



## Le ricerche sui colloidi di Emanuele Paternò

Giorgio Montaudo<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*Università di Catania, Catania, Italy*

### Riassunto

Emanuele Paternò (Palermo, 1847–1935) si laureò a Palermo nel 1871, nello stesso anno divenne professore a Torino, l'anno successivo venne chiamato a Palermo, e successe poi a Cannizzaro nella Cattedra di Chimica Generale di Roma. Celebri sono le sue ricerche pionieristiche (1869) sul carbonio tetraedrico. Paternò passò poi ad occuparsi di crioscopia (1885), applicando tale metodo alla determinazione delle masse molecolari. Gli studi successivi (1889–1910) sullo stato colloidale furono di grande avanguardia in campo europeo, rivelando alcune proprietà di base dei colloidi. Egli poté dimostrare che si tratta di soluzioni in cui le molecole formano degli aggregati molecolari (micelle). La conclusione pionieristica che Paternò trasse da queste osservazioni fu che “la proprietà colloidale di una sostanza non è una proprietà intrinseca inerente alla molecola dei corpi, ma è una proprietà relativa che si manifesta in presenza di un solvente e di un altro no”.

**Parole chiave:** *Emanuele Paternò (1847-1935), carbonio tetraedrico, crioscopia, colloidi.*

### Summary

#### *Emanuele Paternò's research on colloids*

Emanuele Paternò (Palermo, 1847–1935) obtained a chair in chemistry at the University of Turin in 1871 and a year later took the chair in Palermo, succeeding to his master S. Cannizzaro in Rome. His pioneering studies (1869) on tetrahedral carbon are well known worldwide. From 1885 on, Paternò made deep studies on cryoscopy, applying this technique to the determination of molar masses of organic compounds. Later studies (1889–1910) on colloidal solutions brought him to important results revealing some basic properties of colloidal solutions, showing that molecular aggregation is solvent dependant.

**Keywords:** *Emanuele Paternò (1847-1935), tetrahedral carbon, photochemistry, cryoscopy.*

---

\*Professore Emerito; E-mail: gmontaudo@unict.it

## 1 Le ricerche di crioscopia

Questo articolo è un ampliamento di uno precedente (Montaudo, 2010), dedicato all'opera scientifica di E. Paternò. Egli cominciò ad occuparsi di crioscopia nel 1885, una tecnica sviluppata qualche anno prima da F. M. Raoult a Parigi (Raoult, 1882). È un campo che pertiene alla chimica fisica delle soluzioni, lontano da quello delle sintesi organiche, praticato fino allora da Paternò. Van't Hoff, Arrhenius, Beckman, Raoult diventarono i suoi nuovi interlocutori.

Si trattava di un campo di grande attualità e di vitale importanza ai fini della determinazione delle masse molecolari delle sostanze non volatili e si presentava come il proseguimento degli interessi di Cannizzaro. Questi era infatti riuscito ad imporre al Convegno internazionale di chimica a Karlsruhe (1860) i suoi valori dei pesi atomici e ad affermare i concetti di Avogadro sulle molecole biatomiche presenti nei gas elementari.

La misura delle masse atomiche e molecolari era purtroppo limitata dalla metodica di misura in fase vapore. Fortunatamente altri metodi di misura vennero sviluppati successivamente in campo internazionale. Paternò cominciò a lavorare sulla tecnica crioscopica che permetteva di misurare pesi molecolari elevati. I lavori di Van't Hoff sulla pressione osmotica e di Arrhenius sulla dissociazione delle sostanze disciolte in acqua apparvero nel 1887 e permisero di superare le numerose anomalie apparse nella letteratura precedente.

Paternò, seguendo gli interessi di Cannizzaro, passò ad occuparsi di crioscopia, applicando tale metodo alla determinazione delle masse molecolari di numerose sostanze organiche (Paternò, 1885).

I suoi studi successivi sullo stato colloidale furono di grande avanguardia in campo europeo. Paternò ottenne ben presto dei risultati che chiarirono il rapporto diretto fra abbassamento del punto di congelamento delle soluzioni e peso molecolare. Nelle sue mani, la crioscopia acquistò reputazione come tecnica idonea alla determinazione dei pesi molecolari dei composti e per lo studio dei fenomeni di aggregazione colloidale.

Tuttavia, queste ricerche di Paternò sono state in gran parte dimenticate. Pochi sanno quanto la chimica delle soluzioni deve alle sue brillanti osservazioni. Quasi dimenticati risultano infatti gli studi che derivarono dalla sua intuizione pionieristica di utilizzare la crioscopia per caratterizzare la grandezza molecolare di corpi che danno soluzioni colloidali in certi solventi e soluzioni autentiche in altri solventi. Sia gli studi crioscopici sui composti naturali che quelli di chimica colloidale furono di grande avanguardia in campo europeo.

Le osservazioni di Paternò costituiscono anche una importante base su cui la distinzione fra macromolecole e aggregazione colloidale poté essere affermata. Paternò riuscì a caratterizzare le aggregazioni colloidali, distinguendole dai veri polimeri.

La presente nota è dedicata alle sue ricerche nel campo delle soluzioni colloidali.

	Acqua		Acido acetico
	Abb. (°C)	Massa Mol.	Abb. (°C)
Gomma arabica	0.030	4625	—
Tannino	0.085	2643	0.295
Acido gallico	0.070	18500	0.365
Acido digallico	0.125	2055	0.30

Tabella 1: Abbassamento di temperatura di soluzioni di sostanze colloidali in acqua e in acido acetico (Paternò, 1889).

## 2 Le soluzioni colloidali

Le soluzioni colloidali sono caratterizzate dal fatto che le dimensioni del soluto sono molto più grandi di quelle del solvente. Ciò comporta deviazioni dal comportamento delle soluzioni ideali. La crioscopia è un metodo chimico-fisico che, attraverso la misura dell'abbassamento del punto di congelamento di soluzioni rispetto a quello del solvente, permette di risalire alla massa molecolare delle molecole disciolte. Il metodo fu sviluppato a partire dal 1882 da Raoult a Parigi nel suo lavoro sulle proprietà delle soluzioni ideali, e Paternò cominciò ad occuparsene già nel 1896 (Paternò, 1896).

L'attenzione di Paternò fu attratta dalle proprietà delle soluzioni colloidali che si presentavano di difficile caratterizzazione. Forse la crioscopia poteva dare utili indicazioni. Lo stato colloidale di una molecola dissolta in un solvente si verifica a causa del fatto che la grandezza delle molecole del soluto sono molto più grandi rispetto a quelle del solvente. Pertanto, i colloidali differiscono dai cristalloidi perché danno soluzioni colloidali dove le molecole del soluto rimangono aggregate, mentre i cristalloidi danno soluzioni ideali in cui le singole molecole del soluto si trovano isolate nel solvente.

L'aggregazione delle molecole di soluto nella soluzione comporta deviazioni dal comportamento delle soluzioni ideali, in quanto non si può eliminare l'interazione soluto-soluto.

Paternò decise di affrontare il problema della costituzione delle soluzioni colloidali mediante la crioscopia perché questa tecnica permetteva di determinare la massa molecolare delle sostanze disciolte in un solvente. All'epoca (1889) non era chiaro se le sostanze colloidali in acqua si rigonfiano soltanto o si sciolgono veramente. Paternò dimostrò che si tratta di soluzioni in cui le molecole formano degli aggregati molecolari (micelle).

A questo scopo, egli confrontò l'abbassamento di temperatura di soluzioni di sostanze colloidali sia in acqua che in acido acetico, trovando notevoli differenze dovute al diverso stato di aggregazione nei due solventi. Alcuni dei dati riportati in una delle prime pubblicazioni di Paternò (1889) vengono riportati in Tab. 1.

Essi dimostrano, nelle sue parole, che "le sostanze colloidali sciogliendosi in acqua non si disaggregano o si disaggregano molto poco, mentre in acido acetico si disaggregano per ridursi a molecole semplici in soluzioni diluite." La differen-

za fra l'abbassamento del punto di congelamento determinato per le soluzioni in acqua e in acido acetico va ben oltre l'errore del metodo di misura, benché all'epoca le difficoltà di osservare con precisione l'abbassamento delle soluzioni in acido acetico fossero superiori rispetto a quelle delle soluzioni acquose.

La conclusione pionieristica che Paternò trasse da queste osservazioni fu che, nelle sue parole, "la proprietà colloidale di una sostanza non è una proprietà intrinseca inerente alla molecola dei corpi, ma è una proprietà relativa che si manifesta in presenza di un solvente e di un altro no".

Essendo una tecnica basata sulle proprietà colligative delle soluzioni, la crioscopia misura la massa molecolare apparente del soluto, che dipende dalla capacità del solvente utilizzato di promuovere la disaggregazione delle molecole. Un esempio classico è dato dai saponi che sono allo stato colloidale in acqua e diventano monodispersi in etanolo. Anche in questo caso le misure di massa molecolare determinano la dimensione delle micelle, non l'unità molecolare (Bach, 2000; Büchi *et al.*, 1954).

In soluzione diluita, i composti più semplici (cristalloidi) si comportano idealmente e le proprietà colligative producono risultati corretti circa la loro massa molecolare. Di contro, le sostanze più difficili a sciogliersi producono soluzioni colloidali e la crioscopia misura masse molecolari apparenti, in dipendenza dal solvente usato, come dimostrato da Paternò.

Per comprendere appieno l'importanza dei risultati ottenuti da Paternò, occorre rifarsi alle concezioni dell'epoca, in cui mancava una conoscenza adeguata della struttura molecolare di composti naturali come cellulosa, amido, lana, seta, gomma, i quali davano sempre soluzioni colloidali in tutti i solventi. Questi composti si presentavano difficile da caratterizzare mediante le tecniche allora disponibili, consistenti essenzialmente in dissoluzione, precipitazione frazionata, cristallizzazione e distillazione. Mediante queste tecniche i composti naturali, che si decompongono a caldo, spesso insolubili, non potevano essere analizzati e caratterizzati. Il consenso generale dei chimici era a quel tempo che quei composti naturali avessero una struttura costituita da aggregati di molecole a basso peso molecolare tenute insieme da forze intermolecolari, formando micelle a massa molecolare apparente.

È importante ricordare che Paternò, in un suo articolo del 1909 riporta di aver ottenuto, partendo dal vinilbromuro per via fotochimica, "un vero polimero" (il polivinilbromuro), differente dalle sostanze colloidali studiate in precedenza (Paternò, 1909; Paternò and Chieffi, 1909). Ciò sembra dimostrare che la nozione di polimero covalente, anche se non sostenuta da adeguate prove, fosse già presente nei lavori di Paternò. Paternò parla di "composti polimeri, riconosciuti o sospettati". Egli usa la parola polimero per definire correttamente il prodotto della polimerizzazione fotochimica del vinilbromuro. Egli accertò infatti che il vinilbromuro sottoposto alla luce forma un polimero, mentre il bromoacetilene dà luogo al tribromobenzene. Questa osservazione è straordinaria, giacché a quel tempo l'esistenza di sostanze polimeriche era considerata assurda.

Per comprendere la vera portata di questi risultati, occorre rifarsi alla querelle macromolecolare che imperversò nella letteratura tedesca di fine Ottocento. Il

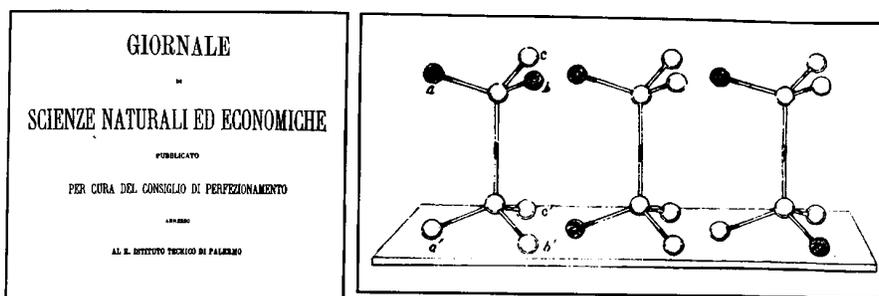


Figura 1: Isometri ipotetici del dibromoetano, dovuti al carbonio tetraedrico.

problema verteva sulla costituzione delle sostanze naturali, la cui struttura veniva allora ritenuta essere un aggregato micellare di piccole unità molecolari che, una volta in soluzione, producono soluzioni colloidali.

Nel 1920 Staudinger poté dimostrare, alla fine di una clamorosa disputa che coinvolse i maggiori chimici tedeschi sostenitori della teoria micellare, che quei composti naturali sono materiali polimerici in cui le unità monomeriche sono tenute insieme da veri e propri legami chimici.

### 3 Nota biografica

Le ricerche più note di E. Paternò riguardano il carbonio tetraedrico (1869) e l'isomeria rotazionale del dibromoetano. In Fig. 1 è riportata la celebre illustrazione relativa agli ipotetici isomeri del dibromoetano, dovuti al carbonio tetraedrico.

Proseguendo le sue ricerche, Paternò raggiunse risultati di grande interesse internazionale anche nel campo della fotochimica. In questo ultimo settore è ben nota la reazione di Paternò-Büchi. Nel rievocare l'opera scientifica di Paternò, non si può trascurare di dare qualche cenno biografico, che serve ad inquadrare la sua figura, sia nel tempo in cui visse che all'interno della scuola di S. Cannizzaro, che sempre lo predilesse e lo designò suo successore.

Emanuele Paternò (Palermo, 1847–1935), marchese di Sessa, discendeva da nobile famiglia ed era imparentato con Cannizzaro, anch'egli di famiglia equestre. Costretto all'esilio assieme alla famiglia perché il padre aveva partecipato ai moti del 1848 contro i Borboni, tornò a Palermo dopo il 1860 e, benché giovanissimo, prese a frequentare il laboratorio di Cannizzaro con tale profitto che all'epoca della sua laurea (1871) aveva già molti e importanti lavori al suo attivo e quell'anno stesso fu nominato professore a Torino. Nel 1872 fu nominato professore a Palermo, alla cattedra di Cannizzaro, che si era trasferito a Roma. Occorre ricordare che allora la sede di Roma era divenuta privilegiata poiché il nuovo governo intendeva farne un centro scientifico in grado di competere con i grandiosi istituti di ricerca sorti in altre capitali d'Europa; Cannizzaro ebbe i mezzi con cui potenziare le ricerche e proseguire quella scuola che aveva iniziato a formare a Palermo.

Anche Paternò, nel frattempo divenuto Rettore a Palermo (1885–1890), era

destinato a seguire il maestro a Roma. Fu chiamato nel 1892 a Roma alla cattedra di Chimica Applicata. Paternò successe poi a Cannizzaro nella cattedra di Chimica generale nel 1910. Il trasferimento di Paternò a Roma fu l'ultimo atto dell'abbandono di Palermo da parte dei suoi allievi migliori, e segnò il declino della chimica siciliana.

Paternò fu tra i fondatori della Gazzetta 1970, e ne curò la stampa a Palermo e poi a Roma. Cannizzaro gli fu sempre grato di questa sua opera infaticabile a favore della sua rivista. Nello storico Pro Memoria si legge: "Il dì 20 Settembre 1870, mentre suonavano le campane per la occupazione di Roma, e poi il 29 Settembre, fu fondato in questo laboratorio di chimica (Via Romana 18) La Gazzetta Chimica Italiana. Presenti i Professori S. Cannizzaro; F. Selmi; P. Tassinari; U. Schiff; L. Gabba; e gli Aiuti: E. Paternò; I. Guareschi. Paternò fu anche detto il "Presidente Scienziato e il "Patriarca della chimica italiana".

## Bibliografia

- Anschütz, R. (1929). *Der Chemiker August Kekulé. Band 1: Leben und Wirken* (Verlag Chemie, Berlin).
- Bach, T. (2000). *Stereoselective Intermolecular [2 + 2]-Photocycloaddition Reactions and Their Application in Synthesis*. *Synthesis* **1998**(05), 683. doi:[10.1055/s-1998-2054](https://doi.org/10.1055/s-1998-2054).
- Büchi, G., Inman, C. G., and Lipinsky, E. S. (1954). *Light-catalyzed Organic Reactions. I. The Reaction of Carbonyl Compounds with 2-Methyl-2-butene in the Presence of Ultraviolet Light*. *J. Am. Chem. Soc.* **76**(17), 4327. doi:[10.1021/ja01646a024](https://doi.org/10.1021/ja01646a024).
- Cannizzaro, S. (1869). *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche* **5**, 208.
- Montaudo, G. (2010). *L'opera scientifica di Emanuele Paternò*. *Boll. Accad. Gioenia Nat. Sci. (Catania)* **43**(371), SFE51. doi:[10.35352/gioenia.v43i371.105](https://doi.org/10.35352/gioenia.v43i371.105).
- Paternò, E. (1869). *Intorno all'azione del percloruro di fosforo sul clorale*. *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche* **5**, 117.
- Paternò, E. (1889). *Comportamento delle sostanze colloidalì rispetto alla legge di Raoult*. *Gazz. Chim. It.* **19**, 684.
- Paternò, E. (1909). *Sintesi in chimica organica per mezzo della luce*. *Gazz. Chim. It.* **39**(I), 237.
- Paternò, E. (1913). *Studi sulle soluzioni colloidali*. *Gazz. Chim. It.* **43**, 501.
- Paternò, E. and Chieffi, G. (1909). *Gazz. Chim. It.* **39**(I), 237.
- Paternò, E. and Nasini, R. (1886). *Sulla determinazione del peso molecolare delle sostanze organiche per mezzo del punto di congelamento delle loro soluzioni*. *Gazz. Chim. It.* **16**, 262.
- Raoult, F. M. (1882). *Loi de congélation des solutions aqueuses des matières organiques*. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **94**, 1517–1519.