

ELS COL·LOIDES *

III

LES SUSPENSIONS COL·LOIDALS

PROPIETATS GENERALS

En tractar de les propietats generals dels col·loides remarcarem ja la importància de les mescles líquides, d'aparença homogènia, que formen aquests cossos quan se'ls posa en contacte amb líquids apropiats. Aquestes mescles que GRAHAM anomenà *sols*, constitueixen dins la química col·loidal la divisió més important: la de les *suspensions*.

Les suspensions col·loïdals, doncs, són sistemes dispersats, en què la fase dispersada és constituïda per partícules materials extraordinàriament petites. Tal com assenyalarem en la classificació general dels sistemes dispersats ¹⁹, les solucions col·loïdals poden ésser sòlides, líquides i gaseoses, segons la naturalesa del medi de dispersió.

El tipus més important de suspensió sòlida són les gelees col·loïdals que han fet l'objecte del capítol precedent i que en la pràctica ofereixen exemples com la dispersió del sofre i altres matèries en el cautxú, els vidres colorits amb l'or i amb el seleni, els gels de gelatina, etc. Les suspensions gaseoses són les emulsions; ofereixen dos casos: fase dispersada sòlida (polsina i fums) i fase dispersada líquida (núvols, boires, bromes). Finalment, les suspensions líquides, és a dir, fase de dispersió líquida i fase dispersada sòlida, líquida o gaseosa, presenten en el primer dels tres casos el tipus de suspensió que ha pres més importància i al que dedicarem aquest capítol. En les ratlles successives, en dir *suspensió líquida* ens referirem únicament, a les dispersions sòlides en medi líquid.

Dins el conjunt de les suspensions líquides cal distingir dos grups: les *suspensions pròpiament dites*, que són barreges en les quals el col·loide dispersat no té cap afinitat amb el medi de dispersió—són els *col·loides liòfobs o hidròfobs*—, i les anomenades *solucions col·loïdals* que comprenen aquelles dispersions en què la fase dispersada—*col·loides hidròfils* o

* Vegi's CIENCIA, vol. II, pàg. 233 i 378.

¹⁹ CIENCIA, vol. II, pàg. 235.

liòfils—reacciona químicament amb el medi de dispersió, en el qual s'infla i solvatitza. Podríem dir, en termes generals, que les matèries colloidals orgàniques pertanyen al segon grup i els metalls colloidals al primer. Entre aquests darrers s'enclouen, també, tota aquella sèrie de substàncies en què les accions entre les dues fases del sistema són tan febles, que les propietats de les suspensions veritables sols són alterades en petita proporció: són els anomenats *colloides minerals*. Entre aquestes dues categories no existeix, però, una distinció absoluta; es tracta, més aviat, d'una sèrie gairebé contínua de substàncies sense punt de transició ben marcat, als extrems de la qual hi han les que caracteritzen cada grup; així tenim, a un cap, la gelatina que forma geles i suspensions colloidals amb l'aigua, i a l'altre les suspensions dels metalls; a part de què també és possible que un mateix cos forneixi solucions o suspensions segons el líquid amb què es posa en contacte.

La dispersió del col·loide en el líquid pren, segons la classificació de GRAHAM, el nom de *peptonització*. Sobre les causes que la motiven insistirem oportunament.

* * *

Per establir una classificació general que contribueixi a la millor comprensió de la diferenciació entre les suspensions i les solucions colloidals, en medi de dispersió líquid, recordarem els tres casos que poden presentar-se en posar en contacte un sòlid i un líquid:

1) El volum del sòlid disminueix progressivament fins a desaparèixer. S'ha dispersat molecularment o dissolt. És una *solució ordinària o solució veritable*.

2) Entre sòlid i líquid no es manifesta cap acció mútua. És a dir, el sòlid és insoluble. Si per un procediment apropiat—elèctric, mecànic o químic—aquest sòlid és portat a un grau de subdivisió prou avançada, es dispersarà en el líquid formant una *suspensió veritable*. Si el cos dispersat és a l'estat col·loidal, tindrem una *suspensió col·loidal pròpiament dita*.

3) O bé el sòlid absorbeix líquid i augmenta de volum i en condicions apropiades es dispersa a l'estat de grànuls tenuíssims en el líquid. Tenim una *solució col·loidal o falsa solució*.

En aquest capítol tractarem de les propietats generals de les substàncies compreses en la segona divisió, i en el següent passarem revista a les modificacions que experimenten aquests caràcters generals quan es porta l'experimentació sobre solucions colloidals.

* * *

Un caràcter general de les suspensions és llur baixa estabilitat, car basta, generalment, l'addició de diversos reactius a petites dosis perquè es

produceixi la coagulació o floculació. En aquest aspecte, les suspensions són molt menys estables que les solucions, car en aquelles la sola acció de la gravitació fa sedimentar el cos dispersat. En canvi, en les solucions, degut a l'acció mútua entre les dues fases, es fa més difícil alterar l'equilibri existent, la qual cosa sols pot aconseguir-se per procediments apropiats que veurem oportunament. Aquesta major estabilitat s'explica pel fet que les solucions col·loïdals vénen a constituir un escaló intermig entre les solucions ordinàries i les suspensions pròpiament dites. Aquest estat intermig és explicat per la despolimerització que experimenta el col·loide degut a la peptonització, la qual desagrega la molècula col·loïdal fortament polimeritzada. Com més finament siguin fragmentats els grànuls, més disminuirà la complexitat de la molècula inicial, fins arribar un moment en què la tendència de les partícules a quedar reduïdes a molècules simples, acostarà la primitiva solució col·loïdal, cada vegada més, a una solució ordinària. La dispersió dels òxids alcalino-terris, algunes matèries colorants, etc., proporcionen exemples d'això que diem.

PROPIETATS ÒPTIQUES. L'EFECTE TYNDALL I L'ULTRAMICROSCOPI

En l'estudi dels sistemes dispersats heterogenis, l'examen microscòpic i llurs propietats òptiques prenen una importància remarcable.

L'ultramicroscopi

L'ús del microscopi ordinari, sigui el què sigui el seu augment, és, sovint, insuficient per mostrar els grànuls de les suspensions o de les solucions col·loïdals. Perquè dos punts del camp es presentin separats a l'ob-

servació, cal que llur separació s sigui almenys igual o major que $\frac{\lambda}{3}$, en

què λ és la longitud d'onda de la llum. Aquesta valor equival a $0,2 \mu$.²⁰ Pràcticament, cal que aquesta distància sigui, al menys, de $0,4 \mu$. Si les partícules estan més acostades que aquesta distància mínima, la visió serà defectuosa, àdhuc per a aquells grànuls de tamany superior al que corres-

²⁰ μ , = micró = $\frac{1}{1000}$ de mm; $m\mu$, = $\frac{1}{1000}$ de μ .

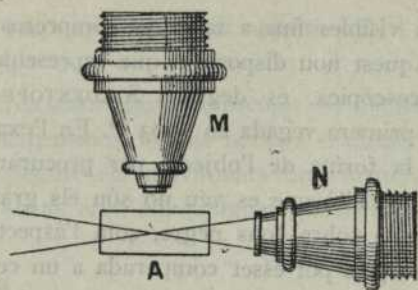


Fig. 14

Disposició esquemàtica del dispositiu d'ultramicroscòpia de SIEN-DENTOPF i ZSIGMONDY. L'objectiu *N* concentra el raig lluminós a *A* on es troba l'objecte a examinar. El microscopi *M* serà enfocat al punt de convergència dels raigs

pon al límit de visibilitat. Per altra banda, STONEY²¹ assenyala la mateixa valor 0.2μ per al límit de visibilitat del microscopi.

Es comprèn, doncs, que essent els grànuls col·loïdals més corrents compresos entre 50 i 100 $m\mu$ (mil·limicrons) seran del tot invisibles per al microscopi ordinari. L'ur observació solament és possible valent-se de l'ultramicroscopi que consisteix en un dispositiu d'illuminació lateral amb el qual

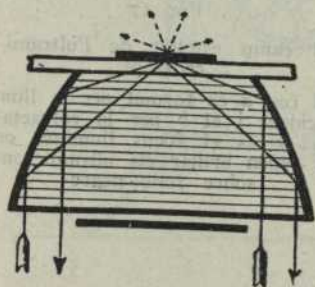


Fig. 15

El condensador paraboloidé és format per una peça de vidre que té la forma d'un paraboloidé de revolució tallat per dos plans horitzontals. Els raigs entren paral·lels per la cara inferior limitada per un diafragma i són reflectits de forma que coincideixen en un punt de sobre el porta objectes

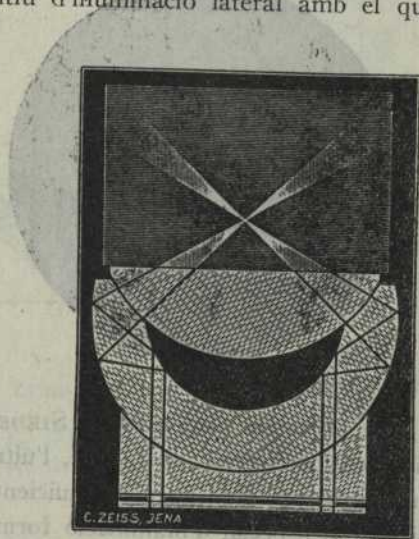


Fig. 16

El condensador cardioide proporciona una forta intensitat lluminosa gràcies a la doble reflexió sobre les cares del condensador especialment calculades

²¹ J. STONEY. *Journ. Micr. Soc.*, pàg. 564, 1903.
George Johnstone STONEY, 1926-1911. Físic i matemàtic irlandès. Fou ajudant de l'Observatori de Parsonstown i Prof. de Filosofia Natural a la Royal University d'Irlanda.

les partícules dispersades esdevenen visibles fins a tamany compresos entre 6 a 250 milionèsimes de mm. Aquest nou dispositiu, que representa un important avenç en la tècnica microscòpica, és degut a SIEDENTOPF ²² i ZSIGMONDY que el descrigueren per primera vegada en 1903 ²³. En l'examen ultramicroscòpic es prescindeix de la forma de l'objecte per procurar solament la seva visibilitat, és a dir, que allò que es veu no són els grànuls, sinó els raigs difractats per aquests sobre fons negre, sota l'aspecte de punts brillants. La visió ultramicroscòpica pot ésser comparada a un cel estelat. Com més obscur és el fons del cel, més esclat tenen els estels, dels quals no es distingeixen, però, ni les dimensions ni la forma. La fig. 17 mostra la visió del camp de l'ultramicroscopi. El con superior *a* és format per la llum incident i l'inferior *b* per la refractada. La intersecció dels vèrtexs d'aquests dos cons correspon a la imatge del focus lluminós.

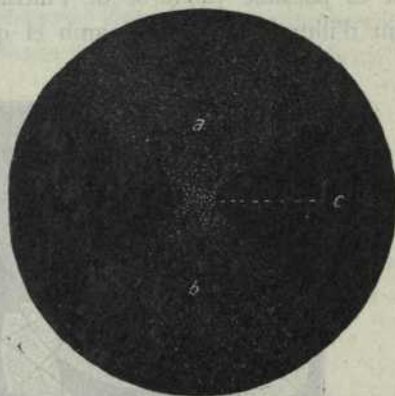


Fig. 17

El camp estelat de l'ultramicroscopi

El con *a* és format per la llum incident i el *b* per la refractada; *c* és el focus lluminós on es veuen brillar els ultramicroscòpics sobre fons negre

La primitiva disposició de SIEDENTOPF i ZSIGMONDY ha estat successivament perfeccionada i, avui, l'ultramicroscopi més corrent consisteix en un microscopi d'un augment suficient que porta a sota del portaobjectes un dispositiu especial d'illuminació format per un condensador dels dits d'illuminació anular. La casa Zeiss fabrica dos tipus: els *cardioides* i els *paraboloïdes* que il·lustren les figs. 15 i 16. La fig. 18 mostra el conjunt de l'ultramicroscopi amb collimador de SIEDENTOPF i ZSIGMONDY. Aquest darrer autor ha proposat, també, l'ultramicroscopi d'immersió, en el qual s'utilitza igualment la il·luminació lateral; per a la il·luminació i l'observació s'u-

²² Heinrich Friedrich Wilhem SIEDENTOPF. 1872. Físic alemany contemporani. Prof. de Microscòpia a la Universitat de Jena i Director de la Secció de Microscòpia de la casa Zeiss.

²³ SIEDENTOPF i ZSIGMONDY, *Drude Ann.*, 10, 1903.

sen, respectivament, dos objectius B_1 i B_2 , de gran obertura, polits lateralment.

L'examen ultramicroscòpic ha facilitat extraordinàriament l'estudi de les suspensions, car ha permès el càlcul de les dimensions dels grànuls, així com seguir els moviments brownians, la sedimentació i altres fenòmens que abans eren completament invisibles.

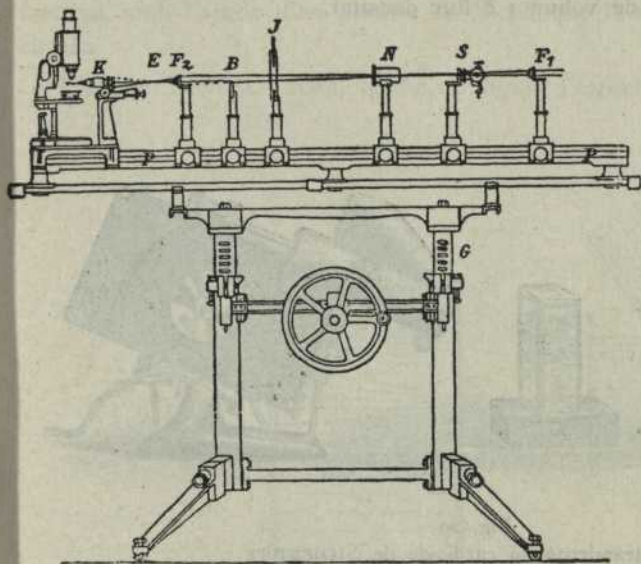


Fig. 18

L'ultramicroscopi amb col·limador de R. ZSIGMONDY

F_1 , objectiu que concentra el feix lluminós; S , col·limador; N , prisma de Nicol; J i B , diafragmes; F_2 , objectiu que dóna una imatge real del col·limador en el pla de projecció E del condensador K

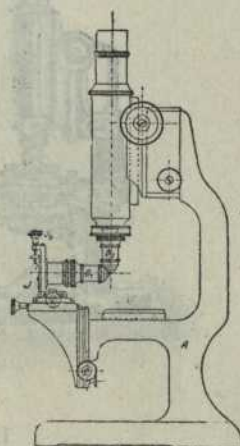


Fig. 19

L'ultramicroscopi d'immersió

Per a la determinació dels diàmetres dels grànuls—tasca molt delicada i en la qual no s'obtenen encara resultats concordants—hi han quatre camins a seguir:

1) El *mètode del desnombrament*, que consisteix a determinar per un procediment qualsevol la quantitat de matèria en suspensió i comptar, després, els grànuls continguts en un volum conegut que sigui prou petit per cabre en el camp del microscopi. Coneixent la densitat del cos dispersat, hom dedueix el diàmetre dels grànuls. Aquest mètode, que és el més senzill, és, per altra banda el menys exacte.

- 2) Per comparació de l'esclat observat a l'ultramicroscopi.
 3) Observant la distància mitja entre els grànuls continguts en la solució. S'aplica la següent fórmula:

$$d = l \sqrt{\frac{3 A}{4 \pi \delta}}$$

en la qual d és el diàmetre; l la distància esmentada, A el pes total de les partícules en la unitat de volum i δ llur densitat.

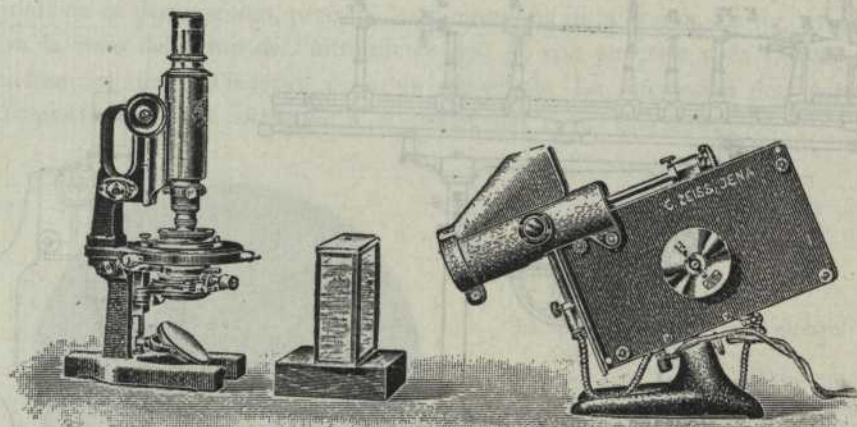


Fig. 20
L'Ultramicroscopi cardioide de SIEDENTOFF

L'efecte Tyndall

Una propietat òptica important que presenten les suspensions és l'efecte TYNDALL²⁴. A aquest fenomen és deguda l'aparença tèrbola que ofereixen les suspensions i que ajuda a distingir-les, en molts casos a cop d'ull, de les solucions veritables. Vegem, ara, en què consisteix aquest anomenat efecte TYNDALL: Si un petit feix paral·lel de raigs lluminosos (fig. 21), limitat per un diafragma E , és enviat a través d'un vas de cares paral·leles C que sigui buit o que contingui un líquid pur o dissolució homogènia, s'observarà sobre la cara del vas, oposada a la d'entrada dels raigs, la formació d'una taca lluminosa de la mateixa forma i de les mateixes dimensions del diafragma E ; al contrari, si omplim el vas C amb un líquid tèrbol, o amb una suspensió, els raigs que primer travessaven paral·lels el líquid pur ho fa-

²⁴ JOHN TYNDALL. 1820-1893. Físic anglès, prof. de la *Royal Institution* de Londres. Notable, entre altres, pels seus experiments sobre la conductibilitat del so.

ran ara en forma divergent i donaran sobre la cara oposada una taca lluminosa de diàmetre més gran que el del difragma; és a dir, el feix lluminós de cilíndric ha passat a cònic. Mirant el líquid per transparència, es podrà veure el pas dels raigs, de la mateixa manera que veiem el dels raigs lluminosos en l'aire carregat de pols.

Si valent-nos del dispositiu de la fig. 22 examinem la llum reflectida pels corpuscles en suspensió, en una direcció normal a la del feix incident, constatarem, amb l'ajuda d'un prisma de Nicol, que l'esmentada llum és polaritzada.

L'efecte TYNDALL dóna, també, al líquid l'aspecte fluorescent que pre-

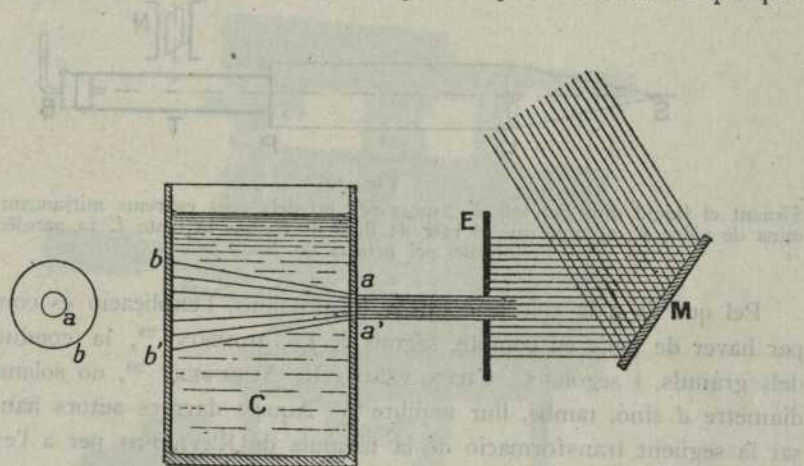


Fig. 21

senten les suspensions. Aquestes, examinades per transparència, mostren clarament que l'enterboliment no és real, sinó que el color de la llum és diferent del que ofereixen examinades per reflexió sobre la superfície. Lord RAYLEIGH²⁵ arribà a la conseqüència que quan un feix de llum blanca passa a través d'un medi ple de corpuscles de molt petites dimensions, els raigs que millor el travessen són els de major longitud d'onda; com més feble sigui la longitud d'onda de la llum que passa a través d'un medi, més gran serà la quantitat de llum dispersada. Per consegüent, el color dels raigs que travessen aquest medi tira vers el vermell, mentre

²⁵ W. STRUTT, *Phil. Mag.*, 41, pàg. 107, 1871.

John Wilhem STRUTT, Baró de RAYLEIGH. 1842-1919. Físic i químic anglès, Professor de Física Experimental a la Universitat de Cambridge i de Filosofia Natural a la *Royal Institution*. Descobrí l'Argon, ço que li valgué el premi Nobel en 1904.

que els raigs que es veuen per reflexió tiren vers el violeta ²⁶. El color blau del cel és així explicat per la difracció de la llum causada per les molècules mateixes o per corpuscles molt petits en suspensió.

Les demostracions experimentals que han estat fetes de la teoria de RAYLEIGH, entre les que cal esmentar les de BAUER i MOULIN ²⁷ al Mont-blanc, les de BRILLOUIN al Mont Rose i forces altres, posen de manifest que quan es tracta de suspensions molt fines la teoria de RAYLEIGH s'acorda del tot amb els resultats.

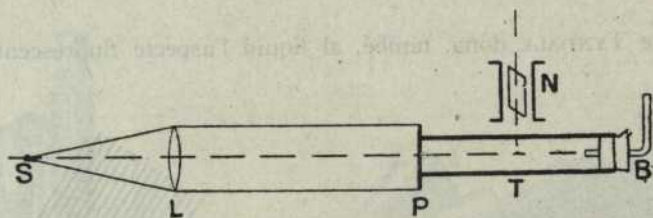


Fig. 22

Situant el líquid dins del tub T, tancat per un dels seus extrems mitjançant una lamina de vidre P, es nota que el raig de llum de S, que la lent L fa paral·lel, és polaritzat pel prisma de Nicol N

Pel què fa a la coloració de les suspensions, l'explicació és complicada per haver de tenir en compte, segons J. J. THOMSON ²⁸, la conductibilitat dels grànuls, i segons C. CHÉNEVEAU i R. AUDUBERT ²⁹, no solament llur diàmetre d sinó, també, llur nombre N . Aquest darrers autors han proposat la següent transformació de la fórmula de RAYLEIGH per a l'evaluació de l'absorció de la llum:

$$I - \frac{I}{I_0} = 1 - e^{-\frac{Knd}{\lambda^n}}$$

en la qual I_0 representa la intensitat de la llum incident; I , la de la llum tramesa. K , un coeficient que depèn de les propietats òptiques dels grànuls i del medi de suspensió, λ la longitud d'onda de la llum i n un exponent

²⁶ Les longituds d'onda λ , expressades en Å (Angstrom) per als diversos colors de l'espectre visible són:

Roig extrem	7200
Roig	6500
Groc del sodi	5890
Verd	5000
Blau	4500
Morat	4000

²⁷ BAUER i MOULIN. - *C. R. de l'Acad. des Sciences*, París, 1910, pàg. 1658.

²⁸ J. - J. THOMSON, *Recent Researches on Electricity*, etc., 1894.

J. - J. THOMSON. *Físic anglès contemporani*, professor de Física Experimental a la Universitat de Cambridge

²⁹ C. CHÉNEVEAU i R. AUDUBERT. *Annales de Physique*, 13, pàg. 134, 1920; *C. R. de l'Acad. des Sci.*, París, pàg. 553 i 684, 1919.

que la teoria de RAYLEIGH admetia igual a 4. Aquesta valor, vàlida per a partícules extremadament petites—que és quan la fórmula de RAYLEIGH és aplicable—pren, segons es desprèn de l'experiència, totes les valors compreses entre $+4$ i -1 per a partícules més grosses.

Els estudis fets fins avui per relligar el color de les suspensions amb la naturalesa dels grànuls, semblen demostrar que altrament d'aquesta naturalesa cal tenir en compte llurs dimensions, forma, concentració i conductibilitat. Quan es tracta de suspensions en què els grànuls dispersats són mal conductors, de dimensions ultramicroscòpiques i de feble concentració, com és el cas de la majoria de solucions colloidals, les conclusions de

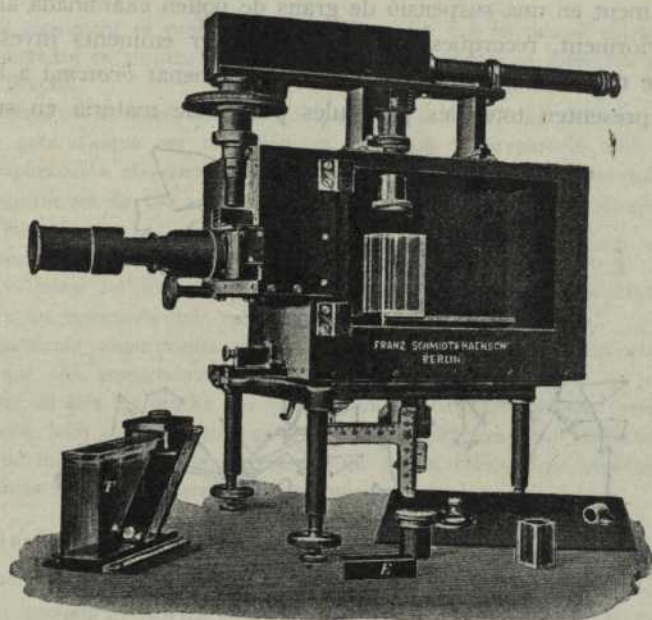


Fig. 23

El Tyndallmetre de MECKLENBURG-VALENTINER. Aquest és un dispositiu pràctic en què l'efecte Tyndall és mesurat fotomètricament

Lord RAYLEIGH s'apliquen a molts casos i les suspensions han d'ésser vermelles per transparència i blavoses per reflexió.

En canvi, les suspensions de metalls, formades per grànuls bons conductors, s'aparten del tot a aquesta regla i MÜLLER³⁰ arribà a la conclusió que llur color no és degut únicament a la difusió de la llum, sinó que posseeixen també color propi. Aquesta excepció és molt manifesta en les suspensions d'or i argent. Les d'or són vermelles, morades o blaves

³⁰ MÜLLER. *Ann. der Physik*, 23, 1907.

segons el tamany dels grànuls, corresponent al blau el tamany major. Les suspensions de plata són de to roig bru per transparència i groc verdoses per reflexió. Per als altres metalls pot assenyalar-se, com a regla general, que la coloració va del marró al negre per transparència i del gris al negre per reflexió.

EL MOVIMENT BROWNIÀ

L'any 1827 el botànic anglès Robert BROWN³¹ notà, per primera vegada, la presència de partícules visibles que es movien en totes direccions i desordenadament en una suspensió de grans de pòllen examinada al microscopi. Posteriorment, recerques portades a cap per eminents investigadors, han posat de manifest que aquest moviment, anomenat *brownià* a honor de BROWN, el presenten totes les partícules petites de matèria en suspensió.

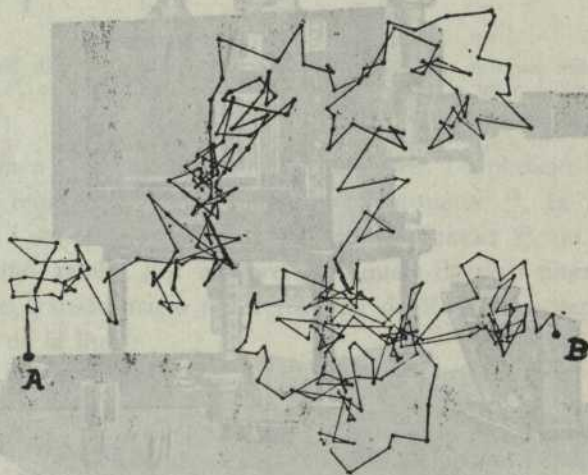


Fig. 24

Projecció de la trajectòria d'un granul de màstic, els punts de la qual marquen les posicions de 30 en 30 segons. Cada segment rectilini mesurat en intervals molt més curts, donaria un contorn igualment irregular

Els primers investigadors creien que era degut a moviments de convecció en el líquid; però, posteriorment, es demostrà la impossibilitat d'aquesta explicació i s'acceptà que l'agitació browniana és gairebé independent de la naturalesa de les partícules suspeses; que és tant més ràpida com més petites són les partícules i que mentre les condicions del medi de dispersió no siguin modificades, és seguida i inalterable, àdhuc a través dels

³¹ Robert BROWN. 1773-1858. Cèlebre botànic anglès a qui es deuen importants treballs en aquesta ciència.

temps més llargs. El moviment brownià ha estat trobat en líquids continguts en petites cavitats de roques diverses, en les quals devien haver estat tancats durant molts segles.

WIENER suggerí per primera vegada, i avui s'admet, que el moviment brownià és produït per la col·lisió entre les molècules del líquid de dispersió, que es mouen a velocitats enormes, i les partícules suspeses, les quals, d'aquesta guisa, són llençades d'una banda a l'altra en totes direccions.

GOUY ³², un dels que més ha estudiat el fenomen del punt d'albir físic, ja en donava, en 1888, la següent descripció que transcrivim:

"Aquest moviment es produeix totes les vegades que partícules sòlides, orgàniques o no, es mantenen en suspensió en un líquid, sense dipositar-se sobre les parets o agregar-se en flocons.

Hom l'observa fàcilment amb la goma-guta o la tinta xina dil·luïda en aigua. Recoberta la gota d'aigua per una plaqueta, es tanca la preparació amb parafina, per evitar l'evaporació i els corrents líquids que en resultarien. L'observació pot fer-se amb un objectiu sec de 500 augments; però per a un estudi detallat és preferit un bon objectiu d'immersió.

En aquestes condicions, si les partícules són nombroses, hom veu que tot és moviment dins el camp del microscopi; és una mena de formigueig o de trepidació general que ofereix un espectacle dels més frapants...

Cada partícula experimenta una sèrie de desplaçaments bastant difícils de descriure perquè són essencialment irregulars. Aquests desplaçaments es produeixen indiferentment en tots els sentits i si la partícula presenta per la seva forma algun punt de referència, hom constata que giravolta sobre ella mateixa irregularment... Tot passa, en un mot, com si estés sotmesa a un seguit d'impulsions absolutament fortuïtes, orientades en tots els sentits indiferentment."

EINSTEIN ³³ ha donat una teoria sobre la causa dels moviments brownians, que ofereix una interpretació d'acord amb l'experiència. La fig. 24 mostra la projecció horitzontal del camí recorregut per una partícula col·loïdal que de la posició *A* ha passat a la *B*, descrivint un seguit de zig-zags en un temps *t*. El desplaçament d'*A* a *B* en línia dreta és anomenat el desplaçament horitzontal Θ_x de la partícula *X* en la direcció *x*, i ve donat per la següent fórmula:

$$\Theta_x^2 = \frac{RT}{N} \frac{t}{3\pi\eta r}$$

³² GOUY, *Journ. de Phys.*, pàg. 561, 1881. - *C. R. de l'Acad. des Sci.*, París, pàgina 102, 1889.

³³ EINSTEIN, *Ann. der Phys.*, pàg. 549, 1905, pàg. 371, 1906.

Albert EINSTEIN. Físic matemàtic alemany contemporani. De 1914 ençà és professor a la Universitat de Berlín. Abans ho fou a la de Zurich. Poc després de la guerra donà una sèrie de Conferències a Barcelona, al Saló d'Actes del Palau de la Generalitat.

en què R és la constant dels gasos perfectes relativa a una molècula-gram, T la temperatura absoluta, N el nombre d'Avogadro o nombre de molècules contingut en una molècula-gram, r el radi de la partícula suposada esfèrica i η el coeficient de viscositat.

En el càlcul d'aquesta relació, EINSTEIN ha suposat que el moviment de les partícules sotmeses a una força constant f es produeix seguint la llei de STOKES ³⁴.

$$u = \frac{f}{6\pi r \eta}$$

en la qual u és la velocitat de la partícula.

La teoria d'EINSTEIN, que porta al mateix resultat que l'anàlisi suggerit que SMOLUCHOWSKY ³⁵ en féu valent-se d'altres raonaments, ha estat confirmada experimentalment per J. PERRIN ³⁶ en una sèrie brillant d'experiències i per THE SVEDBERG ³⁷. Partint d'aquesta teoria, el Prof. NOR-

LUND ³⁸ ha pogut assenyalar per al nombre N una valor de $6 \times 10^{23} \pm 5$ per cent.

La concordància aproximada de valors per al nombre N a què s'ha arribat experimentalment per diversos camins, constitueix una de les proves fortes de l'existència real de la molècula i una confirmació de les bases sobre les quals reposen les ciències físico-químiques actuals.

L'agitació browniana no és una propietat exclusiva dels col·loides; es troba en tots els fluids i és tant més activa com aquests són menys viscosos.

SEDIMENTACIÓ DE LES SUSPENSIONS

És un fet evident que a les altes muntanyes l'aire és més enrarit que al nivell del mar. Aquest fenomen natural el presenta, aixímateix, una columna gasosa en què les capes inferiors són més comprimides que les superiors. PERRIN tingué la idea d'aplicar la llei que regeix aquest equilibri de l'atmosfera a les suspensions. Per això admeté que les partícules col·loïdals posseeixen la mateixa energia cinètica que les molècules i tingué en compte

³⁴ Georges Gabriel STOKES. 1819-1903. Físic i matemàtic irlandès. Professor de Matemàtiques a Cambridge i President de la Royal Society. Se li deuen recerques molt importants a la hidrodinàmica i a l'òptica.

³⁵ SMOLUCHOWSKY, *Ann. der Phys.*, pàg. 756, 1906.

³⁶ J. PERRIN, "Les Atomes", Ed. Alcan, París, 1914.

³⁷ The SVEDBERG. "Existenz der moleküle", Leipzig, 1912.

Theodor SVEDBERG. Professor de Química física a la Universitat d'Upsala.

³⁸ Prof. NORDLUND, de la Universitat d'Upsala, col·laborador de The. SVEDBERG.

el fet que es troben suspeses en un líquid. Així, si una suspensió és conservada en repòs a una temperatura constant, es notará que les partícules es distribueixen de manera tal que mostren una clara tendència a unir-se sobre el fons del vas. La llei donada per PERRIN³⁰ per a aquesta sedimentació, estableix que *en una suspensió en equilibri, la concentració dels grànuls creix en progressió geomètrica quan l'alçada decreix en progressió aritmètica.*

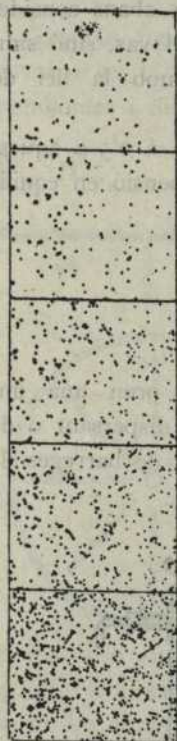


Fig. 25

Aquesta figura mostra el repartiment dels grànuls de màstic a 5 nivells diferents equidistants, segons les notables experiències de PERRIN

En tots cinc casos el nombre trobat experimentalment ha coincidit amb molta aproximació amb el calculat teòricament

Partint de la llei de STOKES esmentada abans, el càlcul porta a la següent valor per a la velocitat de caiguda en la sedimentació:

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2 (d_g - d_m)}{\eta} g$$

on r és el radi de les partícules, η la viscositat del medi, d_g i d_m les densitats dels grànuls i del medi respectivament, i g l'acceleració de la gravetat.

Aquesta fórmula posa de manifest que la velocitat és directament pro-

³⁰ J. PERRIN, "Les Atomes", Ed. Alcan, París, 1914.

porcional al volum dels grànuls i inversament proporcional a la viscositat del medi. Aquests factors són els únics que compten quan es tracta de solucions, els grànuls de les quals són prou grossos per no posseir moviment brownià; però quan les partícules són més petites, el problema és molt diferent, car al fregament i a la gravitació cal afegir l'efecte produït per l'agitació browniana, la qual, en ajudar la difusió dels grànuls en la massa líquida, actua en sentit invers a la gravetat.

Això té per conseqüència que no hi hagi, com en el cas abans considerat, un descens progressiu de les molècules vers el fons del vas, sinó simplement una concentració que varia amb l'alçada d'acord amb la llei de PERRIN.

L'experiència ha demostrat que per a grànuls de $0'15 \mu$ a $0'5 \mu$ aquesta llei es verificava i la fig. 25 mostra l'aspecte d'una suspensió en equilibri després d'un llarg repòs.

LA DIALISI I LA ULTRAFILTRACIÓ

Com és natural, en la pràctica de la química col·loidal pren una importància remarcable la separació dels col·loides del líquid dispersant o de les impureses que puguin acompanyar-los, i, quan es tracta de barreges de diversos col·loides, àdhuc la separació d'aquests entre ells.

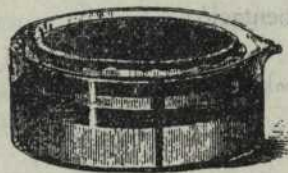


Fig. 26
Dialitzador de GRAHAM

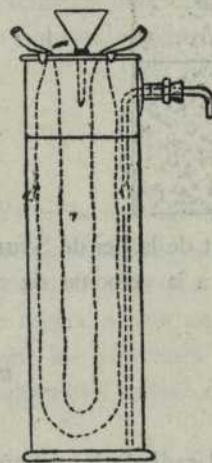


Fig. 27
Dialitzador de KUHNE

La filtració no ens podrà servir en aquests casos, car els porcs dels papers de filtre corrent són de tamany superior als dels grànuls de les sus-

pensions i, per tant, aquests els travessen ⁴⁰. Per altra banda, quan es tracta de col·loides hidròfils, que són més o menys viscosos, els grànuls obturen els pors del filtre per seqüència d'una mena d'adsorció. Un filtre obstruït d'aquesta guisa, no més deixa passar aquelles substàncies capaces de travessar-lo per difusió.

Quan es tracta, doncs, de separar en una suspensió els productes dissolts dels que estan en suspensió, cal recórrer a la diàlisi o a la ultrafiltració.

GRAHAM fou el primer a construir un dialitzador, mitjançant el qual, basant-se en la propietat de certes membranes de deixar-se travessar pels cristal·loides i de retenir els col·loides, efectuà les primeres separacions en-

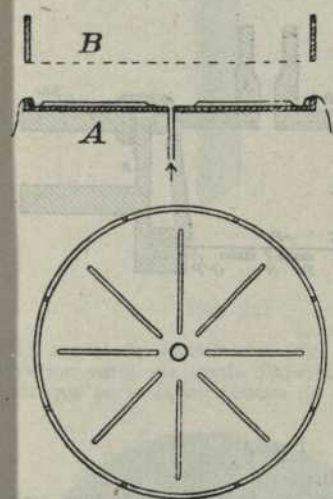


Fig. 28
Dialitzador de ZSIGMONDY i HEYER
A, plat d'ebonita;
B, arandela d'ebonita.

tre aquestes dues categories de substàncies. El dialitzador de GRAHAM (fig. 26) és format per una arandela d'ebonita, tancada hermèticament per una de les seves cares amb una membrana de paper pergami. El recipient així format, col·locat en un vas amb aigua destil·lada, conté la dispersió que es vol dialitzar; les substàncies dissoltes travessen la membrana i el col·loide es concentra a l'altra banda.

El dialitzador de KUHNE (fig. 27) és format per un vas de vidre dins del qual es col·loca la membrana que té la forma de tub que assenyala la figura. Mitjançant l'embut i el tub sobreeixidor s'obté un corrent d'aigua.

El dialitzador de ZSIGMONDY i HEYER (fig. 28) està constituït per un plat d'ebonita foradat pel centre que porta un nervi tot el volt d'uns 4 mm. Por-

⁴⁰ BECHHOLD ha determinat el diàmetre dels pors dels papers de filtrar i ha obtingut per al paper filtre corrent 3'3 μ i per al tipus núm. 602 de Schleiger & Schüll 0'89 a 1 μ .

ta, demés, una sèrie de varetes disposades en el sentit dels radis, que arriben a 1 cm. de la vora, l'objecte de les quals és facilitar el pas de l'aigua. Sobre la vora s'ajusta una arandela, també d'ebonita del mateix gruix (4 o 5 mm) i d'uns 4 cm d'alt que subjecta la membrana sobre el plat inferior.

En la pràctica de la diàlisi s'usen membranes de pergami, de bufeta de peix, col·loidió, etc.

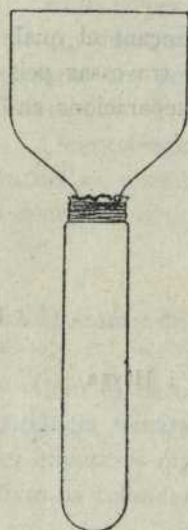


Fig. 29

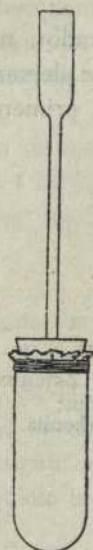


Fig. 30

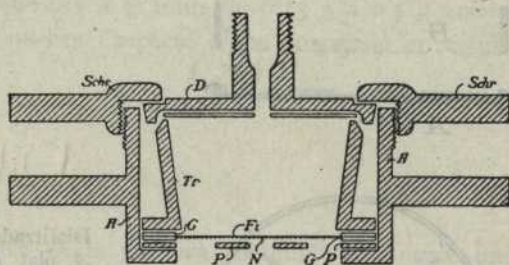


Fig. 31

Diversos sistemes d'Ultrafiltres

Les figures 29 i 30 mostren els dispositius més senzills de realitzar, treballant amb didals, que poden ésser de col·loidió o bé càpsules de Soxhlet impregnades d'aquesta matèria. La fig. 31 és l'aparell de ВЕСННОLD (H, recipient cilíndric que porta una placa perforada P i l'embut Tr; Fi, filtre i N, tela metàl·lica subjectats per les arandeles de cautxú G; D és la tapa que es fixa per la pega, Schz). Els col·loides hi són filtrats amb petites diferències de pressió

La diàlisi té, sovint, l'inconvenient d'ésser excessivament lenta, apart de què el pas invers de l'aigua a través de la membrana dilueix molt el col·loide. D'ací la seva substitució per la ultrafiltració, procediment en el qual el sistema és dialitzat a través de filtres apropiats, facilitat-se l'operació per la pressió que s'exerceix sobre la superfície del líquid.

En la ultrafiltració cal, com a operació prèvia, preparar els ultrafiltres. Aquests són confeccionats normalment en forma de didal o en làmina. La matèria emprada és el col·loidió. Es fan bons filtres d'aquesta matèria omplint un tub d'assaig de tamany suficient amb col·loidió dissolt en èter, i buidant-lo tot seguit. Sobre les parets queda una capa prima, que es deixa

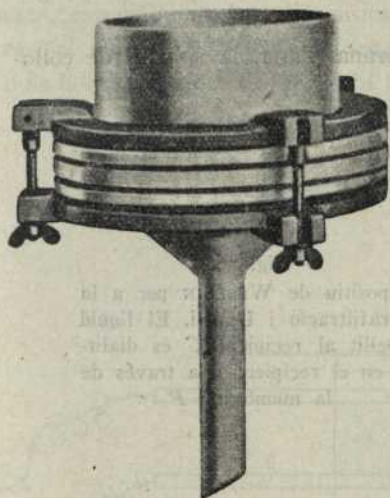


Fig. 32



Fig. 33

Diversos sistemes d'Ultrafiltres

El model de ZSIGMONDY (fig. 32) és constituït per un embut inferior i un aro superior entre els quals s'ajusta, mitjançant superfícies esmerilades, la placa perforada que porta la membrana de col·loidi. La fig. 33 mostra el conjunt per a la ultrafiltració a alta pressió

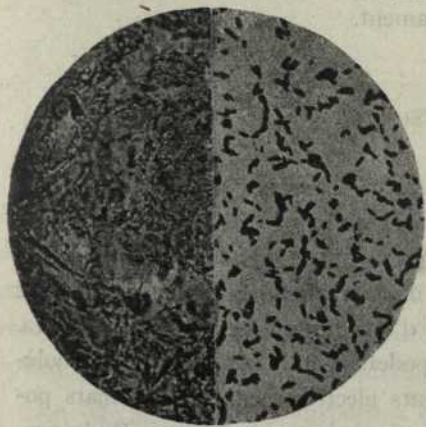


Fig. 34

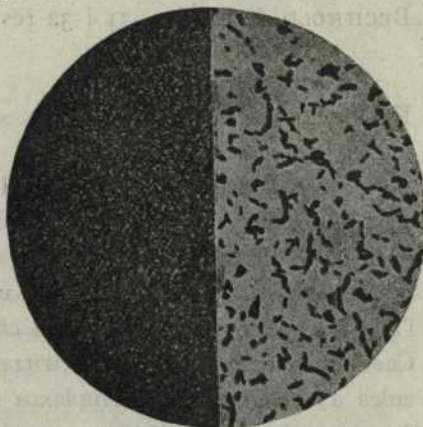


Fig. 35

Comparació del poder destriador d'una membrana filtrant i d'una placa filtrant de BERKEFELD. Ambdues mostren a l'esquerra llur estructura vista al microscopi i a la dreta bacteries del tifus. La fig. 34 (filtre BERKEFELD) deixa veure els pors més grans que les bacteries, de manera que aquestes el travessaran. En canvi en la fig. 35 (filtre de col·loidi) és el cas invers i gràcies al tamany reduïssim dels pors, les bacteries seran retinudes pel filtre

evaporar, i es procura el seu repartiment homogeni fent girar el tub sobre ell mateix en posició horitzontal. L'operació es repeteix fins a tenir un didal de gruix suficient, i, un cop evaporat l'èter, es renta el filtre obtingut amb aigua, amb la qual cosa es desprèn.

Si en lloc d'un didal es vol una membrana plana, la solució de collo-

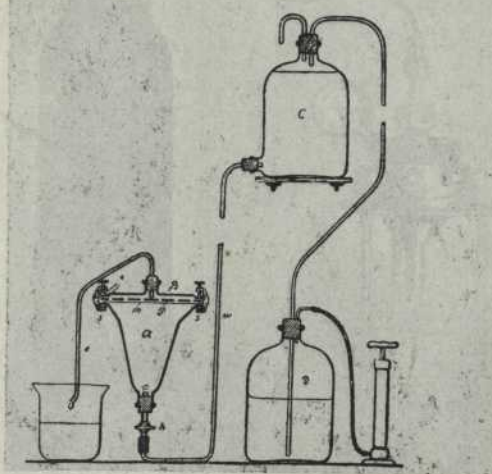


Fig. 36

Dispositiu de WEGELIN per a la Ultrafiltració i Diàlisi. El líquid impellit al recipient C és dialitzat en el recipient a a través de la membrana P

dió s'extén sobre una placa de cristall i les altres operacions són semblants.

En la pràctica de la ultrafiltració amb els didals, aquests són muntats tal com mostren les figs. 29 i 30. Existeixen, però, altres disposicions més pràctiques entre les que podem esmentar els dispositius de ZSIGMONDY i BECHHOLD de les figs. 31 i 32 respectivament.

PROPIETATS ELECTRIQUES DE LES SUSPENSIONS

Segons la teoria del ions, quan una sal, el ClK, per exemple, es dissol en aigua, una part de les seves molècules es divideix o dissocia de tal manera que l'electron de valència ⁴¹ del potassi queda fixat a l'àtom de clor que esdevé, així, carregat d'una unitat d'electricitat negativa, mentre que l'àtom de potassi resta amb una càrrega d'una unitat d'electricitat positiva. Cada un d'aquests àtoms, electritzats s'apodera d'un cert nombre de molècules d'aigua i els dos complexos carregats elèctricament així formats poden moure's independentment un de l'altre i són anomenats *ions*. És la presència d'aquests ions que dona a la solució la propietat de conduir l'electricitat, i tota substància capaç de ionitzar-se d'aquesta manera és anomena-

⁴¹ Vegi's CIENCIA: "La noció d'isotopia", P. Ignasi PUIG, S. J. Vol. II, pàgina 89.

da un *electròlit*. Els ions positius són *cations*, pel fet d'agrupar-se vers el *càtode*, i els negatius *anions*, per tal com es dirigeixen vers l'*ànode*.

Les dispersions de gairebé tots els col·loides ofereixen el mateix fenomen, especialment les suspensions veritables. L'electròlisi pren, en aquest cas, el nom d'*electroferesi* i segons la direcció del desplaçament dels grànuls hom distingeix l'*anoforesi* i la *catoforesi*.

En efecte, observant a l'ultramicroscopi una suspensió col·loidal sota la

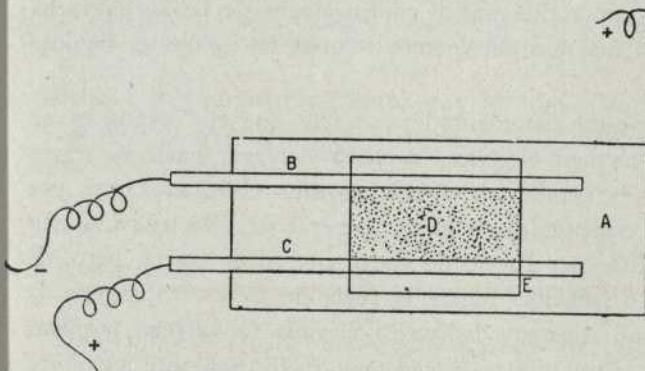


Fig. 37

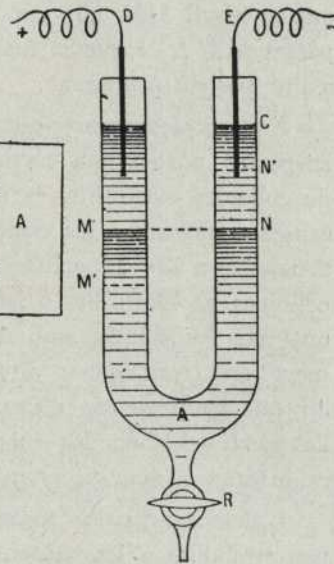


Fig. 38

influència del corrent elèctric, notarem que els grànuls, altrament del moviment brownià que no té direcció privilegiada, manifesten un moviment continuat vers l'un o l'altre dels elèctrodes segons sigui el sentit del corrent i el signe de la càrrega superficial. La direcció del transport és afectada, sovint, per la naturalesa de l'electròlit present.

La fig. 37 mostra el dispositiu experimental degut a COTTON i MOUTON. Sobre una làmina de microscopi *A* es fixen dues bandes primes paral·leles de platí *B* i *C*; entre elles, a *D*, es posen algunes gotes de la suspensió que es vol observar, les quals són recobertes amb una làmina de vidre *E*. Tot plegat és situat sobre la platina del microscopi, aclarit direc-

tament o lateralment segons sigui el tamany dels grànuls; establint el corrent es constata la migració de les partícules d'un elèctrode a l'altre ⁴².

L'observació del desplaçament dels grànuls pel corrent pot fer-se, també, sense el concurs del microscopi emprant el dispositiu de la fig. 38. Es compona d'un tub de vidre *A* en forma d'*U* que s'omple amb una suspensió col·loidal fins a un nivell *MN*; per sobre d'aquest nivell i en cada branca, es tira lentament una petita quantitat d'aigua pura fins a *B* i *C* i s'hi submergeixen els dos elèctrodes de platí relligats a una font de corrent continu. En establir el corrent, s'observa, al cap d'alguns minuts, que el nivell *MN*, que era horitzontal al començament de l'experiència ha passat a *M'N'* i que la inversió del corrent retorna les columnes líquides a llur posició primitiva.

Aquests fenòmens posen clarament de manifest que els corpuscles en suspensió porten una càrrega elèctrica. Aquesta càrrega, quan es tracta de col·loides electrolítics, és manlevada a ions positius o negatius que, per causes anàlogues a les esmentades en el cas general de l'electròlisi, vénen a fixar-se a llur superfície per l'acció de l'adsorció. Si es tracta, però, de col·loides no electrolítics o isolants, regeix la regla de CÖHN ⁴³ segons la qual una substància amb constant dielèctrica elevada es carrega positivament en front d'una altra que té la constant dielèctrica inferior. És a dir que en presència d'aigua, la constant dielèctrica de la qual presenta l'elevada valor 80, les substàncies que posseeixen una constant dielèctrica inferior a aquesta xifra es carregaran negativament.

L'electricització dels grànuls s'afegeix als moviments brownians per donar estabilitat a les suspensions. Fóra, en efecte, difícil d'explicar d'altra manera el fet observat que el moviment brownià, tot i ésser essencialment desordenat, no provoca col·lisions entre les partícules. En canvi, si admetem que els grànuls són afectats per una càrrega elèctrica del mateix signe que els fa repellar-se mútuament, haurem d'admetre que aquesta càrrega s'oposa a la sedimentació. Si no fos aquesta acció mútua repulsiva, els grànuls toparien entre ells durant el moviment brownià i s'unirien formant agregats més grossos que acabarien per fer desaparèixer el moviment brownià i provocarien la sedimentació. En aquest cas, la unió dels grànuls s'operaria gràcies a la *coalescència* que és l'operació contrària al fraccionament originat per la peptonització.

La coalescència té el seu origen en el fet conegut que la tensió superficial

⁴² COTTON I MOUTON, "Les ultramicroscopes et leurs applications".

⁴³ Emil CÖHN, 1854. Físic alemany contemporani. Ha estudiat especialment l'electromagnetisme.

d'un grànul submergit dins d'un líquid tendirà a reduir al mínim la seva superfície, donant-li la forma esfèrica que és, entre totes les formes possibles, la que presenta una superfície més reduïda. El contacte, doncs, entre dos d'aquests grànuls, admesos deformables, provocarà llur unió i la

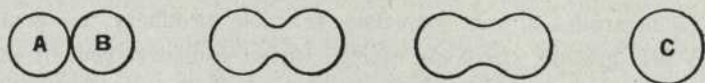


Fig. 39

La coalescència dels grànuls segons L. MICHAELIS

Els dos grànuls A i B en contacte s'uneixen per formar una massa única que gràcies a la tensió superficial pren la forma esfèrica

partícula resultant prendrà també, per idèntiques raons, la forma esfèrica.

La fig. 39 mostra esquemàticament, segons MICHAELIS ⁴⁴, la coalescència de dos grànuls.

LA COAGULACIÓ

Com hem dit, en les suspensions estables els grànuls són afectats d'una càrrega positiva o negativa segons llur naturalesa. Si en aquesta suspensió afegim un electròlit, no farem altra cosa que aportar-hi una certa quantitat de ions provinents de la dissociació electrolítica de la sal dissolta. Si els ions en suspensió són de càrrega — tindran tendència a atraure els de signe contrari +, de forma que es neutralitzaran o descarregaran, la qual cosa tindrà com a conseqüència provocar la precipitació del cos dispersat, que es manifestarà, primer, per una floculació; els flocons formats es reuniran després en un gel més o menys compacte, format pel col·loide que engloba una certa quantitat de líquid de dispersió.

En canvi, les solucions col·loïdals no són coagulables pels electròlits.

Aquest comportament divers de les suspensions i de les solucions vis a vis dels electròlits, posa un fita clara entre les suspensions veritables i les solucions col·loïdals, és a dir, entre els col·loïdes liòfils o *emulsoides*, i els col·loïdes hidròfobs o *suspensoides*:

1) Els primers són els que poden donar suspensions (que hem anomenat solucions col·loïdals) en medis de molt feble poder inductor específic, on no hi ha, per consegüent, ionització possible, i sobre la coagulació dels quals no tenen cap influència els electròlits.

2) Els suspensoides són aquells col·loïdes que no més donen suspensions

⁴⁴ L. MICHAELIS, *Virchow Arch.*, 179, pàg. 195, 1905.

estables en líquids d'alt poder inductor i que són coagulables pels electròlits a molt febles dosis.

En efecte, si en una suspensió formada tirant a l'aigua pura una petita quantitat de solució alcohòlica de màstic o de goma-guta, afegim un electròlit, observarem que els moviments brownians persisteixen. En canvi, l'addició d'electròlits a una suspensió veritable produeix, en general, la coagulació dels grànuls; però els efectes varien considerablement segons la naturalesa de la sal afegida, la seva concentració i la de la suspensió i amb el temps amb què s'actua.

L'estudi del poder coagulant dels diversos electròlits—és a dir, de les proporcions necessàries de cada un d'ells per anular les càrregues elèctriques dels grànuls d'una suspensió i portar aquesta al *punt isoelèctric* que és com s'anomena l'estat en què la coagulació pren la valor màxima—ha portat a comprovar que un mateix resultat és assolit per 0'495 de molècula per litre de ClK , per 0'717 de Cl_2Mg i per 0'093 de Cl_3Al . S'ha notat que aquestes valors, en primera aproximació, estan en raó inversa de les potències 1, 2 i 3 d'un mateix número, quan es passa d'un ion monovalent a un de bivalent i a un de trivalent. Les concentracions de les solucions salines que donen aquests resultats varien de 930 a 25 i a 0'9, segons que la sal afegida tingui una base monovalent, divalent o trivalent. *És a dir, el poder de coagulació de les sals creix molt més depressa que les valències de llurs cations.*

WHETHAM⁴⁵ ha explicat aquest fet notable amb el següent raonament, que si bé no ha trobat posteriorment una confirmació absoluta, té l'interès d'una molt enginyosa especulació a base dels elements de judici amb què comptava a l'època en què el desenrotllà: La càrrega elèctrica d'un ion és proporcional a la seva valència; d'ací que per obtenir càrregues iguals que amb una quantitat donada de ions trivalents caldrà emprar el doble de ions divalents i el triple de ions monovalents. En una solució en la qual els ions es mouen lliurement, la probabilitat perquè un ion es trobi en un punt determinat de la solució és proporcional a la concentració C d'aquesta solució; i perquè dos ions s'hi trobin al mateix temps, la probabilitat és proporcional a C^2 , i així C^3 i C^4 per a 3 i 4 ions. Ara, com que un ion tetravalent val 4 ions monovalents, caldrà una concentració C^4 d'aquests darrers per produir el mateix efecte d'una concentració C dels primers.

S'arriba així al resultat que els radicals R de les solucions actuen en les relacions següents en funció de llurs valències respectives:

⁴⁵ WHETHAM, *Phil. Mag.*, pàg. 474, 1899.

$$R^I : R^{II} : R^{III} : R^{IV} = 1 : 40 : 1600 : 64.000$$

el què estava aproximadament d'acord amb les experiències de l'època en què WHETHAM féu aquest enginyós raonament. Posteriorment, però, aquesta fórmula no ha pogut ésser confirmada experimentalment.

D'ací que forces col·loidistes s'hagin preocupat i es preocupin encara a trobar una valor per al poder coagulant dels electrolits. L'explicació elèctrica de la coagulació donada abans, ha estat desenrotllada per SMOLUCHOWSKY en una teoria matemàtica de la qual ZSIGMONDY d'una banda, i WESTGREEN i REITSTOTTER ⁴⁶, per altres camins, han realitzat favorablement la comprovació experimental.

Aquesta teoria parteix del fet que els grànuls estan sotmesos a dues accions oposades: la repulsió electrostàtica i l'atracció que experimenten entre ells. D'on resulta que els grànuls són el centre d'una esfera d'acció de radi R , de manera que el moviment brownià de dues partícules pròximes no experimentarà alteració mentre la distància entre llurs respectius centres sigui major que el radi d'acció R ; en canvi, s'uniran així que una partícula entri dins el radi d'acció de l'altra. Tenint en compte que en la coagulació intervenen els grànuls simples, dobles, triples ⁴⁷, etc., de la suspensió, SMOLUCHOWSKY arriba per una sèrie de deduccions i simplificacions a la següent fórmula:

$$\sum v = v_1 + v_2 + v_3 + \dots = \frac{v_0}{1 + \beta t}$$

que representa el nombre total de partícules que queden en suspensió després d'un temps t . v_0 , és el nombre de grànuls continguts en el volum primitiu; v_1 , v_2 , v_3 , etc., el de partícules existents després de t segons d'haver començat la coagulació i β és un coeficient igual a $4\pi v_0 DR$. En aquesta expressió de β , D és el coeficient de difusió del medi, que segons EINSTEIN té per fórmula

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r} \quad ^{48}$$

⁴⁶ WESTGREEN i REITSTOTTER, *Zeit. phys. Chem.*, 92, 750, 1918.

Arne F. WESTGREEN, Instructor de Química física a la Universitat d'Upsala.

⁴⁷ Les partícules primàries o grànuls simples són els ultramicrons, que podem considerar massissos. La reunió llur en agregats majors dóna lloc als grànuls dobles, triples, etc.

⁴⁸ Les valors de cada símbol són les mateixes que les de la fórmula d'EINSTEIN de la pàg. 25.

Al cap del temps t , el nombre de partícules senzilles és

$$v_1 = \frac{v_2}{(1 + \beta t)^2}$$

Per T designa el *temps de coagulació*, que és el temps emprat perquè el nombre total de partícules es reduïxi a la meitat. És la inversa de β i, per tant:

$$T = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{4 \pi v_0 DR}$$

PREPARACIÓ DE LES SUSPENSIONS

El procediment de preparar les suspensions col·loïdals proporciona, també, un mitjà per distingir les suspensions veritables de les solucions. Aquestes són, generalment, originades per substàncies que posades en contacte amb líquids, sota condicions adequades, es difonen espontàniament o peptonitzen, després d'inflar-se per absorció del medi de dispersió.

En canvi, per a la preparació de les suspensions, cal tenir en compte, en primer terme, l'acció coagulant de les sals, de manera que una cosa prèvia serà obtenir el líquid de dispersió tan completament pur d'electròlits com sigui possible.

En general, per a l'obteniment de suspensions, caldrà tenir en compte substàncies entre les quals no s'exerceixi cap acció de dissolució, és a dir, que el cos en suspensió ha d'ésser insoluble en el líquid que li servirà de suport.

Els mètodes per portar el cos a dispersar el grau de finesa necessària per formar una suspensió poden ésser físics, químics, mecànics i elèctrics.

Els primers són fàcils a realitzar i consisteixen a dissoldre el col·loïde en un líquid que sigui bon dissolvent seu i que, a l'ensem, sigui soluble en el medi de dispersió. Aquest procediment té, però, l'inconvenient de proporcionar suspensions de ben poca durada, car, molt sovint, els grànuls sedimenten i reprenen l'estat cristallí. Per preparar, per exemple, una suspensió de sofre en l'aigua—líquid en el qual aquest metalloïde es difon molt fàcilment—es dissol el sofre en l'acetona i tot seguit es barreja la solució obtinguda amb aigua. Separant ara del contingut l'acetona per destil·lació a baixa temperatura i a pressió reduïda, s'obtindrà una suspensió

colloidal de sofre, d'aspecte lletós, que no pot ésser filtrada pels mètodes ordinaris, car els grànuls passen a través del filtre degut a llur tamany petitíssim.

D'una manera anàloga es pot obtenir una suspensió de seleni en l'èter, prenent com a líquid intermediari el sulfur de carboni. El mateix seleni, dissolt en una solució de potassa càustica saturada a fred, dóna una suspensió per barreja de 5 cc d'aquesta solució a un litre d'aigua freda.

És un fet molt conegut que l'addició d'aigua a una solució d'ans provoca un enterboliment, degut a haver-se format una suspensió en aigua de les essències solubles en l'alcohol.

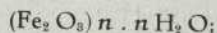
Els mètodes químics consisteixen a provocar la precipitació del cos a dispersar en el sinus del líquid dispersant o bé valdre's de l'afinitat de l'aigua per formar hidrats insolubles o altres reaccions adequades.

El sofre és, també, un exemple del primer camí en el cas ben conegut de tots els químics del pas d'un corrent d'àcid sulfhídric a través d'una solució àcida. S'obté una dispersió de sofre que ofereix els mateixos caràcters de l'esmentada abans.

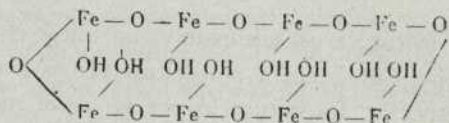
La hidròlisi dels òxids metàl·lics és la base d'un procediment fecund en resultats, car ha ajudat extraordinàriament l'estudi de les suspensions col·loïdals i a fixar les idees sobre la polimerització, l'estructura dels col·loïdes i la forma d'unió de l'aigua en els hidrats d'òxids metàl·lics.

Segons BARY, si es mescla òxid de ferro, Fe_2O_3 , a l'aigua, en condicions tals que es pugui produir la hidratació, les coses hauran de passar com segueix:

La molècula $(Fe_2O_3)_n$ prendrà, progressivament, una, dues, tres molècules d'aigua sense perdre res de la seva polimerització. El gel tindrà, aleshores la composició



aquest cos correspon als òxids monohidratats i la seva fórmula desenrotllada, que representa el límit d'hidratació possible sense despolimerització, és:



Si la hidratació continua es produirà una escissió de les molècules complexes i cada nova escissió introduirà una molècula d'aigua en la nova molècula formada. D'aquesta guisa s'anirà produint un augment del gel cada vegada superior que acabarà per dispersar les molècules d'òxid de ferro hi-

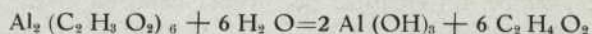
dratat, que són insolubles en l'aigua, en el sinus d'aquest líquid, amb la subsegüent formació d'una suspensió col·loidal.

Aquestes suspensions s'obtenen amb la generalitat dels hidrats d'òxids metàl·lics i són coagulables pels electròlits. Llur estabilitat augmenta amb la dil·lució.

Per a llur obtenció poden seguir-se els següents camins:

1) *Hidròlisi de les sals*

Una gran quantitat de sals de metalls polivalents solubles en l'aigua, són parcialment dissociades per l'aigua en dos radicals bàsic i àcid i l'aigua en OH i H; el radical bàsic fixa l'hidrogen i l'àcid l'oxhídric. Veus ací l'exemple de l'acetat d'alumini:



Pràcticament, la hidròlisi és obtinguda mantenint l'aigua amb la sal en ebullició durant un temps suficient, tot substituint l'aigua que s'evapora.

2) *Oxids hidratats preparats per filtració i diàlisi*

Com a exemple tenim el cas del ferro ja esmentat. Per fer l'experiment al laboratori es pot seguir el mètode de HASTCHECK ⁴⁰:

"Es fan bullir 500 cc d'aigua en un vas de gran obertura i s'afegeixen 2 cc d'una solució al 30 per 100 de clorur fèrric i es remena. El líquid pren una coloració vermella i queda perfectament clar; conté, aproximadament, 0,4 gr de ClH, el què correspon, aproximadament, a 22 mil·limolècules per litre; aquesta quantitat d'àcid és suficient per produir la coagulació i, per tant, es pot usar la suspensió en aquesta forma per als assaigs de coagulació i també d'electroforesi. Per a tota altra observació cal eliminar una quantitat d'àcid clorhídric per diàlisi."

Finalment, per a l'obteniment de suspensions de sals metàl·liques (halogenurs, ferrocianurs, sulfurs, etc) cal recórrer a reaccions químiques peculiars per a cada cas.

La polvorització mecànica és, aiximateix, un mitjà emprat per a l'obteniment de suspensions. Consisteix a polvoritzar el cos a dispersar amb una mica de medi de dispersió. La trituració pot fer-se al morter—i en aquest cas la quantitat de líquid a barrejar és quelcom superior—o bé per procediments mecànics.

⁴⁰ HASTCHECK, "Manual of elementary colloidal Chemistry", Londres, 1920.

Entre aquests esmentem el *molí col·loidal de Plauson* que representa la fig. 40 i amb el qual s'obtenen graus de finesa que arriben, segons els casos, a ésser inferiors a 1μ .

Hi han molts altres models d'aparells de constructors diversos destinats a la mateixa finalitat. Els que vulguin practicar la preparació de suspensions

col·loïdals poden consultar, a més de les diverses obres ja esmentades, la traducció de les *Pràctiques de Colloïde-química* de (Wo. OSTWALD, traduïdes a l'espanyol pel P. G. PALACIOS, S. J.

Com s'ha remarcat repetidament, les suspensions són molt poc estables. Llur estabilitat és afavorida per l'addició dels dits *col·loïdes protectors*. Aquests són col·loïdes hidròfils que addicionats en petita proporció a una suspensió tenen la pro-

pietat de protegir els seus grànuls contra l'acció dels electròlits i eviten la sedimentació. L'acció protectora és, probablement, deguda a la formació d'una capa d'adsorció del col·loïde emulsoïde sobre la superfície del suspensoïde. Són utilitzats sempre que es té necessitat de conservar una suspensió durant algun temps. Un exemple el donen les plaques fotogràfiques en les quals el sol de clorur d'argent és conservat per l'acció protectora de la gelatina.

METALLS COL·LOIDES

Els procediments elèctrics esmentats anteriorment, estan gairebé reservats a la preparació de suspensions de metalls col·loïdes. Aquest camí l'impone la dificultat que presenten la majoria de metalls a ésser fragmentats mecànicament o a ésser dissolts sense alteració.

En aquests casos es pot també fer ús de la via química que facilita les a la mateixa finalitat.

Com s'ha remarcat repetidament, les suspensions són molt poc estables. Llur estabilitat és afavorida per l'addició dels dits *col·loïdes protectors*.

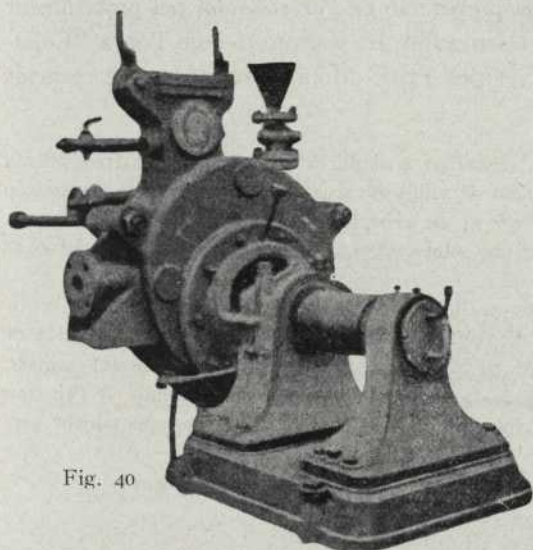


Fig. 40

Aquests són col·loides hidròfils que addicionats en petita proporció a una suspensions, però que té, en moltes ocasions, l'inconvenient de proporcionar suspensions menys pures que requereixen un tractament ulterior per diàlisi. El mètode químic consisteix a reduir en solució diluïda una sal del metall per reactius que no coagulin la suspensió a mida que es vagi formant.

A títol d'exemple donarem la preparació de l'or col·loidal pel procediment al formol, tal com la descriu el seu autor R. ZSIGMONDY en l'obra "Coloïdequímica" traduïda a l'espanyol pel Prof. MOLES, repetidament esmentada.

En un matràs de vidre de Jena s'escalfen a ebullició 120 cc d'aigua redestillada emprant refrigerant de plata i recipient de vidre de Jena. Durant l'ebullició s'afegeixen 27 cc de solució d'àcid cloràuric ⁵⁰ (6 gr de cristalls de $Cl_1AuH_4H_2O$ dissolts en aigua fins a formar un litre) i 3 cc de solució de carbonat de potassa puríssim (0,18 normal).

Després de l'ebullició s'afegeixen al líquid, bastant ràpidament i remenant contínuament (cal evitar l'ús de varetes de vidre de plom) 3 a 5 cc de solució diluïda de formol (0,3 cc de formol comercial en 100 cc d' H_2O) i s'espera, remenant sempre, el principi de la reacció que sol trigar alguns segons, tot el més un minut. A l'ensem, apareix una coloració clara al principi, que als pocs segons es torna intensament vermella i que persisteix ja.

Segons l'estudi que féu NAUMOFF d'aquesta reacció, té lloc com segueix:

- 1) $AuCl_4H + 2CO_2K_2 + Au(OH)_3 + 2CO_2 + 4ClK$
- 2) $2Au(OH)_3 + CO_2K_2 = 2AuO_2K + 3H_2O + CO_2$
- 3) $2AuO_2K + 3HCOH + CO_2K_2 = 2Au + 3HCOOK + CO_2HK + H_2O$

Per aquest procediment s'obtenen líquids amb ultramicrons compresos entre 10 i 40 μ .

Per via química poden també preparar-se altres suspensions: sofre, plata, seleni, etc.

Normalment, per conservar aquestes suspensions cal afegir un col·loide protector. L'or col·loide de ZSIGMONDY es conserva, però, sense aquesta addició.

L'ús del corrent elèctric per a la preparació de les suspensions de metalls remunta a l'experiència que féu BREDIG ⁵¹, en 1898, operant com segueix:

"En un cristallitzador *c* (fig. 36) hom posa aigua destil·lada a la qual s'afegeix una petita quantitat d'una solució de sosa càustica; per mitjà de dos elèctrodes *EE* del mateix metall que es vol dispersar, respectivament relligats als dos pols d'una font de corrent d'una tensió de 50 volt aproximadament, hom produeix una sèrie de xispes per contacte i ruptura entre elles a l'interior del líquid. Aquest líquid pren, aleshores, pau-

⁵⁰ Cristalls obtinguts concentrant una solució d'or en aigua règia i deixant refredar la solució.

⁵¹ George BREDIG. 1868. Químic alemany contemporani. Professor a la Universitat d'Heidelberg i, actualment, a la de Zurich.

latinament, una coloració que depèn de la natura del metall emprat i que va guanyant en intensitat. Per evitar l'escalfament del líquid es situa el cristallitzador *c* en un altre de més gran *C* que conté glas *G*."

Amb elèctrodes d'or s'obté una solució violeta, amb argent una solució vermella fosca, i solucions grises o negres amb el platí, rodi, iridi, etc. El mercuri dóna solucions vermelles per transparència i grises per reflexió.

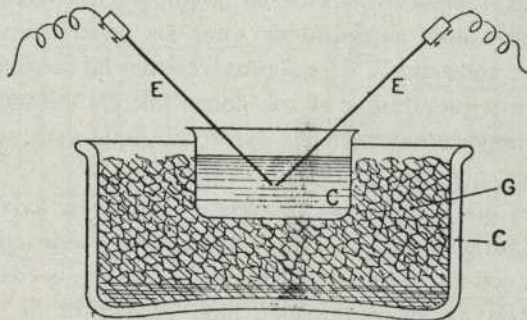


Fig. 41

El mètode de BREDIG ha experimentat successius perfeccionaments en vistes especialment, a les necessitats industrials. Per a l'obtenció de les suspensions metàl·liques en farmàcia, es fa ús de dispositius mecànics que faciliten l'operació i donen un rendiment del tot regularitzat.

SVEDBERG ha recomanat, també, l'ús del corrent d'alta freqüència per a l'obtenció de suspensions més fines que les donades pel mètode precedent.

R. PEYPOCH I PICH