

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCC.
1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

Fisico-chimica. — *Sulla diffusione degli elettroliti nei colloidi.*
 Nota di G. GALEOTTI, presentata dal Corrispondente A. LUSTIG.

Secondo la teoria di Nernst e Planck la F. E. M. di una pila di concentrazione, costituita da due elettrodi reversibili di seconda specie, immersi l'uno in una soluzione di concentrazione c_0 , l'altro in una soluzione di concentrazione c_1 , è, per il caso di un elettrolito binario, data dalla formola

$$(1) \quad E = \frac{RT}{F} \frac{2u}{u+v} \ln \frac{c_0}{c_1}$$

in cui R è la costante dei gas da esprimersi in unità elettriche ($R = 8.312$), F l'equivalente elettrochimico ($F = 96540$), T la temperatura assoluta (per 18° centigradi $T = 291$) e u e v sono le velocità di migrazione del catione e dell'anione.

Ora, sostituendo alle quantità c_0, c_1 certe funzioni del tempo, quali son date dalla integrazione della equazione differenziale della diffusione

$$(2) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = k^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

si ottiene pure E in funzione del tempo, e dal confronto di questi valori di E con quelli che si possono ottenere sperimentalmente, misurando a varie riprese la F. E. M. di una adatta pila di concentrazione, si può verificare se e per quali casi valga il principio contenuto nella equazione sovra scritta.

Nella (2) si suppone che la diffusione avvenga parallelamente all'asse delle x . La concentrazione c è una funzione del tempo t e di x . La costante k^2 è il coefficiente di diffusione ⁽¹⁾ dipendente dalla motilità degli ioni sotto l'influenza della pressione osmotica e delle forze elettrostatiche che agiscono fra di essi.

Fermiamoci a considerare il caso di un cilindro di diffusione di sezione qualsiasi e limitato dalle due superficie (superficie degli elettrodi)

$$\begin{aligned} & x = 0 \quad , \quad x = 1 \\ \text{ed inoltre sia} \quad & \frac{\partial c}{\partial x}_{x=0} = \frac{\partial c}{\partial x}_{x=1} = 0 \end{aligned}$$

il che realmente si verifica nelle condizioni sperimentali del caso da me

⁽¹⁾ Cfr. Nernst, *Theoretische Chemie*, 2ª edizione, 1898, pp. 358 e 359.

considerato poichè, come si vedrà in seguito, la concentrazione inizialmente è massima e per un certo tratto costante in vicinanza di $x=0$ e minima e per un certo tratto pure costante in vicinanza di $x=1$: nel decorso del tempo poi le condizioni di massimo e di minimo, in corrispondenza di questi due punti, si mantengono per ragione della continuità del fenomeno.

Una soluzione particolare della (2) la quale soddisfacciano alla condizione

$$x=0 \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0$$

è

$$c = e^{-\alpha^2 k^2 t} \cdot \cos \alpha x$$

dove α è una grandezza positiva qualsiasi.

Dalla seconda condizione

$$x=1 \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0$$

si ottiene

$$\alpha \operatorname{sen} \alpha = 0$$

di cui le radici sono:

$$0, \pi, 2\pi, 3\pi, \dots, n\pi.$$

Alle condizioni sovraesposte si soddisfa quindi con l'integrale

$$c = \sum_0^{\infty} A_n e^{-n^2 \pi^2 k^2 t} \cos n\pi x$$

ovvero

$$(3) \quad c = A_0 + \sum_1^{\infty} A_n e^{-n^2 \pi^2 k^2 t} \cos n\pi x \quad (1).$$

La determinazione dei coefficienti A_0, A_1, \dots, A_n può facilmente eseguirsi per mezzo delle formole di Fourier. A tal fine facciamo la trasformazione

$$y = \pi x$$

e vediamo come si comporta la funzione $c(y)$ nell'istante iniziale, quando per $t=0$ la (3) diviene

$$c(y) = A_0 + \sum_1^{\infty} A_n \cos ny.$$

Come si vedrà in seguito, le condizioni dell'esperimento son tali che all'inizio abbiamo

$$\left. \begin{array}{l} \text{tra } x=0 \text{ e } x=\frac{1}{2} \\ \text{ovvero tra } y=0 \text{ e } y=\frac{\pi}{2} \end{array} \right\} c = c_0 \text{ (costante)}$$

(1) Cfr. Kirchoff, *Theorie der Wärme*, Leipzig, Teubner, 1894, pp. 30 e 31.

considerando inoltre come si vede in figura la successione iniziale
 è massima e per un certo tempo costante in $x = 0$ e minima
 tra $x = \frac{1}{2}$ e $x = 1$ } $c = c_1$ (costante),
 ovvero tra $y = \frac{\pi}{2}$ e $y = \pi$ }

Le formule di Fourier ci danno ora le A_0, A_n per mezzo della funzione $c(y)$ conosciuta in tutto l'intervallo $(0, \pi)$. Si ha:

$$A_0 = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} c(y) dy$$

$$A_n = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} c(y) \cos ny \cdot dy$$

e quindi

$$A_0 = \frac{c_0}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} dy + \frac{c_1}{\pi} \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} dy = \frac{c_0 + c_1}{2}$$

$$A_n = \frac{2}{\pi} \left[c_0 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos ny \cdot dy + c_1 \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \cos ny \cdot dy \right]$$

$$A_n = \frac{2}{n\pi} (c_0 - c_1) \operatorname{sen} \frac{n\pi}{2}$$

e cioè

$$A_{2n} = 0 \quad A_{2n+1} = (-1)^n \frac{2}{(2n+1)\pi} (c_0 - c_1). \quad (3)$$

Quindi, per la sostituzione di questi valori dei coefficienti nella (3), risulta come integrale generale

$$c = \frac{c_0 + c_1}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2}{(2n+1)\pi} (c_0 - c_1) \cdot \cos(2n+1)y \cdot e^{-(2n+1)\pi^2 k^2 t},$$

sulla cui convergenza non può sorgere alcun dubbio.

Chiamando ora C_0 il valore di questa funzione di t in corrispondenza di $x = 0$, cioè di $y = 0$, abbiamo

$$(4) \quad C_0 = \frac{c_0 + c_1}{2} + \frac{2}{\pi} (c_0 - c_1) e^{-k^2 \pi^2 t} - \frac{2}{3\pi} (c_0 - c_1) e^{-9k^2 \pi^2 t} + \dots$$

e analogamente per C_1 in corrispondenza di $x = 1$, cioè di $y = \pi$

$$(5) \quad C_1 = \frac{c_0 + c_1}{2} - \frac{2}{\pi} (c_0 - c_1) e^{-k^2 \pi^2 t} + \frac{2}{3\pi} (c_0 - c_1) e^{-9k^2 \pi^2 t} - \dots$$

Quindi la (1) diventa

$$(6) \quad E = \frac{RT}{F} \frac{2u}{u+v} \ln \frac{a_0 + a_1 e^{-k^2 \pi^2 t} - a_2 e^{-9\pi^2 k^2 t} + \dots}{a_0 - a_1 e^{-k^2 \pi^2 t} + a_2 e^{-9\pi^2 k^2 t} - \dots}$$

dove per brevità di scrittura si è posto

$$a_0 = \frac{c_0 + c_1}{2} \quad a_1 = \frac{2}{\pi} (c_0 - c_1) \quad a_2 = \frac{2}{3\pi} (c_0 - c_1) \dots$$

Vediamo ora, come verifica, che cosa divengono le due serie (4) e (5) per $t=0$. Si vede subito che è

$$C_0 = \frac{c_0 + c_1}{2} + (c_0 - c_1) \frac{2}{\pi} \left(1 - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \frac{1}{7} \dots \right)$$

e, tenendo conto che la espressione tra parentesi è lo sviluppo di $\operatorname{arctg} x$ per $x=1$, cioè $\frac{\pi}{4}$,

$$C_0 = \frac{c_0 + c_1}{2} + \frac{c_0 - c_1}{2} = c_0$$

e analogamente si ha

$$C_1 = \frac{c_0 + c_1}{2} - \frac{(c_0 - c_1)}{2} = c_1.$$

La (6) diventa quindi:

$$E_{t=0} = \frac{RT}{F} \frac{2u}{u+v} \ln \frac{c_0}{c_1}$$

cioè, come invero doveva essere, prima che si inizi la diffusione, la E risulta semplicemente una funzione delle concentrazioni agli elettrodi.

Per $t=\infty$ le due serie (4) e (5) si riducono al 1° termine e quindi la E tende logicamente a 0.

La costante k^2 può risultare da una qualsiasi misurazione per mezzo della equazione trascendente (6). Per determinarla mi son servito con buon risultato di un metodo grafico abbastanza semplice.

Fissati due valori corrispondenti di E e di t , E_0 e t_0 , la equazione (6) viene spezzata nei suoi due membri

$$\frac{E_0 F}{RT} \frac{2u}{u+v} + \ln (a_0 - a_1 e^{-\pi^2 k^2 t_0} + a_2 e^{-9\pi^2 k^2 t_0} - \dots) = \xi = f_1(k^2)$$

$$e \quad \ln (a_0 + a_1 e^{-\pi^2 k^2 t_0} - a_2 e^{-9\pi^2 k^2 t_0} + \dots) = \eta = f_2(k^2).$$

Disegnando le due curve

$$\xi = f_1(k^2) \quad \text{e} \quad \eta = f_2(k^2)$$

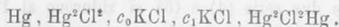
si ottiene, corrispondentemente al punto del loro incontro, il valore di k^2 che soddisfa la (6).

Il processo si può ripetere per altre coppie di valori di E e di t , e quindi si può determinare la k^2 con un'approssimazione sufficiente e tale che la curva, che mediante essa si ottiene dalla (6), risulti identica alle curve sperimentali.

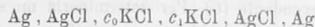
Ho applicato le formule sovraesposte per verificare se la diffusione degli elettroliti nei colloidi avvenga proprio secondo il principio contenuto nell'equazione differenziale (2), come in realtà è stato affermato in seguito alle classiche ricerche di Graham e di Voigtländer e d'altri (1). Ma il metodo da me impiegato è considerevolmente più esatto di quelli che per consimili esperienze furono posti in uso finora.

Come colloide ho scelto la gelatina purificata con una lunga dialisi, finché non si avevano più che scarsissime ceneri, *esenti affatto da cloruri*. Come elettroliti ho usato dapprima sali di Zn, di Cu e di Ag, ma i risultati ottenuti con questi sali non sono tanto precisi quanto quelli che ora esporrò, poichè il grado di dissociazione di questi composti è influenzato dalla presenza della gelatina e quindi non si può direttamente calcolare la concentrazione effettiva degli ioni metallici all'inizio della esperienza. Neppure la determinazione della conducibilità delle miscele già fatte è in questo riguardo bastevole. Tuttavia anche da queste esperienze mi risultarono curve somiglianti a quelle che più tardi ho ottenuto col KCl.

Come è noto, l'insieme di due dei cosiddetti elettrodi a calomelano, con differente concentrazione dell'elettrolito, costituisce una pila di concentrazione di seconda specie del tipo



Analoga a questa è una pila di concentrazione così costituita:



che deve avere la stessa F. E. M. della precedente.

Praticamente le pile furono da me così costruite:

Per la prima ho impiegato quattro anelli di vetro con un diametro di circa 18 mm. e dell'altezza di 5 mm. esatti.

(1) Graham, Liebig's Annalen, vol. 77, pp. 56 e 129 (1851); vol. 80, pag. 197 (1851); Berthollet, *Essai de statique chimique*, Paris 1803; Fick, Poggendorf's Annalen, vol. 94, pag. 59 (1855); Weber, Wiedemann's Annalen, vol. 7 (1879); Stefan, Wien. Akad. Berichte, vol. 79 (1879); Wetham, Zeitschr. f. physik. Chemie, vol. 11, pag. 220 (1893).

Uno di questi veniva attaccato con un po' di cera di Spagna ad una lastra di vetro, lasciando passare un filo di platino tra l'anello e la lastra. Poi versavo dentro l'anello del mercurio ben purificato, finchè la superficie del mercurio era a livello del bordo dell'anello, spolveravo il mercurio con un po' di calomelano e sovrapponevo al primo anello, un altro, previamente riempito di gelatina contenente KCl in concentrazione normale. Quindi sovrapponevo un secondo anello al terzo, pure riempito di gelatina contenente KCl in concentrazione $\frac{n}{100}$, spolveravo la superficie libera della gelatina con calomelano, ponevo il quarto anello vuoto sopra il terzo, e lo riempivo con mercurio metallico. Un altro filo di platino immerso nel mercurio mi serviva per condurre la corrente all'apparecchio di misurazione.

Le pile a AgCl erano costruite più semplicemente. Sovra ciascuna di due piccole lastre di argento puro (argento di coppella) fissavo, mediante cera di Spagna, uno degli anelli di vetro sopra accennati, poi riempivo le vaschette così formate con HCl allungato, collegavo le lastre d'argento con il polo positivo di una batteria e immergevo nel liquido un elettrodo di platino congiunto col polo negativo. Così l'argento si ricopriva di uno strato uniforme di AgCl. Dopo accurato lavaggio una di queste vaschette era riempita con gelatina contenente KCl in concentrazione normale; l'altra con gelatina contenente KCl in concentrazione $\frac{n}{100}$. Appena avvenuta la consolidazione del colloide rovesciavo una vaschetta sull'altra, facendo combaciare perfettamente le due superfici di gelatina. Con tali pile così costruite realizzavo dunque le condizioni ricordate a pagg. 112 e 113 di aver cioè i due elettrodi in forma di larghe superficie piane, disposte parallelamente, alla distanza di 1 cm. tra loro, e di aver questo spazio riempito per metà di gelatina contenente KCl $\frac{n}{1}$ e per metà pure di gelatina contenente KCl $\frac{n}{100}$.

Le misurazioni delle F. E. M. furono fatte secondo il metodo Poggendorf-Ostwald col ponte di Wheatstone, l'elettrometro capillare e una pila campione Weston.

Con questi apparecchi potevo determinare il doppio decimillesimo di Volt.

La curva teorica è stata calcolata secondo la formula (6), considerando per ambedue le serie un numero di termini tale, che la trascuranza di tutti i termini successivi importasse nel computo delle F. E. M. un errore minore di $\pm 0,0005$ Volt. Per raggiungere tal fine basta, tra $t = 15$ e $t = 70$, considerare tre termini, per $t > 80$ bastano due soli termini. Invece per $t < 15$ è necessario considerare un numero assai maggiore di termini.

I valori delle concentrazioni iniziali dei Cl-ioni nelle soluzioni $\frac{n}{1}$ e $\frac{n}{100}$ da me impiegate sono ricavati dalle tabelle della conducibilità di Kohlrausch ⁽¹⁾ e sono:

$$c_0 = 0,74850 \qquad c_1 = 0,00934$$

Con queste pile di concentrazione ho fatto numerose esperienze che mi hanno dati risultati ben uniformi. Reputando inutile riportarle tutte, mi limito a riassumerne due nella seguente tabella:

Tempo in minuti	F. E. M. calcolata con $k^2 = 0,001435$	Esp. I Pila di Concentrazione Ag. Ag. Cl. n/1 KCl, n/100 KCl, AgCl, Ag Gelatina 6% Temp. 18°.		Esp. II Pila di Concentrazione Hg, Hg ² Cl ₂ , n/1 KCl, n/100 KCl, Hg ² Cl ₂ , Hg Gelatina 6% Temp. 18°.	
		F. E. M. trovata	Determinazioni di k^2	F. E. M. trovata	Determinazioni di k^2
0	0,1095	0,1093		0,1066	
5	—	0,1050		0,1012	
10	0,107	0,1031		0,0945	
15	0,0887	0,0891		0,0843	
20	0,0745	0,0753	0,001410	0,0738	0,001450
30	0,0552	0,0564		0,0529	
40	0,0435	0,0435	0,001435	0,0434	0,001440
50	0,0355	0,0359		0,0368	
60	0,0295	0,0308		0,0310	
70	0,0248	0,0276		0,0269	
80	0,0211	0,0212		0,0225	
90	0,0181	0,0184		0,0192	
100	0,0155	0,0151	0,001460	0,0167	
120	0,0115	0,0117		0,0127	
140	0,0086	0,0098		0,0100	
160	0,0064	0,0067		—	

Il valore di k^2 (coefficiente di diffusione), concordante in ambedue le esperienze, risulta in media

$$k^2 = 0,001435$$

⁽¹⁾ È noto che il grado di dissociazione dei sali dei metalli alcalini non è influenzato dalla presenza della gelatina.

ovvero

$$k^2 = 0,0000239 \frac{cm}{sec}$$

La concordanza tra i valori calcolati (2^a colonna) e i valori trovati (3^a e 5^a colonna) è come si vede buonissima e quindi si può concludere:

- 1° che nella diffusione degli elettroliti nei colloidi è verificata l'equazione differenziale (2);

- 2° che il metodo sovra esposto può servire a determinare con precisione il coefficiente di diffusione di un elettrolito.

Chimica fisica. — *Sulle relazioni fra le proprietà dei vari corpi come solventi crioscopici e le loro costanti di cristallizzazione* (1). Nota I di G. BRUNI (2) e M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Allo scopo di studiare le relazioni che esistono fra l'attitudine dei corpi a servire come solventi crioscopici e la loro velocità di cristallizzazione, abbiamo eseguito una serie di esperienze che esponiamo in questa prima Nota riservandoci di svolgere in una successiva le opportune considerazioni e conclusioni.

La velocità di cristallizzazione era già stata oggetto di osservazioni da parte di Gernez (3), di Moore (4) e di Tumlriz (5), però le nostre conoscenze in questo campo sono dovute quasi esclusivamente ai numerosi ed originali lavori eseguiti pochi anni or sono da G. Tammann e dai suoi scolari (6).

Quando si raffreddi un liquido al disotto del suo punto di congelamento in un tubetto di piccolo diametro ed a pareti sottili, immerso in un bagno tenuto a temperatura costante e si provochi artificialmente la cristallizzazione in un punto, si osserva che questa si propaga nel tubo con una velocità che in condizioni uguali è costante e caratteristica per ogni data so-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna

(2) Debbo dichiarare che la collaborazione del dott. Padoa nelle ricerche esposte in questa pubblicazione ed in altre che seguiranno non si è limitata alla esecuzione materiale, ma si è estesa altresì alla loro condotta ed alla trattazione teorica dell'argomento.
G. BRUNI.

(3) Compt. rend. 95, 1278 (1882).

(4) Zeitschr. physik. Chemie, XII, 545 (1893).

(5) Wien. Sitz. Ber. 103, II a, 268 (1894).

(6) Zeitschr. physik. Chemie, XXIII, 326; XXIV, 152 (1897); XXV, 441; XXVI, 307; XXVII, 585 (1898); XXVIII 96; XXIX, 51, 66 (1899).