

# Reculls periòdics

## QUIMICA

### *Sobre la composició química de la Terra i dels meteorits\**

El prof. FERSMAN ha fet l'assaig de comparar l'estudi químic de la Terra, com a planeta, amb el dels meteorits, i de classificar els cossos còsmics segons llurs materials, basant-se no solament en hipòtesis, sinó en dades experimentals<sup>1</sup>. En el domini químic, la Terra presenta una gradació de les dades geoquímiques explicables per llur relació amb l'estructura de la crosta terrestre, mitjançant l'estudi químic de la Terra com a conjunt còsmic. La noció d'aquesta gradació s'ha tret, d'una part, dels estudis sobre la composició de la crosta terrestre, i d'altra de l'anàlisi de dades preferentment geofísiques<sup>2</sup> i de constitució físico-química. En aquesta tendència es distingeixen de manera clara dues orientacions: la de V. M. GOLDSCHMIDT, a la qual cal afegir també la de G. TAMMANN<sup>3</sup>, que donen gran importància a les zones intermitges de la crosta i la de WASHINGTON<sup>4</sup> i CLARKE, que consideren que aquestes zones són de tipus paralític i amb transició al condritic. No obstant, encara que s'assenyala aquest criteri

\* A. FERSMAN, *Doklady Akademii Nauk (C. R. de l'Acadèmia de Ciències)*, 1928, pàgines 203-206.

<sup>1</sup> La principal bibliografia utilitzada, fou la següent: V. M. GOLDSCHMIDT. *Der Stoffwechsel der Erde. Ztschr. f. Elektrochemie*, 1922, núms. 19-20, p. 411.

A. FERSMAN. Elements químics terrestres còsmics. Leningrad, 1923 (amb profusa bibliografia).

A. FERSMAN. Química de la naturalesa. Ed. "Vremia". Leningrad, 1923.

A. FERSMAN. Problemes químics de la indústria. Leningrad, 1924.

S. RÖSCH. Tiefengliederung der Erde. *Naturwissenschaften*, 1924, pàg. 878.

F. CLARKE. Composition of the Earth's Crust. *Prof. Paper. U. S. Geol. Surv.* Washington, 1924, núm. 127.

V. VERNADSKY. Història dels minerals de la crosta terrestre, t. I. Leningrad, 1925, p. 39-62.

H. SCHNEIDERHOLM, Lagerstättenkunde auf geochemischer Grundlage. *Glückauf*, 1926, núm. 7-8.

V. VERNADSKY. Apunts de Geoquímica. Leningrad, 1927.

<sup>2</sup> B. GUTENBERG. *Der Aufbau der Erde*. Berlin, 1925, p. 52.

L. ADAMS i H. WILLIAMSON. *Journ. Frankl. Inst.*, 1923, CXCIV, p. 520.

B. GUTENBERG. *Lehrbuch der Geophysik*, I. Berlin, 1926, p. 430.

L. ADAMS i H. WILLIAMSON. *Journ. Wash. Acad. Sc.*, 1923, XIII, p. 413.

<sup>3</sup> V. M. GOLDSCHMIDT. Stoffwechsel der Erde. *Vidensk. Stryften. Oslo. Math. Nat.* 1922, núm. 11, pàg. 25.

V. M. GOLDSCHMIDT. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, I-VIII. *Ibid.*, 1923-1927.

G. TAMMANN. Zur Analyse des Erdinnern. *Zeitschr. f. anorg. Chemie*. 1923, 131, p. 96; *ibid.* 1924, 134, p. 269.

<sup>4</sup> H. WASHINGTON. Chemical Composition of the Earth. *Am. Journ. Sc.* 1925 (V), IX, p. 351-378.

H. WASHINGTON. *Journ. Wash. Acad. Sc.* 1924, XIV, p. 435.

F. CLARKE. The Evolution and Desintegration of Matter. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 1924, 132 D.



diferent, és de remarcar que en el fonamental tots aquests autors estan d'acord sobre la probable composició de la Terra en el seu conjunt.

Les obres del segon grup, aplicant el mètode geoquímic als meteorits, intenten determinar llur composició. Els treballs de FARRINGTON, PRIOR, V. M. GOLDSCHMIDT<sup>6</sup> i altres<sup>6</sup>, assenyalen una nova orientació per a l'estudi dels meteorits, que permet comparar llur composició amb la de la Terra. Finalment, hi figuren obres interessants d'Astrofísica, aparegudes els darrers anys, on es troben dades noves sobre la comparació de la Terra i els elements dels estels, especialment el Sol, i fan llur distribució en zones, per analogia amb les terrestres<sup>7</sup>.

Sobre els estels existeix copiosa literatura dels últims anys, essent de gran interès comparar llur composició química, d'una part amb la dels meteorits i d'altra part amb la de la Terra. Fent aquesta comparació s'arriba a la conclusió que la *composició global de la Terra i la composició total dels meteorits són anàlogues*.

Al present hi ha dues tendències que hom resumeix en el quadre sinòptic que publiquem més endavant; una que segueixen FARRINGTON<sup>8</sup> i CLARKE<sup>9</sup>, l'altra la de FERSMAN<sup>10</sup> i de WASHINGTON<sup>11</sup>.

La columna *D* del dit quadro, segons les dades de CLARKE, està ordenada de tal manera que es correspongui amb la columna *E*, que segons FARRINGTON resumeix la composició dels meteorits, mentre que aquella altra ens dona la possible composició global de la Terra. D'ella, el 29 % en pes correspon a la litosfera i el 71 % al nucli central. Per arribar a aquest resultat, CLARKE no enclou en el 20 % les capes intermitges que erròniament atribueix al nucli central, puix que també, encara que inexactament, aquesta és la base de les recerques de FARRINGTON.

El defecte principal del treball de FARRINGTON<sup>12</sup> consisteix en què en calcular la composició total dels meteorits concedí exagerada importància als siderits, per considerar que les caigudes de meteorits d'aquesta classe són més freqüents que les dels de les altres menes. MERRILL, després d'un estudi detallat dels materials de diferents museus, treu la conclusió que la proporció dels siderits en les col·leccions és de solament del 5 % de les caigudes, el de mesosiderits o litosiderits del 16 % i els dels litits del 87 %. Vet ací el que ens ensenya el resum de la composició total dels meteorits,

<sup>6</sup> V. M. GOLDSCHMIDT. *Naturwissensch.* 1922, p. 918 (Qüestions sobre la gravitació i naturalesa dels meteorits).

PRIOR. *Minas Magas.* 1916, XVIII, p. 26; *ibid.* 1920, XIX, p. 51.

O. FARRINGTON. *Meteorit.* Chic. 1915.

<sup>7</sup> Vegi's CLARKE. *Evolution and Desintegration of Matter. Prof. Paper. U. S. Geol.* 1924, núm. 132 D, p. 75.

<sup>8</sup> Literatura: A. FERSMAN, 1923, p. 85.—

CH. ABBOTT. *The Sun. N. J.* 1911, p. 94, 95, 225.

JOHN. a. BABCOCK. *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1924, X, p. 389.

C. H. PAYNE. *Proc. Nat. Acad. Sc.* 1924, XI, p. 192.

CH. MOOSE a. RUSSEL. *Astrophyc. Journ.* 1926, LXIII, p. 1.

<sup>9</sup> Promitjos de la composició dels meteorits, en FARRINGTON, *Public. Field. Columbia Museum*, 1911, p. 151.

<sup>10</sup> CLARKE. *The Evolution and Desintegration of Matter. U. S. Geol. Prof. Paper.* 1924, 132 D.

<sup>11</sup> A. FERSMAN. *Elements químics terrèstres i còsmics.* Leningrad, 1923, p. 45.

<sup>12</sup> H. WASHINGTON. *Ibid.* 1925, p. 351.

<sup>13</sup> V. VERNADSKY, també ha comentat aquesta anomalia de FARRINGTON, al seu treball: *Història minerològica de la crosta terrèstre*, vol. I; Leningrad, 1925, p. 56. Així mateix opina H. WASHINGTON, 1925, op. cit. p. 361.

essent la relació de pedres a metalls, quasi de 80 a 20<sup>10</sup>. En tant que FARRINGTON calcula el promig de la composició total, evaluant la quantitat de siderits en 2,57 vegades més que de litits, vers 1922, fent un balanç, es reduí llur importància sobre el total, adaptant-se, aleshores per als siderits el coeficient de 0,25 solament. El resultat obtingut per FERSMAN s'expressa en la columna B, que és, en línies generals, el resum de la composició total dels meteorits. Al quadre hom afegeix, encara, la columna C, que resumeix tot el que hom sap al moment actual, a la vista dels recents estudis de materials.

Per a completar, apart del treball de FERSMAN, s'exposen els càlculs de WASHINGTON. En la columna A es reproduïx l'anàlisi de la composició de la Terra i de la crosta terrestre, segons el dit autor, conjunt que va molt bé amb altres dades geogràfiques i geoquímiques.

RESUM DE LA COMPOSICIO DE LA TERRA I DELS METEORITS (EN TOT)

|             | A<br>1925<br>Terra | B<br>92<br>Meteor. | C<br>1928<br>Meteor. | D<br>1924<br>Terra | E<br>1911<br>Meteor. | OBSERVACIONS                                 |
|-------------|--------------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--|
| Fe . . . .  | 39,76*             | 37,73              | 37,04                | 67,20              | 72,06                | D'aquest el 31,82 és metall lliure           |
| O . . . .   | 27,71              | 28,64              | 28,56                | 12,77              | 10,10                | Escàs el Mg a la terra                       |
| Si . . . .  | 14,53              | 14,54              | 14,47                | 6,98               | 5,20                 |  |
| Mg. . . .   | 8,69               | 11,06              | 11,03                | 2,13               | 3,80                 |  |
| Ni . . . .  | 3,16*              | 2,65               | 2,96                 | 6,04               | 6,50                 | * A l'estat del metall                       |
| Ca . . . .  | 2,52               | 1,00               | 1,38                 | 1,12               | 0,46                 | Abundant el Ca a la terra                    |
| Al . . . .  | 1,79               | 1,15               | 1,22                 | 1,86               | 0,39                 |  |
| S . . . . . | 0,64               | 1,48               | 1,44                 | 0,96*              | 0,49                 | Escàs sofre a la terra. * Suma de S, C i Cu. |
| Na . . . .  | 0,39               | 0,56               | 0,52                 | 0,58               | 0,17                 |  |
| Co . . . .  | 0,23*              | 0,21               | 0,00                 | 0,41               | 0,44                 | * A l'estat de metall                        |
| Cr . . . .  | 0,20               | 0,29               | 0,26                 | 0,07               | 0,09                 |  |
| K . . . . . | 0,14               | 0,21               | 0,15                 | 0,39               | 0,04                 |  |
| P . . . . . | 0,11               | 0,12               | 0,12                 | 0,16               | 0,14                 |  |
| Mn . . . .  | 0,07               | 0,34               | 0,18                 | 0,08               | 0,03                 | Escàs el Mn a la terra                       |
| C . . . . . | 0,04               | 0,01               | 0,13                 | Amb el S           | 0,04                 | Més abundant a la terra                      |
| Altres . .  | 0,02*              | 0,01**             | 0,48                 | 0,15               | 0,05                 | * Ti. ** Preferentment Cu.                   |
|             | 100,00             | 100,00             | 100,00               | 100,90             | 100,00               |  |

- A. Resum de la composició global de la terra, segons WASHINGTON (1925).
- B Resum de la composició total dels meteorits, segons FERSMAN (1922-1923).
- C Id., id., incloent els nous exemplars descrits (1928).
- D Resum de la composició de la terra, segons CLARKE (1924).
- E Resum de la composició total dels meteorits, segons FARRINGTON (1911).

<sup>10</sup> G. MERRILL. *Amer. Journ. Sc.*, 1913, (4), XXXV, pàg. 509.  
 G. MERRILL. *Nat. Acad. Sc.*, 1916, mem. XIV del vol. I.  
 G. MERRILL. *Ibid.* 1919, mem. 4.



La coincidència de les columnes *A* i *B* resulta sorprenent, i ofereix tant més interès des del moment que les xifres corresponents tenen com a punt de partida diferents dades. Les observacions de FERSMAN vénen a fer possible la comparació de la composició dels meteorits (obtinguda per procediments geoquímics) amb la de la Terra, segons WASHINGTON. FERSMAN fa objecte de la seva crítica el resultat assolit per MERRILL i FARRINGTON a causa de l'excessiva importància concedida, en detall, a la crosta terrestre.

Encara que sorprèn la coincidència de xifres, existeix alguna excepció en el referent al Mg, Ca, S, Mn i Cu. Per al Mg, cal que ens adonem que en els números que CLARKE hi figura hi ha una sèrie equivocada, ja que el promig d'OMg de les roques cristallines no pot ésser el mateix que per a les sedimentàries<sup>14</sup>. No ha d'estranyar aquesta diferència, ja que és sabut que aquest metall és arrossegat fàcilment en separar els altres. Interessa, també, fer constar la diferència del sofre: segons les dades de FERSMAN per als meteorits, basades en l'anàlisi fet exactament per P. TXIROINSKY (1919), hi ha un 1,48 % de sofre, quantitat superior a la que consignava FARRINGTON. Això vindria a fer compatible l'existència d'una zona sulfídrica de què ens parla V. M. GOLDSCHMIDT. D'igual manera hom obté una major concòrdia per a les xifres de carboni que ens ha donat P. TXIRVINSKY que en les de FARRINGTON.

Qualsevol que sigui el mètode geoquímic per a l'anàlisi còsmic que s'hagi adoptat, la comparació entre la composició química de la Terra i la dels meteorits, ens porta a formular una sèrie completa d'idees sobre la important relació mútua i permet albirar la similitud que existeix entre diferents grups de cossos còsmics que manifesta la comunitat d'origen i de llei de tota la Química còsmica.—R. CANDEL VILA, trad.

### ***Constitució de l'hulla i la seva formació***<sup>15</sup>

Hom sap que l'hulla és una barreja d'hidrocarburs; però hom no sap pas de quins. Es coneix que una hulla dóna a l'anàlisi, com a elements constitutius, tant de carboni, tant d'hidrogen, tant d'oxigen, tant de cendres; però hom desconeix la forma com són associats aquests diversos cossos senzills per a constituir l'hulla.

Aquesta ignorància prové del fet que l'hulla resisteix gairebé tots els agents químics, i que aquells que permeten un atac parcial, tals com el fenol o la piridina, són reactius tan enèrgics que no deixen subsistir gran cosa de la constitució inicial en els elements dissolts.

Per a estudiar l'estructura física d'un cos, el procediment habitual consisteix a examinar-lo al microscopi. Si no és transparent, hom el talla en làmines prou primes per a deixar passar els raigs lluminosos.

Durant molt de temps, s'ha assajat d'emprar aquest mètode per a l'hulla; però sense èxit, puix que essent aquesta substància molt opaca, cal arribar a tallar-la en làmines molt primes (entre 1 a 1,5 centèsimes de mil·límetre) les quals es trencaven abans d'assolir el gruix necessari, degut a la fragilitat del material.

No obstant, fa una dotzena d'anys, uns especialistes molt hàbils—LOMAX a Angla-

<sup>14</sup> Vegi's: A. FERSMAN. *Treb. Mns. Min. i Geol. de l'Acad. de Ciènc.*, 1913, VII, pàg. 207.

VAN-HISE. *Teatrise of metamorphism*. Wash. 1904-996.

<sup>15</sup> Comunicació de M. LECOMPTE a la *Société des Ingénieurs Civils*, 23 maig de 1930.



terra i THYSSEN als Estats Units—assoliren aquest objectiu i poc després, en 1918, la Sra. MARY STOPES i el Sr. R. WHEELER publicaven sota el títol "Monograph of the constitution of coal" el primer estudi sobre la qüestió.

Examinades al microscopi, les làmines primes d'hulla tenen un aspecte ataronjat i són sembrades de grans i de làmines més brillants, en els quals hom reconeix, de vegades, fragments de teixits vegetals. En 1919, la Sra. STOPES declarava que, segons el seu criteri, l'hulla podia ésser considerada com la resultant de la juxtaposició de quatre constituents, als quals donava el nom de *fusenc*, *durenc*, *clarenc* i *vitrenc*.

Les recerques empreses en làmina prima no podien donar resultats molt precisos, puix que els corpuscles examinats són d'una dimensió comparable a l'espessor de les làmines primes, ço que fa impossible assolir imatges netes en el camp del microscopi.

Els estudis de l'hulla en superfície reflectida foren assenyalats una mica més tard, en particular en un article de WINTER<sup>2</sup> i, a l'ensem, pels treballs del Sr. DUPARQUE, de la Facultat de Ciències de Lille.

Per aclarir els conceptes, podem dir que l'hulla es presenta com una mena de confitura en la qual hom troba una massa homogènia formada per la polpa ben macerada i elements diversos que han resistit la maceració:

1.º Trossos de polpa que haurien desaparegut, si s'hagués mantingut la cocció més llarg temps.

2.º Elements que han presentat una resistència particular a la maceració: la pell i els nuclis.

Examinant aquestes micrografies de teixits, els especialistes saben reconèixer la part de la planta de la qual provenen i, àdhuc sovint, l'espècie originària. Un primer fet a remarcar, car nosaltres hi retornarem, és que, en cap ocasió, DUPARQUE ha trobat restes de rel.

Un segon fet a remarcar: DUPARQUE ha demostrat que les capes que contenen els restes de fustes o de fulles es transformen en capes que contenen espores disposades en franges paral·leles, ço que s'explica per una distància més gran de la riva on creixia el bosc huller. Els restes lignosos s'han esmunyit al fons, prop de la riva: les espores, endutes pel vent, han estat empeses més lluny, i ja sobre llur lloc, s'ha operat, encara, una nova classificació: les macrospores (femelles) més pesades, han estat immergides primer, mentre que els microspores (mascles), més lleugers, han estat arrossegats més lluny per a formar els bogheads.

Per quin procés les plantes del bosc huller s'han transformat en hulla?

Quan aquestes restes vegetals es descomposen sota l'acció de l'oxigen i de l'aigua, hi han molts casos a considerar segons la quantitat d'oxigen que intervé.

Si la quantitat d'oxigen és en excés, que és el cas dels vegetals que es van podrir en el subsòl en capa prima, hi ha una descomposició completa, una putrefacció que no dona com a producte sinó aigua i àcid carbònic; a les cendres, els restes vegetals desapareixen gairebé completament.

Si la descomposició es produeix sota una capa d'aigua poc profunda, és a dir, en el cas de vegetals immergits en un pantan, o de restes vegetals empotrats en gran espessor, hi ha formació d'àcids húmics, la descomposició dels quals revela un enriquiment en carboni en relació a les substàncies inicials.

<sup>21</sup> "BRAUNKHOLE", 15 novembre de 1924.



Si la descomposició té lloc amb menys oxigen, encara, és a dir, sota una capa d'aigua profunda, hi ha una putrefacció caracteritzada per un enriquiment de la substància inicial en carboni i, sobretot, en hidrogen, als quals vindran a ajuntar-se els restes d'animals o de plantes aquàtiques i es formarà un fang orgànic fluid, al qual PORONÍ ha donat el nom de "sapropel".

Els àcids húmics han donat naixença a la major part dels carbons, turba, lignit, hulla brillant i quan són barrejats amb estèrils han format els esquistos bituminosos, roca mare dels petrolis.

Els àcids húmics produïts per la descomposició de les substàncies vegetals, s'han esmunyit lentament per a dipositar-se a alguna distància del bosc inicial, però a dèbil profunditat i, per tant, a poca distància; ells han donat naixement a l'hulla. Una part dels mateixos productes ha pogut ésser arrossegada més lluny i formar el "sapropel" que es transformarà en betum.

### ***L'evolució de les molècules col·loïdals***<sup>17</sup>

#### *1.—La polimerització dels col·loïdes.*

El caràcter sortint de la matèria col·loïdal és el seu estat de polimeria, assenyalat ja per Th. GRAHAM i GRIMAUD. Aquest posà de manifest que la hidròlisi de les sals fèrriques o d'alumini aconduïa a la síntesi de llurs òxids col·loïdals per acoblament progressiu de les molècules senzilles  $(HO)_nAl$ , amb pèrdua d'aigua.

De la mateixa manera es comporten molts altres cossos minerals com la sílice, l'òxid de crom, l'òxid de vanadi, l'àcid túngstic, etc. i orgànics com la gelatina, la cel·lulosa, les gomes solubles en l'aigua, les dextrines i el midó, les resines del tipus fenolaldehid, etc.

En aquesta llarga classe de productes, l'augment de la llargada de les cadenes moleculars es produeix per eliminació d'aigua, i aquest augment aconduïx a la presa en massa o a la coagulació, segons el cas, mentre que llur disminució s'opera per la fixació d'aigua, amb ço que s'afavoreix la peptització i es tendeix a dispersions que s'acosten a les dissolucions veritables, sense que la molècula, no obstant, deixi d'ésser polímera. La hidròlisi no és, sinó, un exemple particular, molt important, d'aquesta forma de síntesi col·loïdal. Per a molts altres compostos, l'aigua és substituïda per l'hidrogen sulfurat, com és el cas dels sulfurs de zinc, coure, calci, ferro, mercuri i, d'una manera general, de tots els sulfurs de metalls polivalents; o per un àcid tiònic, com succeeix en la preparació del sofre col·loïdal pel mètode de RAFFO; o per l'acció d'àcids o àlcals, segons la naturalesa química del compost col·loïdal, etc. De vegades, el fenomen és complicat amb hidròlisi, com s'observa en els sulfurs d'arsènic i antimoni, en les solucions envellides dels quals ha estat possible constatar la presència d'àcids antimoniosos i arseniosos.

Quan la dispersió de la matèria col·loïdal té lloc en medis orgànics, l'estat variable de polimerització és produït, ja sigui directament per l'alcoholisi, glicerolisi, etc., segons els dissolvents escollits, ja a favor d'un compost annex al líquid orgànic emprat, tal com l'aigua, com s'observa per a certs èters de cel·lulosa i per a altres compostos.

<sup>(17)</sup> P. Bary, Les Colleides. París, 1921. *Rev. Gen. Colloïdes*. V. Núms. 42 i 43.

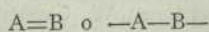


L'acció química que acompanya la peptització de les substàncies col·loïdals explica la necessitat, sovint retrobada, d'emprar com a medi dissolvent una barreja d'almenys dos cossos, puix el que té la propietat de difondre's en la massa col·loïdal no té sempre el poder d'acció química indispensable a la despolimerització de la matèria sòlida.

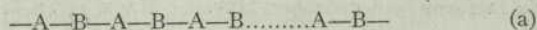
II.—*Idees actuals de l'estructura col·loïdal.*

La polimerització col·loïdal es realitza sempre per les valències primàries lliures dels cossos. D'ací resulta que solament les substàncies que contenen elements polivalents, les molècules dels quals no siguin saturades, poden furnir matèries col·loïdals. L'argent és l'únic compost inorgànic que no obeeix aquesta regla. En els compostos orgànics, el carboni és suficient, en general, per a permetre la polimerització, a condició que la fórmula desenvolupada del cos porti, almenys, un doble lligam.

Considerem un compost format per dos àtoms o dos radicals divalents A i B; hom podrà representar-lo per



En la darrera forma, la molècula és polimeritzable i pot donar compostos

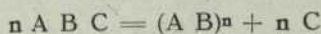


per simple addició de molècules similars. Aquests compostos, a mesura que llur cadena s'allarga, tenen propietats col·loïdals que van creixent, en particular, la de formar geles. Són els polímers de la primera categoria.

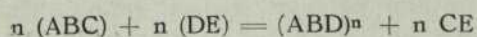
Una segona categoria és aquella en què el compost AB és combinat a un altre cos, amb el qual forma un compost saturat:



prou inestable i capaç, en certes condicions, de dissociar-se amb formació de molècules A—B i C distintes, la qual cosa permet, aleshores, de produir-se la reacció de polimerització:

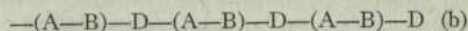


La tercera manera de polimerització, anomenada més especialment *condensació*, es produeix per intervenció de compostos intermediaris que efectuen el lligament de molècules senzilles. Sigui el compost esmentat ABC, però incapaç de polimeritzar-se per si mateix en les condicions en què es troba: l'addició d'un altre cos DE permetrà la reacció



El polímer obtingut així és distint de (AB)<sub>n</sub>.

La polimerització pot, doncs, ésser esquemàticament representada per la fórmula (a) anterior i la condensació per (b):

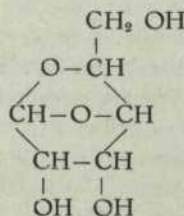


La més gran dificultat retrobada per a fer admetre la realitat de compostos de gran polimerització no resideix solament en la possibilitat d'existència de tals cossos, sinó en el fet que aquests cossos no poden ni cristallitzar, ni fondre, ni destil·lar, de manera que no omplen cap de les condicions jutjades indispensables per a establir la individualitat química. A més, l'estat de polimerització d'un cos no és mai una cosa fàcil de determinar, excepte en el cas de la polimerització química ordinària, sempre de dèbil grau i en la qual la molècula guarda dimensions prou febles per a restar cristallitzable, soluble o volàtil.

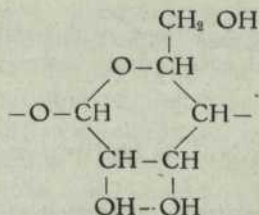
Per altra banda, la individualitat química dels compostos col·loïdals s'ha fet, encara, més difícil de precisar i, àdhuc més irreal, degut al fet de la solvatzació d'aquestes molècules i de llur caràcter evolutiu.

La noció de polimerització en llargues cadenes que continguin elements extrems no saturats ha estat represa recentment per W. CAROTHERS sota un punt de vista ben especialment químic. Aquest autor caracteritza la molècula per l'agrupament més senzill que, ajuntat a ell mateix, és susceptible de formar la cadena molecular i dóna a aquest agrupament el nom d'"unitat estructural".

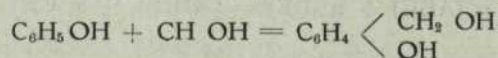
Partint de la fórmula donada per MEYER i MARK per a la cel·lulosa, per exemple:



hom obté la unitat estructural següent:



BARY ha mostrat, també, que quan la polimerització té lloc per combinació amb un altre compost, hi ha formació d'un producte intermig no saturat, el qual es polimeritza per addició senzilla. Per exemple, la combinació del fenol al formaldehid es produeix, segons RASCHIG:





III.—*Dispersió progressiva dels col·loïdes.*

Si hom segueix la dissolució d'una matèria col·loïdal immersida en un medi en el qual és espontàniament soluble, hom observa que quan la totalitat de la substància és dispersada en el líquid, la solució obtinguda no forma un sistema fix les propietats del qual es conserven a través del temps, àdhuc a temperatura constant. El cautxú en el toluèn, la goma aràbiga en l'aigua a la temperatura ordinària, la gelatina en l'aigua vers 40° i més, determinades matèries colorants en l'aigua, com el blau de nit, etc., poden ésser estudiades i comparades a elles mateixes en funció del temps, per la velocitat amb la qual es produeix l'escolament d'aquestes solucions a través d'un tub capil·lar. Tots aquests cossos manifesten una variació molt gran de llur viscositat aparent, la qual va disminuint amb el temps.

Ara bé, la viscositat aparent és formada de dos termes distints: el fregament interior i la rigidesa de la solució; però ni l'un ni l'altre d'aquests dos termes té un sentit precís quan es tracta de l'escolament d'una solució, en la qual les molècules suposades filiformes poden tenir una llargada real d'un ordre de grandària veï del radi del tub capil·lar. Hom sap, en efecte, que la fórmula de POISEUILLE s'estableix calculant el fregament entre elles de les capes successives infinitament primes, des de la superfície interior del tub, en què la velocitat és nul·la, fins al centre, on té la seva valor màxima. Una tal interpretació és inaplicable al cas que ens interessa, en el qual molècules determinades es troben col·locades en relació a la direcció de l'escolament de manera que ocupin una grandària apreciable del radi del tub. D'aquest fet deriva una reducció del dèbit; tant si aquesta és atribuïda a la rigidesa del líquid com al fregament suplementari del cos dispersat sobre el líquid, hom es troba en presència d'un efecte la grandària del qual varia en raó directa de la longitud de les molècules dispersades, almenys en la primera part de l'escolament, car sembla probable que les molècules tindran tendència a orientar-se, poc a poc, en la direcció de l'escolament en què ofereixen menor resistència al desplaçament.

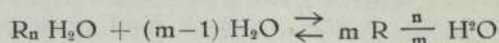
Encara que sigui difícil determinar la valor del retard de desplaçament del líquid, causat per la longitud de les molècules dispersades en aquest, sembla cert que la disminució de la viscositat aparent és assimilable a una reducció de la llargària molecular del col·loïde i aquesta constatació està d'acord amb el que permet preveure la hipòtesi d'una hidròlisi progressiva de la substància col·loïdal.

La dispersió progressiva que experimenten els col·loïdes en funció del temps, tendeix en cada cas vers un límit que depèn, per a condicions químiques constants, de la temperatura i de la concentració de la solució. Si, després d'haver mantingut una solució a una certa temperatura durant un temps suficient perquè aquesta hagi adquirit una viscositat quasi constant, hom la refreda bruscament, la nova viscositat corresponent a la temperatura inferior no s'estableix instantàniament: aquesta és, d'antuvi, més dèbil que no ho seria després d'ésser mantinguda a la nova temperatura durant un temps més o menys llarg segons els casos.

Igualment s'observen fenòmens anàlegs quan, a temperatura constant, hom fa variar bruscament la naturalesa del medi. El nou estat d'equilibri no és mai instantani i pot ésser seguit per la variació de la viscositat aparent. La variació de la viscositat aparent observada així s'explica, igual que en el cas de la dissolució espontània, per la variació en un sentit o en l'altre, de la llargada de les cadenes moleculars.



Les consideracions precedents només són, naturalment, aplicables als col·loides que a l'estat sòlid o en el de gelea estable, siguin capaços d'inflar-se i de dispersar-se espontàniament en el medi de dispersió escollit. Aquestes substàncies, que entren en la classe d'aquelles que Wo. OSTWALD ha denominat "eucolloides", són aquelles en què la hidròlisi (quan s'opera en aquós) té una forma reversible i a les quals hom pot aplicar una equació de reacció de la forma:



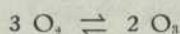
Però la grandària dels coeficients  $m$  i  $n$  varia amb la temperatura i la pressió per a un mateix medi, de tal manera que l'estat d'equilibri que pot ésser assolit en condicions determinades serà molt diferent de l'obtingut en altres condicions.

En el cas, per exemple, de la formació de l'òxid fèrric hidratat per hidròlisi del clorur fèrric, el primer cos obtingut és l'hidrat fèrric  $(HO)_3Fe$  del mateix tipus molecular que  $Cl_3Fe$  amb transformació progressiva vers un cos menys hidratat  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  i, finalment, vers l'òxid anhidre  $Fe_2O_3$ , transformacions que es produeixen lentament, àdhuc dins de l'aigua.

Les transformacions que experimenten les solucions col·loïdals, mentre són fenòmens químics, han d'ésser interpretades d'acord el principi general segons el qual tota reacció és reversible i, per tant, només depèn, per a un medi donat, de la temperatura i pressió en què la reacció es produeix i es pot invertir per una variació convenient d'aquests factors.

Tal com Wilh. OSTWALD ha exposat, si apliquem el principi general de l'equilibri mòbil, segons el qual tota causa que desplaça un equilibri produeix un fenomen que s'oposa al seu efecte (principi de Le Chatellier), deduirem que si la temperatura s'eleva, s'organitza una transformació que s'oposa a aquesta elevació; en una paraula, que absorbeix calor. Les descomposicions que es produeixen amb absorció de calor tendiran, doncs, a desenvolupar-se per augment de la temperatura; però les que tenen lloc amb desprendiment de calor pertanyen a cossos l'estabilitat dels quals augmenta amb l'elevació de la temperatura.

Com a exemple de compost inestable a la temperatura ordinària, prenem el de l'ozon, format per condensació de l'oxigen, segons l'equació reversible



A cada temperatura i a cada pressió correspon una concentració límit màxima de l'ozon. Hom augmenta la concentració augmentant cada un d'aquests factors. L'ozon format és perfectament estable a  $1.300^\circ$ ; però a  $250^\circ$  la seva descomposició en oxigen és gairebé instantània: a temperatures més baixes, la seva descomposició va essent cada vegada més lenta; en el límit d'equilibri, la proporció d'ozon és tant més feble com més baixa és la temperatura; però com que la seva velocitat de descomposició és, també, més feble, hom pot guardar durant un temps relativament llarg un gas més ric en ozon que l'assenyalat pel límit d'equilibri de la temperatura considerada. De totes maneres, aquesta quantitat d'ozon va decreixent amb el temps, fins assolir l'equilibri.



## V.—Evolució molecular dels col·loides.

Hom pot dir que durant el període de transformació de l'ozon dintre de la massa gaseosa, la barreja té un caràcter evolutiu molt net. Augmentant la temperatura en una certa mesura hom a pressura la seva descomposició; però la inversa es produeix si s'augmenta la pressió parcial de l'oxigen en el volum gaseós. L'estat d'equilibri vers el qual tendeix el sistema i la rapidesa amb què pot arribar-hi depèn, doncs, de la temperatura, de la pressió i de la concentració dels cossos en reacció.

De totes maneres, existeixen límits més enllà dels quals la totalitat de l'oxigen és transformada en ozon estable o tendeix vers aquest estat, mentre que més ençà d'ells, tota la massa gaseosa és o tendeix vers l'oxigen estable. Hom pot anomenar *zona d'evolució molecular* la part compresa entre aquests dos límits. En aquesta zona, debils variacions de temperatura i de pressió tendiran a fer variar la composició de la barreja, sigui envers un augment del nombre de molècules (*evolució positiva*), sigui envers una reducció d'aquest nombre (*evolució negativa*).

Els col·loides liofils que estan en l'estat normal en la zona d'evolució molecular són, gairebé tots, compostos orgànics i és llur facilitat d'evolució positiva o negativa el que dona a la matèria vivent la major part d'aquestes propietats. Totes les modificacions que porten aquestes substàncies fora d'aquesta zona, fan impossible el retorn a l'estat primitiu.

Les mateixes remarques poden ésser fetes respecte els col·loides en solució, ja sigui perquè llur evolució tendeix a produir-se envers una solvatització més gran quan la temperatura i la pressió disminueixen, ja sigui perquè l'evolució progressa en sentit invers. En tots els casos, quan la preparació d'una dispersió col·loidal és feta en condicions de temperatura, de pressió i de concentració que després ja no persisteixen, el sistema col·loidal tendeix a retornar més o menys ràpidament, a l'estat estable, en les noves condicions que li són imposades. Aquest canvi d'estat progressiu constitueix ço que hom anomena l'*envelliment* o la *maduració*. Les observacions fetes sobre els col·loides entren, doncs, en la classificació general dels fenòmens químics per la senzilla hipòtesi abans esmentada, que aquests cossos són de polimerització variable acompanyada de solvatització.

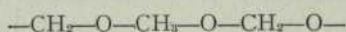
Però l'ozon, que nosaltres hem pres com a exemple, no és un col·loide i el fet d'aplicar a aquests darrers cossos les regles generals de la Química no priva que hi hagi una distinció neta entre els col·loides i els compostos químics normals.

Per a aquests darrers, el sistema en la zona d'evolució és, sempre, format d'una barreja de dos cossos definits (per exemple, l'oxigen i l'ozon) i l'evolució no es manifesta, sinó, per la relació de les quantitats de cadascun d'aquests cossos.

En els sistemes col·loïdals, al contrari, la molècula formada varia progressivament de grau de polimeria i a cada estat nou posseeix constants d'estabilitat diferents, car la polimerització en aquest cas és, sempre, acompanyada de solvatització.

D'aquest punt de vista, els polímers col·loïdals difereixen dels que considera la Química; segons la regla de BERZÉLIUS: "Els polímers són compostos que contenen els mateixos àtoms, en les mateixes proporcions, amb pesos moleculars diferents." En canvi, en el cas dels polímers col·loïdals, cal tenir en compte els grups de solvatització.

No obstant, tal com ho remarca CAROTHERS, els polioximetilèns, que són formats per la polimerització de l'aldehid fòrmic

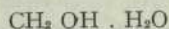




tenen una molècula que necessita grups terminals de solvatització i s'han d'escriure



i per tant, la molècula simple ( $n=1$ ) seria



és a dir, el formaldehid més una molècula d'aigua, ço que sembla, de bell entuvi, en contradicció amb els fets admesos.

Ara, si el formaldehid no pot existir sense la presència d'aigua, com sembla en les condicions ordinàries d'empleu, aquesta darrera fórmula és admissible i els polioximetilèns produïts per deshidratació seran cossos col·loïdals. Si, al contrari, hom no pot considerar aquesta fórmula com a químicament acceptable, els compostos polímers que en resulten posseiran molècules cícliques de fórmules  $(\text{CH} \cdot \text{OH})_n$  i són compostos normals no col·loïdals i no evolutius.

L'evolució molecular dels col·loïdes en un medi constant i sota condicions fixes de temperatura i de pressió no és, sinó, un fenomen passatger de retorn a un estat estable de dispersió, si el col·loïde es comporta com a liofil per a aquestes condicions, o de coagulació en el cas contrari. Però amb tot i passatger, aquest període d'evolució pot, de vegades, durar molt temps.

Quan per una doble reacció entre dues dissolucions hi ha formació d'un cos insoluble, aquest és, naturalment, molt dispersat en la massa líquida com ho eren també les substàncies reaccionants. Segons la naturalesa del medi i la seva concentració, el cos insoluble produït tendirà vers una dispersió més feble, es condensarà més o menys depressa i podrà àdhuc fer-ho prou lentament per a donar un líquid estable o aparentment estable que constituirà una solució col·loïdal. Un tal sistema té una evolució negativa; tendeix a sortir de la zona d'evolució molecular.

#### VI.—*Realitat de l'existència de molècules de llargues cadenes.*

Les hipòtesis fetes sobre l'existència d'alts polímers i de llur forma en cadenes solvatitzades per agrupaments químics terminals, no han rebut fins avui confirmació experimental directa. Les mesures de pesos moleculars, aconduïxen sempre a donar als col·loïdes dispersats valors considerables.

D'una manera general, hom pot dir que els arguments directes per a negar o afirmar l'existència de molècules en llargues cadenes fallen tots. Però les deduccions que hom pot extreure d'aquesta hipòtesi són extremadament nombroses: aquesta dona una explicació simple de diversos fenòmens incompletament aclarits (rol químic en els fenòmens d'adsorció, fenòmens d'inflament, caràcters de certes tectografies, dissolucions de col·loïdes, etc.); permet, igualment, fer entrar en el quadro dels fenòmens normals certes observacions d'aparença paradoxal (inflament en els vapors) o encara inexplicades (Thixotropia); en fi, l'existència de substàncies de llargues cadenes, capaces d'orientar-se sota certs esforços en el sentit de la tracció, forneix una interpretació satisfactòria de l'organització geomètrica presa per certs col·loïdes normalment amorfes.



VII.—*Compostos de llargues cadenes no evolutius.*

Entre els compostos coneguts de llargues cadenes moleculars, hom pot citar particularment els hidrocarburs. Aquests cossos són líquids no polimeritzables quan només contenen carburs saturats; no són docs, col·loides en el cas general. Quan aquests hidrocarburs no són saturats, són perfectament susceptibles de polimeritzar-se per addició senzilla. El més freqüent és que la polimerització es manipula per condensació amb el concurs de l'oxigen que serveix de punt d'unió entre les molècules d'hidrocarburi. És així que hom observa la presa en massa parcial de certs olis minerals en presència d'oxigen i d'un metall catalitzador, i abans d'ella, la formació de matèries sòlides, dispersades en el líquid. Aquests cossos poden, doncs, esdevenir col·loïdals per polimerització directa o per condensació; però no ho són naturalment.

La mateixa remarca pot aplicar-se als àcids grassos saturats de fórmula  $C_nH_{2n}O_2$ , així com llurs sabons alcalins, que no reuneixen les condicions indispensables per a donar productes de polimerització directa.

No obstant, els sabons alcalins, en solucions aquoses, tenen propietats que recorden les dels col·loïdes i aquestes solucions són, generalment, considerades com a posseïdores de les propietats químiques de les sals col·loïdals. Tenen, en efecte, el caràcter comú amb les solucions col·loïdals que llurs molècules són de cadenes llargues i llurs propietats pseudo-col·loïdals s'accentuen a mida que llur pes molecular és més elevat.

Els sabons permeten, igualment, d'obtenir gels anàlegs als gels col·loïdals, per seqüència de la polaritat accentuada de llurs agrupaments moleculars terminals, que afavoreixen llur acoblament d'una manera una mica comparable a la que donaria la polimerització.

Tenen, doncs, punts de semblança força grans amb els col·loïdes, comprenent-hi llur hidròlisi en l'aigua; però se'n distingeixen d'una manera completa per l'absència d'una polimerització que els pren tota possibilitat d'evolució molecular.

VIII.—*Conclusions.*

La teoria general basada sobre l'evolució molecular dels cossos pot resumir-se així:

1.º Les matèries col·loïdals són compostos químics posseïdors de molècules en cadenes, les extremitats de les quals són saturades per radicals manlevats als medis en què evolucionen. Poden existir sota dos estats que es distingeixen pel sentit de l'evolució de llurs molècules constitutives, envers un estat de més gran o de més dèbil solvatització, corresponent a una més gran polimeria.

2.º Els col·loïdes peptitzables són, a la temperatura de la peptització i en les mateixes condicions de pressió i de medi químic, compostos que evolucionen vers una polimeria cada vegada més feble, limitada, solament, per la concentració (evolució positiva).

3.º Quan hom fa variar l'una de les condicions de temperatura, de pressió o de medi químic, la velocitat d'evolució es modifica augmentant o disminuint, segons el cas; pot, àdhuc, canviar de direcció i revenir vers la coagulació o la presa en massa (evolució negativa).

4.º Els col·loïdes que a la temperatura i a la pressió ordinària són a l'estat d'evolució positiva són almenys inflables; però poden ésser, també, peptitzats en diversos



medis líquids, ja sigui espontàniament, ja per una feble modificació de la temperatura o de la naturalesa química del medi; per retorn a les condicions inicials, arriba que la matèria dispersada molecularment forma partícules inflades de geles no dispersables per senzilla dil·lució (cas de la gelatina).

5.º Els col·loides no inflables, dispersats per via mecànica o elèctrica són no evolutius i no donen sinó suspensions i mai geles.

6.º Els col·loides no inflables que prenen naixement a l'estat dispersat en un tractament químic i que són, després, purificats per diàlisi, ultrafiltració o de qualsevol altra manera, donen solucions col·loïdals d'evolució negativa, fins que els col·loïdes que surtin de la zona d'evolució esdevinguin inerts. (Exemples: òxids metàl·lics, sulfurs i altres sals.)

7.º Les geles són produïdes per la presa en massa dels sistemes evolutius; elles es transformen en gels en sortir de la zona d'evolució.

8.º Els col·loïdes, a l'estat de geles i de solucions, dels organismes vivents són en la seva zona evolutiva.

### ***La utilització del ricí***

El ricí és una de les plantes més importants de la natura, les aplicacions de la qual es van estenent cada dia. A la circumstància d'un fàcil conreu—les possessions del Golf de Guinea podrien produir-lo en quantitats importants—, uneix la de porcionar un alt rendiment econòmic, puix no solament la grana proporciona sub-productes estimables, sinó que també les fulles poden ésser emprades molt avantatjosament per a forratge d'animals. A l'Índia anglesa i Síria, aquestes fulles constitueixen l'aliment del cuc de seda *Attacus Ricini*.

El subproducte més important de la planta, l'oli de ricí, és reputat molt superior a tots els altres, circumstància que l'ha fet adoptar com a lubricant en els motors d'aviació. No és miscible directament als olis minerals; en canvi s'hi barreja bé en presència d'un tercer oli escollit convenientment, l'oli de colza per exemple. La fàbrica química alemanya de Nördlinger fabrica sota el nom de *Floricina*, un producte miscible en totes proporcions amb l'oli mineral, compostat que s'obté escalfant l'oli de ricí a 300° i destil·lant 5 a 10 per 100 del seu pes.

Les característiques de l'oli de ricí són: P. E. a 15°, 0,966 a 0,970; punt de solidificació de -10° a -18°; viscositat Engler a 20°, 140 i a 50°, 17; fluïdesa Barbey a 35°, 18 i a 100°, 300; punt d'inflamabilitat, 270°.

El contingut en oli de les varietats diverses de plantes oscilla entre 30 i 45 per 100; les millors varietats de l'Índia donen, però, rendiments de 45 a 50 per 100.