

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIX.

1902

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1902

Elettrochimica. — *Misura della diffusione elettrolitica, dei numeri di trasporto e della mobilità dei ioni* (1). Nota I di PAOLO STRANEO, presentata dal Socio A. COSSA.

Considerazioni generali. — La teoria della propagazione dell'elettricità attraverso gli elettroliti, quando si voglia tener conto anche solamente dei principali fenomeni che la accompagnano, presenta gravi difficoltà, che non possono attualmente venire superate in causa della nostra incompleta conoscenza di alcuni di questi fenomeni. Essa sarebbe però di grandissima utilità non solo dal lato scientifico, ma anche da quello delle applicazioni. Infatti, come osserva Kohlrausch in un suo interessante lavoro (2), molti sono i casi pratici in cui sarebbe utile di conoscere le successive modificazioni di un elettrolito in riposo percorso da una corrente elettrica. Invece le nostre conoscenze in proposito sono ancora estremamente limitate.

Consideriamo un cilindro contenente una soluzione di un elettrolito e percorso da una corrente elettrica di densità uniforme. Se originariamente lo stato di questo elettrolito in ogni sezione normale all'asse era solo funzione dell'altezza x di essa, il problema della determinazione dello stato dell'elettrolito in tutti i tempi dipenderà da una sola coordinata, l'altezza x . Basandoci sulla teoria delle soluzioni di Van t'Hoff e della migrazione dei ioni di Hittorf, potremo esprimere la quantità di sostanza S che nell'unità di tempo attraversa una sezione q del cilindro colla nota formula:

$$1) \quad S = -Dq \frac{\partial p}{\partial x} + i \{ n - (1 - n) \} \varepsilon$$

In essa D indica il coefficiente di diffusione dell'elettrolito relativamente alla pressione osmotica, i l'intensità della corrente, ε l'equivalente elettrochimico dell'elettrolito. Finalmente n indica il numero di trasporto del catione e quindi $1 - n$ quello dell'anione.

Per poter trattare il problema generale applicando questa legge, sarebbe necessario esprimere analiticamente i valori del coefficiente D , di n e della variabile p in funzione della concentrazione.

Le ricerche di Hittorf hanno dimostrato in modo certo che per alcuni elettroliti n varia assai colla concentrazione; non si posseggono però ancora attualmente sufficienti misure per poter determinare questa funzione.

(1) Ricerche eseguite nel laboratorio di Elettrochimica del R. Museo Industriale Italiano in Torino nel mese di agosto 1901.

(2) F. Kohlrausch, *Ueber Konzentrations-Verschiebungen durch Elektrolyse im Innern von Lösungen und Lösungsgemischen*. Wied. Annalen, Band. 62.

I metodi di misura ordinariamente impiegati si prestano assai poco a questa determinazione, perchè fondati sulla produzione di forti differenze di concentrazioni in vicinanza dei due elettrodi e non possono quindi fornire che dei valori medi del numero di trasporto. Coll'impiego di diaframmi porosi si riesce a misurare producendo limitate variazioni di concentrazioni, ma il valore che si ottiene può in alcuni casi venire notevolmente influenzato dalla presenza del diaframma.

Perchè un metodo di misura possa dare risultati buoni, deve escludere completamente l'impiego di diaframmi e richiedere differenze di concentrazioni molto piccole. Allora solamente si potrà parlare di un coefficiente di diffusione e di un numero di trasporto per quella data concentrazione. Siccome poi queste due quantità sono assai variabili colle condizioni fisiche e collo stato di purezza dell'elettrolito impiegato, sarà bene che il metodo permetta di eseguire la loro determinazione con un solo apparecchio, funzionante sempre in identiche condizioni.

Io mi propongo di esporre un metodo per la misura del coefficiente di diffusione D e del numero di trasporto n , che soddisfaccia alle predette condizioni; esso avrà inoltre sui metodi attualmente impiegati il vantaggio della speditezza, perchè tutta la misura si potrà eseguire in un tempo arbitrariamente piccolo. Esso potrà inoltre servire per la determinazione delle mobilità assolute U e V dei ioni impiegando la relazione esistente, secondo la teoria osmotica delle soluzioni, fra il coefficiente di diffusione e le mobilità.

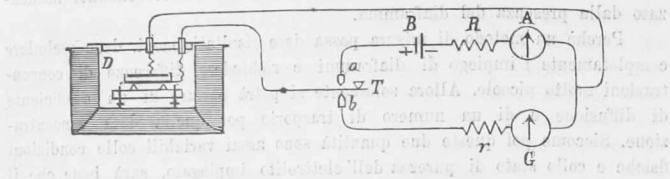
La teoria della diffusione elettrolitica, dovuta a Nernst, fu sottoposta a molte verifiche sperimentali e confermata in modo sufficiente per poter essere presa a base di un metodo di misura delle mobilità dei ioni. In ogni caso il metodo che esporrò, potrà sempre servire alla misura del coefficiente di diffusione dell'elettrolito e dei numeri di trasporto, indipendentemente da qualsiasi ipotesi sulla natura delle soluzioni. Allora si farà solo uso della legge elementare di Fick per la idrodifusione; la quantità di sostanza che si diffonderà attraverso la superficie unitaria del cilindro considerato sarà allora, indicando con c la concentrazione dell'elettrolito:

^{1 bis)}

$$S' = -D' \frac{\partial c}{\partial x} + \nu - (1 - \nu) i \epsilon.$$

Descrizione del metodo. — Il concetto fondamentale di questo metodo consiste nel porre l'elettrolito da studiarsi fra due elettrodi orizzontali, collocati ad una piccola distanza l'uno dall'altro, nel provocare mediante una corrente elettrica di densità convenientemente scelta, uno spostamento dell'elettrolito dall'alto in basso e nel calcolare dalle variazioni delle concentrazioni in vicinanza degli elettrodi i valori di D ed n . Specialmente semplice si presenta il caso, al quale sono limitate queste prime ricerche, in

cui l'elettrolito è un sale del metallo degli elettrodi. Esso presenta allora una certa analogia con quello impiegato dal prof. H. F. Weber (1) per la verifica della legge di Fick. Le misure necessarie si possono eseguire facilmente mediante la disposizione sperimentale rappresentata dallo schema seguente:



L'apparecchio D in cui avveniva la diffusione era costituito da due dischi di metallo dello spessore di circa 1 cm, e del diametro di 9 cm, separati l'uno dall'altro da tre pezzetti di vetro, che nelle diverse misure avevano spessori differenti variabili da 1 a 5 mm.

Il disco inferiore era circondato da una striscia di ebanite alta circa 3 cm, che serviva per trattenere il liquido, ed era collocato su un supporto con viti d'orizzonte e livello; il tutto era rinchiuso in una cassa di zinco circondata da acqua per mantenere la temperatura costante. B era un accumulatore, R un reostato per regolare l'intensità della corrente, A un amperometro; G era un galvanometro di grande resistenza (10000 Ω) avente in serie un reostato r pure di grandissima resistenza; T era un commutatore a tasto.

La misura veniva eseguita nel seguente modo: Si stabiliva la comunicazione del tasto T con *a*, così si chiudeva il circuito B R A D e si mandava attraverso l'elettrolito una corrente opportunamente stabilita e di intensità *i* mantenuta costante mediante il reostato R e l'amperometro A. Di tempo in tempo, spingendo rapidamente il tasto T in contatto con *b*, si interrompeva il circuito B R A D e si chiudeva invece il circuito r G D; si poteva così, data la grande resistenza del galvanometro e della resistenza in serie (durante questa misura 50000 Ω) misurare la forza elettromotrice in D e calcolare, come vedremo in seguito, la differenza delle concentrazioni dell'elettrolito in contatto degli elettrodi. Quando questa forza elettromotrice era divenuta stazionaria, si interrompeva il circuito B R A D mandando il tasto T nella sua posizione intermedia e si osservava ogni 15 secondi la forza elettromotrice in D chiudendo per un istante il circuito del galvanometro. Siccome, come vedremo in seguito, non si possono utilizzare che le

(1) H. F. Weber, *Untersuchungen über das Elementargesetz der Hydrodiffusion*. Wied. Ann. 7.

misure eseguite dopo un certo tempo dall'interruzione della corrente i ; bisognava aumentare la sensibilità del galvanometro e ridurre la resistenza del reostato r a 10000 Ω . La quantità di elettricità che passava attraverso il galvanometro durante l'istante di chiusura era così piccola, che non poteva avere alcuna influenza sullo stato degli elettrodi o dell'elettrolito: essa non raggiungeva mai il valore di un milionesimo di coulomb. Dai valori successivi della forza elettromotrice misurata si calcolavano i decrementi logaritmici di due in due minuti primi e se ne faceva il valore medio. Con esso e con quello della forza elettromotrice stazionaria precedentemente misurata si calcolavano D ed n e quindi anche U e V .

Questo calcolo dipenderà dallo stato di purezza dell'elettrolito e dalle sue concentrazioni. Noi considereremo dapprima il caso di una soluzione diluita di un solo elettrolito; in seguito tratteremo il caso di soluzioni concentrate e poi quello di soluzioni di parecchi elettroliti.

Teoria per una soluzione diluita di un solo elettrolito. — Partendo dalla legge espressa dall'equazione 1^{bis}, si stabilisce facilmente che l'equazione che presiede ai fenomeni di diffusione nell'interno di un elettrolito, è la nota equazione alle derivate parziali:

$$(2) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Per le ricerche di Hittorf si sa inoltre, che la quantità di sale che scompare dallo strato infinitesimo in contatto col catodo, nel tempo t , per l'azione di una corrente costante i è eguale a:

$$i(1-n)\epsilon t,$$

in cui n è come precedentemente il numero di trasporto del catione, ϵ l'equivalente elettrochimico dell'elettrolito. Parimenti nello strato infinitesimo in contatto coll'anodo apparirà, nel tempo t , la stessa quantità di sale. Se poniamo l'origine delle coordinate x al catodo ed indichiamo con L la distanza dei due elettrodi, con q la superficie, e supponiamo la concentrazione originariamente uniforme c_0 , il nostro problema si ridurrà alla ricerca di una soluzione dell'equazione (2), soddisfacente inoltre alle condizioni:

$$(3) \quad \text{al catodo } x=0 \quad qD' \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = i(1-n)\epsilon \quad \text{per ogni tempo}$$

$$(4) \quad \text{all'anodo } x=L \quad qD' \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=L} = i(1-n)\epsilon \quad \text{per ogni tempo}$$

$$(5) \quad t=0 \quad c=c_0 \quad \text{in ogni punto.}$$

Questo problema essendo identico a quelli che si incontrano nella teoria della propagazione del calore, può essere risolto rapidamente. Si vedrebbe

allora, ciò che d'altra parte è fisicamente evidente, che la concentrazione in ogni punto tende verso un valore stazionario, che si può anche semplicemente calcolare supponendo $\frac{dc}{dt} = 0$ e quindi cercando una soluzione dell'equazione

$$\frac{d^2c}{dx^2} = 0,$$

tale che siano soddisfatte le condizioni (3) e (4). Procedendo con notissimi metodi si ottiene:

$$(6) \quad c_s = c_0 + \frac{i\varepsilon(1-n)}{D'q} \left(x - \frac{L}{2} \right).$$

Quest'equazione ci dice che la concentrazione nella sezione intermedia $x = \frac{L}{2}$ non è variata e che le concentrazioni al catodo ed all'anodo sono rispettivamente:

$$(7) \quad (c_s)_{x=0} = c_0 - \frac{i\varepsilon(1-n)}{D'q} \frac{L}{2} \quad \text{e} \quad (c_s)_{x=L} = c_0 + \frac{i\varepsilon(1-n)}{D'q} \frac{L}{2}.$$

Avendo supposto la soluzione diluita e quindi l'elettrolito completamente dissociato, potremo calcolare la forza elettromotrice E_s della pila a concentrazione risultante servendoci della nota formula di Nernst:

$$E_s = - \frac{0,0000866}{n'} \frac{2v}{u+v} T \ln \frac{(c_s)_{x=L}}{(c_s)_{x=0}} \text{ volta.}$$

Ma avendosi per la definizione di $1-n$:

$$1-n = \frac{v}{u+v},$$

l'espressione della forza elettromotrice cercata sarà:

$$(8) \quad E_s = - \frac{0,0000866}{n'} 2(1-n) T \ln \frac{(c_s)_{x=L}}{(c_s)_{x=0}} \text{ volta.}$$

Poniamo per brevità $\frac{i\varepsilon(1-n)}{D'q} \frac{L}{2} = h$; allora sarà:

$$\log. \frac{(c_s)_{x=L}}{(c_s)_{x=0}} = \log. \frac{1 + \frac{h}{c_0}}{1 - \frac{h}{c_0}} = 2 \left\{ \frac{h}{c_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{h}{c_0} \right)^3 + \frac{1}{5} \left(\frac{h}{c_0} \right)^5 + \dots \right\}$$

Se h è sufficientemente piccolo si potranno trascurare tutti i termini della serie eccetto il primo; praticamente, per ridurre l'errore che si com-

mette, a meno di un centesimo, basterà che h sia minore di $0,52 \times c_0$. Nelle esperienze eseguite ciò è sempre verificato. Ne segue che la forza elettromotrice stazionaria fra i due elettrodi sarà:

$$(9) \quad E_s = 2 \frac{0,0000866}{n'} \frac{T(1-n)^2}{D'} \frac{i}{q} L \frac{\varepsilon}{c_0} \text{ Volta.}$$

Abbiamo così una prima relazione fra n e D' . Nel caso che la concentrazione iniziale fosse troppo piccola o l'intensità della corrente troppo grande perchè sia rigorosa la semplificazione introdotta, si potrà calcolare una correzione, tenendo conto del secondo termine della serie $\frac{1}{3} \left(\frac{h}{c_0}\right)^3$.

Per dedurre la seconda relazione che ci è necessaria fra n e D' , consideriamo lo stato variabile della concentrazione quando si interrompe la corrente i . Cominciando a contare il tempo da quell'istante, si dovrà cercare una soluzione dell'equazione differenziale (2) soddisfacente alle condizioni:

$$(10) \quad \left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = 0, \quad \text{e} \quad \left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=L} = 0 \quad \text{per ogni tempo}$$

e $c = c_s$ per $t = 0$ (vedi eq. 6).

Procedendo con noti metodi analitici, si ottiene la seguente soluzione del problema:

$$(11) \quad c = c_0 - \frac{L}{\pi^2} i \frac{\varepsilon(1-n)}{D'} \frac{L}{q} \left\{ e^{-\frac{\pi^2}{L^2} D' t} \cos. \frac{\pi}{L} x + \frac{1}{9} e^{-\frac{9\pi^2}{L^2} D' t} \cos. \frac{3\pi}{L} x + \dots \right\}$$

Osserviamo ora che i termini successivi della serie vanno rapidamente decrescendo e che basterà un tempo non molto lungo, perchè tutti i termini siano trascurabili innanzi al primo. Allora la concentrazione si potrà rappresentare con un'equazione della forma:

$$c = c_0 - \text{Cost.} e^{-\frac{\pi^2}{L^2} D' t} \cos. \frac{\pi}{L} x.$$

Ai due elettrodi la concentrazione sarà quindi:

$$(c)_{x=0} = c_0 - \text{Cost.} e^{-\frac{\pi^2}{L^2} D' t} \quad \text{e} \quad (c)_{x=L} = c_0 + \text{Cost.} e^{-\frac{\pi^2}{L^2} D' t}$$

Procedendo come per il caso della concentrazione stazionaria, si dimostra che la forza elettromotrice fra i due elettrodi sarà data dalla formula:

$$(12) \quad E = \text{cost.} e^{-\frac{\pi^2}{L^2} D' t}.$$

Formando il decremento logaritmico per l'intervallo di tempo Δt si deduce:

$$(13) \quad \ln \frac{(E)_t}{(E)_{t+\Delta t}} = \frac{\pi^2}{L^2} D' \Delta t.$$

Quest'equazione ci permette di calcolare il valore del coefficiente D' ed in seguito mediante la (9) il valore di n .

Nel caso poi dell'elettrolito completamente dissociato, si ha per la definizione stessa dei numeri di trasporto:

$$(14) \quad n = \frac{U}{U+V};$$

ed anche secondo Nernst (Theoretische Chemie, pag. 258):

$$(15) \quad D' = \frac{2UV}{U+V} RT.$$

Si possono quindi calcolare le mobilità U e V dei ioni. Naturalmente tutte le quantità che si incontrano in queste formule si devono esprimere nello stesso sistema di unità.

Esempio sperimentale. — Una serie sistematica di misure intraprese con questo metodo non potrà essere pubblicata che fra breve tempo. Possiamo intanto come esempio considerare una determinazione eseguita su solfato di zinco fra elettrodi di zinco amalgamati. La superficie di ognuno dei dischi in contatto coll'elettrolito era di 63,5 cm²; lo spessore dello strato liquido era di 0,2 cm. La concentrazione iniziale della soluzione di solfato di zinco era $\frac{1}{10000}$ della normale. La forza elettromotrice stazionaria ottenuta facendo attraversare l'elettrolito dal basso in alto da una corrente di intensità di 4,94 10⁻⁵ amp. era di 0,024 volta. La temperatura era di 23° cent., quindi $T = 296$. Si deduceva quindi dalla formula (9):

$$\frac{(1-n)^2}{D'} = \frac{0,024 \cdot 63,5 \cdot 10^3 \cdot 2}{0,0000866 \cdot 294 \cdot 4,94 \cdot 0,2 \cdot 1,036} = 1,175 \cdot 10^5.$$

Il valore medio del decremento logaritmico era 0,0710, quindi il valore del coefficiente D' era secondo la formula (13):

$$D' = 0,0710 \frac{0,04}{9,87} \frac{1}{60} = 4,8 \cdot 10^{-6}.$$

Si deduce quindi:

$$n = 0,252 \quad 1 - n = 0,748. \quad (21)$$

I valori delle mobilità U e V dedotti dalle equazioni (14) e (15), esprimendo tutte le diverse quantità nello stesso sistema di unità, in modo da avere le mobilità assolute secondo Kohlrausch (vedi Nernst, Theoretische Chemie, pag. 359) sono:

$$U = 25,4 \cdot 10^{-13} \quad V = 75,3 \cdot 10^{-13}$$

Per passare dai valori di queste mobilità assolute ai valori delle mobilità relative u e v , ordinariamente impiegati, basterà ricordare le relazioni:

$$U = u \cdot 1,036 \cdot 10^{-13} \quad V = v \cdot 1,036 \cdot 10^{-13}$$

Si ricaverà così:

$$u = 24,6 \quad v = 72,9$$

Questi valori concordano sufficientemente con quelli dedotti dalle misure, eseguite separatamente, della conducibilità molecolare e dei numeri di trasporto. Mi riservo di dare prossimamente i risultati sperimentali di molte misure intraprese per diversi sali e diversi metalli.

Fisica. — *Determinazione del potenziale elettro-statico mediante la deformazione d'una superficie liquida* (1). Nota del dott. CAMILLO CARPINI, presentata dal Socio BLASERNA.

Una superficie liquida conduttrice si deforma quando, dal di sopra, si avvicini ad essa un corpo elettrizzato. È nota la natura di tale deformazione quando la superficie del liquido conduttore ed in comunicazione col suolo è indefinita, il corpo elettrizzato una sfera, ed il sollevamento del liquido al disotto della sfera è tale da potersi ritenere non alterata la distribuzione elettrica che si avrebbe se il liquido fosse impedito di muoversi. Se indichiamo con a il raggio della sfera, con E il suo potenziale, con c la distanza del centro della sfera dalla sua immagine rispetto alla superficie del liquido, la cui densità è d , con g il valore della gravità, e con ρ il raggio di curvatura della superficie liquida deformata nel suo punto ombelicale, si ha la seguente relazione (2):

$$(1) \quad E^2 = \frac{\pi g d}{3c^2 A^2_1} \frac{a^6}{HK} \frac{1}{\rho}$$

essendo:

$$H = 4 \frac{a^3}{c^3} \sum_0^{\infty} \frac{A_{n+1} + A_n}{(A_{n+1} - A_n)^2} + \sum_0^{\infty} \frac{A_{n+1}}{\left(A_{n+1} \frac{c^2}{2a^2} - (A_{n+1} + A_n) \right)^2},$$

$$K = 16 \frac{a^5}{c^5} \sum_0^{\infty} \frac{(A_{n+1} + A_n)^3}{(A_{n+1} - A_n)^4} + \frac{c^2}{a^2} \sum_0^{\infty} \frac{A_{n+1}^3}{\left(A_{n+1} \frac{c^2}{2a^2} - (A_{n+1} + A_n) \right)^4},$$

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto fisico di Roma.

(2) A. Sella, R. Accademia Lincei. Luglio 1900.