, els pors de la matèria absorbeixen líquid, degut a lo qual s'eixamplen i allarguen, augmentant així el tamany de les cavitats i acceptant més aigua a l'interior d'aquestes. De manera que l'augment de volum de l'esponja, en definitiva, no és degut a la capillaritat i sí a l'adsorció del líquid pels pors de les làmines de què aquella és formada. Aquesta explicació respon a l'errònia suposició que havia estat formulada de què el fenomen d'inflament col·loidal era degut a la capillaritat i no a la dissolució del líquid.

Es comprèn, doncs, que pel fet d'ésser la imbibició solament deguda a la capillaritat, la naturalesa del cos sòlid no hi tindrà influència i les condicions de desenrotllament del fenomen dependran de les dimensions dels canals capil·lars, de la tensió superficial del líquid en contacte amb el seu vapor i de què aquell mulli o no mulli les parets; en canvi, l'inflament és regit per la naturalesa de l'absorbent i absorbit i si bé és facilitat per l'estat porós de l'absorbent, això és degut a la major superfície que a l'acció del líquid ofereix; de la mateixa manera que la solució d'un sòlid soluble és facilitada reduint-lo a petits fragments que augmenten la seva superfície de contacte.

Una experiència senzilla permetrà distingir, encara, entre els fenòmens de capillaritat i l'adsorció de líquids pels col·loides. Dos troços de paper filtre posats en contacte l'un amb aigua i l'altre amb oli s'empapen de líquid. Però mentre el submergit en aigua esdevé extraordinària-

¹² Si considerem l'adsorció com una acció superficial, caldrà acceptar, com ja hem dit, que afectarà una pel·lícula d'un gruix petitíssim de la substància adsorbent, gruix insignificant comparat amb el del cos considerat. Però si ara imaginem una làmina molt prima, de gruix igual o inferior a l'afectat per l'adsorció, aleshores la penetració del líquid serà total i el fenomen se'ns presentarà com un cas de veritable adsorció.

ment fràgil i trencadís, el de l'oli conserva la seva solidesa. Això és degut a què en el primer cas tenim un exemple de dissolució de l'aigua en el filtre, la qual infla la cel·lulosa amb formació d'hidrocellulosa, mentre que l'oli, sense afinitat per a aquella substància, no la modifica.

L'inflament és un estat precedent a la peptonisació, la qual pot considerar-se com el producte de la fusió de les geles. El punt de fusió d'aquestes no té mai una valor definida, per tal com passa per un període d'estobament, en el que es fa difícil la concreció de l'estat sòlid o líquid.

ESTRUCTURA DELS GELS I GELES

Les diferències que hem esmentat entre gels i geles ens porten a considerar els primers com a masses heterogènies, en les quals al costat del col·loide i del líquid d'inflament, s'ha constatat l'existència d'un líquid intersticial que omple les discontinuïtats de la massa.

Es comprèn, doncs, que el problema de l'estructura hagi ocupat diversos homes de ciència i que sobre d'ell s'hagin bastit diferents teories. Aquests estudis han pogut ésser portats a un terreny extraordinàriament aprofundit gràcies a l'emprament en la tècnica col·loidal dels mètodes òptics, sobretot l'aplicació de l'ultramicroscòpia, la qual, en permetre l'observació dels ultramicrons, ha deixat seguir pas a pas els processos de formació dels gels i de les geles. Els estudis de H. AMBRONN ¹³ sobre la *doble refracció aparent* i la *veritable doble refracció* han conduït també a conclusions interessants.

NAGELI és qui ha aportat més coneixements a l'estudi de l'estructura dels gels i geles. La seva teoria micellar és la que avui per avui més s'acosta a les possibilitats reals, per tal com deriva l'estructura dels agregats col·loïdals o ultramicrons de les propietats de les molècules hipotètiques que els formen. L'estudi de les matèries animals organitzades portà NAGELI a la constatació de què podien contenir l'aigua en les següents tres formes:

Aigua d'hidratació o de constitució, fixada en els grups d'àtoms per formar molècules del cos; aquesta aigua és retinguda per forces de natura química i sols pot ésser posada en llibertat per descomposició del cos.

Aigua d'inflament, present en un estat d'adhessió, arrapada als agregats micel·lars i formant a l'entorn d'ells una atmosfera a l'interior de la qual existeix una certa mobilitat.

Aigua intersticial. Sota forma d'aigua de capillaritat interposada en-

¹³ H. AMBRONN, *Zeit. für Wissens-Mikros.* 32, 43 (1915); *Koll Zeit.* 18, 80 i 273 (1916); 20, 173 (1917).

tre les micelles, omplint els intersticis que es formen entre elles; aquesta és enterament lliure i mòbil.

Segons la teoria de NAGELI els elements de les geles foren petits cristalls o sistemes semblants a cristalls. La cohesió entre aquests elements fóra deguda a forces d'atracció, essent separats els uns dels altres, quan són humids, és a dir quan formen gels, per capes d'aigua; la dissolució col·loidal té lloc per la disgregació dels elements.

Els elements que NAGELI en els seus temps i per una enginyosa especulació assenyala com a constitutius dels gels o micelles, DUCLAUX ¹⁴ els ha definit com a constituïts per un grànul amb càrrega positiva voltat d'una capa, contínua o no, de ions negatius. Al seu torn, el grànul positiu, o ultramicró, fóra format per una partícula de matèria insoluble aglomerada, elèctricament carregada per ions positius.

En les definicions precedents s'assenyala l'existència de capes de líquid que volten l'ultramicró. La idea original d'aquestes capes líquides embolcadores de l'ultramicró, deguda a NAGELI, ha rebut valuoses confirmacions, moltes de les quals recolzen en la similitud amb la dissolució ordinària, deguda, segons idees modernes, a què tot cos, en dissoldre's, s'uneix a molècules de líquid, les quals reté per combinació química o per simple adsorció. En el cas dels gels, les partícules col·loïdals foren voltades per capes del líquid adsorbides per aquell.

La teoria micellar trobaria també una confirmació en l'extraordinària finor de la discontinuïtat de molts gels, la qual discontinuïtat, en moltes ocasions, és solament visible a l'ultramicroscopi.

En resum: d'acord amb la teoria de NAGELI, els gels són formats per l'aglomeració d'unes micelles amb les altres, constituint agregats que en unir-se ells amb ells formen un traçat reticular, els fins intersticis del qual són omplerts per primes pel·lícules líquides que els grànuls han empresonat en llur aglutinació.

Una altra teoria que s'havia extès força és la que atribueix als gels la dita estructura en forma de rusc. Aquesta teoria sostinguda per BÜTSCHLI, Wo. OSTWALD i altres, recolza en l'existència hipotètica d'un paralelisme entre les propietats de les geles i les d'altres sistemes macroscòpics, les escumes per exemple. Segons aquestes idees, *les geles foren constituïdes, al menys en el moment d'originar-se, per dos líquids, un aquós, fluid, i un altre viscos, oliós, que són barrejats primer d'una manera homogènia en la solució col·loïde primitiva, separant-se en formar la gelea i prenent tota mena de formes degut a la tensió superficial i preferentment l'aparença d'una escuma o rusc.*

¹⁴ J. DUCLAUX, *Journ. de Chim. Phys.*, 7, p. 405, 1909.

BÜTSCHLI fou portat a les precedents conclusions a seguit de nombrosos estudis microscòpics. Hom pot remarcar, però, que les microfotografies per ell publicades, si bé s'acorden per llur aspecte a la forma que ell dóna com a peculiar de l'estructura dels gels, és probable que ultra no ésser totes relatives a gels—en els temps en què BÜTSCHLI portava a cap les seves experiències la distinció entre gelea i gel no era tan definida com ara—oferissin l'esmentat aspecte degut a irregularitats en llur formació. Demés, l'aplicació de l'ultramicroscopi ha posat en evidència que tot i tractar-se d'imatges certes, els ruscós no representen la constitució dels gels, sinó que són heterogeneïtats matusseres filles d'una observació deficient.

Aquestes deficiències d'observació a què alludim han estat posades en evidència, en aquests darrers temps, pels treballs de BARTELL, GRANT, WEBER i altres, els quals han estudiat al microscopi el procés de la dessecació de diverses substàncies en suspensió en medis líquids, especialment els gels de col·lodió i les suspensions de determinats vernissos.

Observant al microscopi, com a exemple típic, una solució de vernís dissolt en cloroform i colorida amb blau d'ultramar per fer-la més visible, hom pot observar moviments desordenats que cal no confondre amb els moviments brownians. La massa, primer homogènia, deixa aparèixer, de cop i volta, aglomeracions de forma circular amb l'espai central clar. Hom nota un moviment radial del centre a la perifèrie, amb formació de cèl·lules exagonals que continuen oferint en llur centre l'eix o porció clara abans esmentat. Continuant més atentament l'observació—naturalment mentre ho permeti el grau de fluidesa de la massa, puix a mida que augmenta la consistència de la pel·lícula de vernís el moviment és dificultat—i limitant-la a una sola cèl·lula, hom observa, pel centre de la cèl·lula, un corrent vertical de convecció que va de la capa inferior de la pel·lícula a la superior; aquest corrent en trobar les partícules més compactes de la superfície es desvia paulatinament i es converteix en horitzontal, que seguint una direcció radial fins al límit exterior de la cèl·lula, esdevé novament perpendicular vers el fons per retrobar el seu moviment radial inferior originari, fins que la massa ha adquirit prou solidesa per deturar tota circulació de les partícules de pigment.

Aquest interessant fenomen, del qual les fig. 9, 10 i 11 ofereixen una visió gràfica, és atribuït als corrents de convecció i difusió, a forces de cohesió, a la tensió superficial, i a la força de gravetat. En el cas de la dessecació del gel de col·lodió, per a la formació de membranes filtrants, els eixos centrals constitueixen els pors i es comprèn que hom pugui graduar la capacitat filtrant de la membrana, deturant, per una deguda regulació de la temperatura, els moviments circulatoris en el moment oportú.

Aquestes experiències, en posar de manifest el veritable origen de l'estructura en rusc observada per BÜTSCHLI, han portat una nova confirmació a la teoria micellar de NAGELI. Anteriorment a les mateixes, però, el propi BÜTSCHLI, en 1901, amb motiu d'un estudi sobre la gelatina, ja admeté la possible certitud de l'estructura reticular.

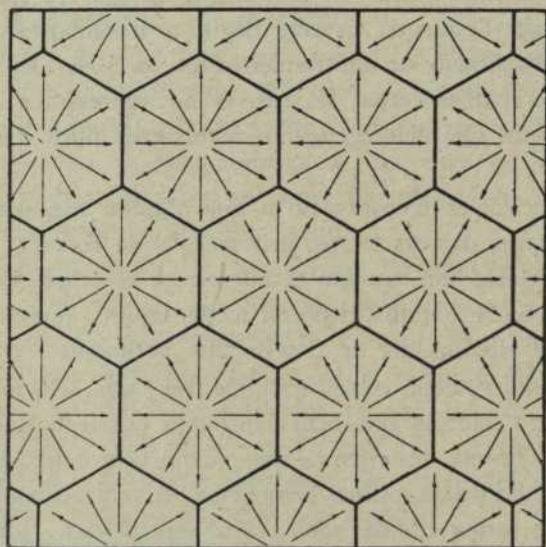


Fig. 9

Representació esquemàtica de la superfície d'una pel·lícula evaporada mostrant l'estructura cel·lular exagonal

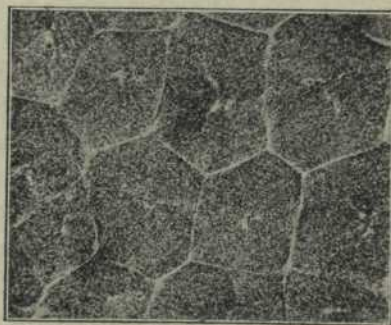


Fig. 10

Estructura de les cèl·lules de la superfície de la pel·lícula evaporada d'una suspensió en cloroform de vernís colorat amb blau d'ultramar.

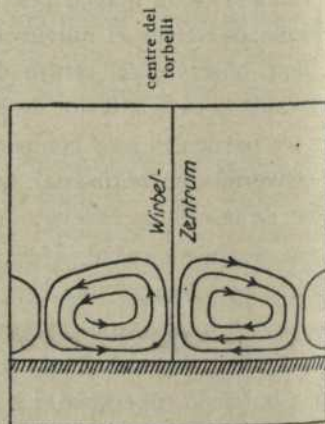


Fig. 11

Secció d'una cèl·lula. La meitat dreta ilustra el moviment circulatori complet. La meitat esquerra mostra el pas possible d'una partícula de la zona interior a l'exterior

La introducció, en la classificació de NAGELI, de l'aigua de composició, modifica lleugerament el concepte de l'inflament tal com l'havíem definit i ens el presenta com un fenomen mixt de dissolució i combinació química, per bé que amb preponderància marcada del primer. Aquesta combinació química ha estat anomenada *solvatisació* i els compostos resultants *solvats*. En el cas de l'aigua: *hidratació* i *hidrats*. Com dèiem, aquesta acció química no és molt intensa i afecta una part molt ínfima del líquid posat en contacte amb el col·loide. En els casos en què l'afinitat entre sòlid i líquid és molt petita aquesta combinació química no es produeix i es substituïda pel fenomen superficial d'adsorció. En els casos en què hi ha solvatisació, aquesta sembla operar-se per combinació d'una molècula de dissolvent en els punts de ruptura de la molècula col·loidal en iniciar-se la seva despolimerització.

L'OSMOSI I LES MEMBRANES OSMÒTIQUES

Hem indicat més amunt la propietat dels col·loides de dissoldre els líquids. Aquesta permeabilitat dels col·loides per als líquids és a la base dels fenòmens d'osmosi.

L'osmosi consisteix en què quan una solució *S* d'una sal en un líquid *E* és situada sobre l'una de les cares d'una membrana que és permeable solament a les molècules d'*E*—és a dir, una membrana dita semi-permeable— i que l'altra cara és posada en contacte amb el dissolvent pur *E* de la solució precedent, s'observa que el dissolvent pur penetra a través de la membrana en la solució i en disminueix la concentració. Si els líquids de cada costat de la membrana són mantinguts al mateix nivell a idèntica temperatura, la dil·lució de la solució seguirà fins que a un costat i altra de la membrana hi hagi solament líquid pur *E*, arribat el qual cas, pel fet d'ésser idèntiques les condicions de pressió i temperatura a què estan sotmeses les molècules d'*E* a ambdues cares de la membrana, el moviment d'aquestes molècules en les dues direccions serà quantitativament igual i ja no variaran més les quantitats contingudes en els dos vasos. Si, al contrari, es deixa establir una diferència de nivell entre *E* i *S*, l'osmosi tendirà vers un límit, passat el qual no es manifestarà ja la tendència d'*E* a passar a través de la membrana vers la solució. Aquest límit vé donat per la valor de la pressió exercida per la columna líquida formada i representa la pressió osmòtica de la solució.

L'experiència clàssica de PFERRER il·lustrarà això. L'aparell consisteix en un vas porós *A*, (fig. 12) la paret interior del qual ha estat revestida amb un precipitat de ferrocianur de coure. Aquesta substància és permeable a l'aigua i no al sucre. Si a l'interior del vas *A* posem una solució sucrada *S* i el tot

ho situem dintre un vas *B* ple d'aigua pura, hom observa que el nivell del líquid puja dins el vas porós per seqüència del pas de l'aigua de l'exterior del vas a l'interior d'aquest. A mida que augmenta l'altura de la solució en el tub manomètric, la pressió exercida per la columna líquida sobre la capa

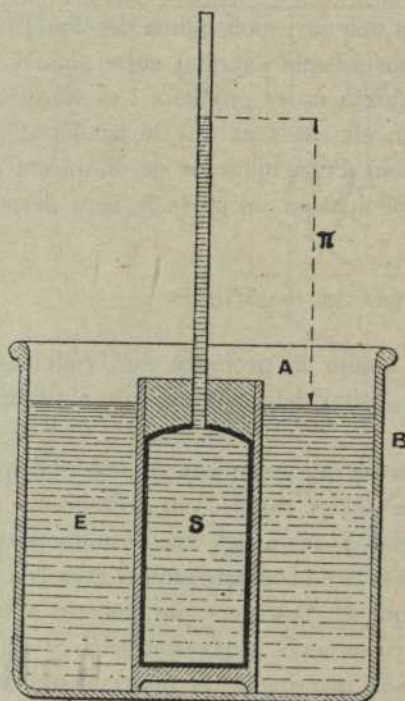


Fig. 12

de solució que és en contacte amb la membrana osmòtica augmenta també gradualment, fins assolir una valor tal en què la tendència de l'aigua *E* a penetrar a través de la membrana en la solució *S* s'equilibra amb la tendència de l'aigua de *S* a travessar la membrana en sentit oposat. La pressió osmòtica és aquella a la qual el fenomen és equilibrat i en la figura ve representada per l'altura manomètrica π , que representa la valor de la pressió osmòtica de la solució de sucre per raport a l'aigua.

La pressió osmòtica podem representar-la per la fórmula

$$\pi = P - P_E$$

en la qual *P* i P_E són les pressions exercides sobre les capes de líquid de la solució i pur, respectivament, més pròximes a cada costat de la membra-

na. En les mesures directes de la pressió osmòtica la valor P_E és igual a la pressió atmosfèrica i la fórmula pren la forma:

$$\pi = P - i$$

D'aquestes fórmules es dedueix clarament que la pressió osmòtica no és una pressió exercida a l'interior de la solució per un o altre factor, sinó que és una abstracció que representa únicament la diferència de pressió que cal establir per impedir l'osmosi de produir-se a través d'una membrana semi-permeable, o bé dit en altres termes, per equilibrar el líquid pur i la solució sotmesos a experimentació.

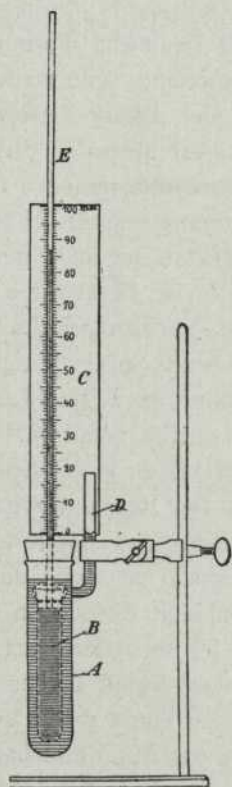


Fig. 13
Osmòmetre

A, vas amb un tub lateral graduat en cm; *B*, saquet de col·lodió de forma de tub d'assaig, tapat amb un tap de goma que el tub capillar *E* travessa; *C*, escala dividida en m/m que indica les diferències de nivell entre els tubs *E* i *C*.

L'osmosi ofereix interessantíssims aspectes a l'estudi, entre els que ocupa un lloc remarcable la seva aplicació a la determinació dels pesos moleculars. La fig. 13 representa l'*osmòmetre*, aparell emprat per a la determinació de les pressions osmòtiques. La tècnica d'aquestes investigacions recolza en la llei de VAN'T HOFF ¹⁵:

¹⁵ Jacobus Henricus VAN'T HOFF: (1852, 1911). Professor de Química a la Universitat d'Amsterdam (1877-1896) i a la Universitat de Berlín, (1896-1911).

Els cossos a l'estat dissolt es comporten com gasos i exerceixen sobre les parets dels vas que els conté una pressió proporcional al nombre de llurs molècules i igual a la d'un mateix nombre de molècules d'un gas perfecte que ocupi el mateix volum.

Partint de $N = 68.10^{22}$ o constant d'Avogadro, s'arriba a la següent fórmula que relliga la pressió osmòtica π amb el nombre n de molècules per 1 cc:

$$n = \frac{\pi \times 68.10^{22}}{22.400} = 3.10^{19} \pi$$

A nosaltres, però, ens interessen ací els fenòmens d'osmosi pel fet de la naturalesa col·loidal de les membranes osmòtiques, que actuen com a tals gràcies a la ja repetida propietat dels col·loides d'ésser dissolvents enèrgics dels líquids. L'atribució del fenomen d'osmosi al poder dissolvent de la membrana vol dir, naturalment, que s'establirà una major o menor difusió segons sigui el poder dissolvent de la membrana respecte el líquid situat a cada una de les seves cares. Aquesta solubilitat, regulada per la pressió i per la temperatura, originarà dos corrents: un de l'exterior a l'interior, dit *endosmosi*; i l'altre de l'interior a l'exterior, dit *exosmosi*. La fixació definitiva de la teoria de la dissolució en la membrana en els fenòmens osmòtics la devem a NERNST ¹⁶ en 1890; cal constatar, però, que LIEBIG ¹⁷, l'any 1849, ja l'emeté i LHERMITE ¹⁸ més endavant la confirmà.

En emetre la seva teoria, NERNST la recolzà en el fet demostrable partint de la cinètica molecular i de la segona llei de la termodinàmica, que la tensió de vapor d'un líquid A és disminuïda per l'addició al mateix d'un cos B que li és soluble i que aquesta disminució de tensió de vapor és paral·lela a la disminució del coeficient de solubilitat d' A en un altre líquid C que el dissol a l'estat pur. Si ara separem les superfícies del líquid pur A i de la solució $A+B$, mitjançant una capa del líquid C , ens trobarem que aquest tindrà a cada una de les seves cares un líquid respecte al qual té un poder dissolvent divers. Es comprèn que el pas d' A de la banda del líquid pur a través de C serà més intens que el d' A de la banda de la solució i que aquesta major difusió sols s'equilibrarà ja sigui augmentant la pressió d' $A+B$ o bé disminuint la d' A .

Acceptat que la membrana osmòtica actua pel seu poder dissolvent

¹⁶ Walter NERNST (1864). Professor de química-física i Director de l'Institut Físico-Químic de Berlín.

Zeit. für Phys. Chem., 6, p. 1, 1890.

¹⁷ LIEBIG, *Ann. de Chim. et de Phys* (3). 25, p. 367, 1849.

¹⁸ LHERMITE, *Ann. de Chim. et de Phys*. (3). 45, p. 17, 1855.

respecte els líquids, queda clar que la substitució de la capa líquida *C* per una membrana osmòtica produirà els mateixos resultats.

Les membranes osmòtiques o semipermeables poden ésser de naturalesa molt diversa; però cada substància no és aplicable a tots els casos. S'empren membranes de vegiga de porc, de pergami animal o vegetal, de viscosa, èters de cel·lulosa, gelatina insoluble, cautxú, oli oxidat i els precipitats d'òxids o de sals metàl·liques hidratades a l'estat de geles. Hom troba membranes semipermeables en tots els organismes animals i vegetals, en els quals l'osmosi juga un paper molt important en els fenòmens fisiològics; tota cèl·lula orgànica forma un compartiment semi-permeable, de manera que és per osmosi que es realitza l'intercanvi intercel·lular.

R. PEYPOCH I PICH

En l'article anterior, passà la següent errada important: a la pàg. 242, allà on diu:
PEPTONISACIÓ, COAGULACIÓ I PEPTISACIÓ,
ha de dir:
PEPTONISACIÓ, COAGULACIÓ I PECTISACIÓ.