

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA  
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Chimica. — *Sulle proprietà dell'idrosolo piombico* (1). Nota di I. BELLUCCI e N. PARRAVANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

In prosecuzione delle ricerche esposte nella nostra Nota precedente (2), abbiamo voluto sperimentare come l'idrosolo piombico si comportasse crioscopicamente e di fronte agli elettroliti.

Si sono eseguite a tal uopo una serie di determinazioni del punto di congelamento di idrosoli piombici, di concentrazione e natura differenti.

Tali determinazioni si sono potute effettuare perchè il nostro idrosolo, come già abbiamo accennato, dopo congelamento torna a ridisciogliersi completamente inalterato, tantochè i risultati delle esperienze qui sotto riferite sono stati più volte controllati sulla stessa quantità di soluzione colloidale. Incidentalmente facciamo qui notare che, allorchè si fa congelare l'idrosolo piombico, si osservano nettamente i cristalli di ghiaccio separati dalla gelatina piombica; tornando alla temperatura ordinaria tutto scompare in un liquido omogeneo. Le striature che si osservano in tal caso nella massa del ghiaccio sono quindi costituite da acido piombico che gode la proprietà di un solo solido.

Abbiamo anzitutto esaminato i seguenti due idrosoli di reazione perfettamente neutra.

I. Un idrosolo contenente gr. 0,3174 di  $PbO^2$  e gr. 0,0081 di  $K^2O$  per 100 cmc. non abbassa affatto il punto di congelamento dell'acqua.

II. Un idrosolo contenente gr. 0,1288 di  $PbO^2$  e gr. 0,0330 di  $K^2O$  per 100 cmc. non abbassa affatto il punto di congelamento dell'acqua.

Gli idrosoli di reazione neutra non dimostrano adunque alcuna pressione osmotica, sebbene nel caso dell'esperienza II l'alcali dosato nella soluzione avrebbe dovuto provocare un abbassamento di  $0^{\circ},022$ .

Senza più curarci di stabilire il quantitativo in potassa abbiamo allora ripetuto delle determinazioni crioscopiche sopra idrosoli di varia concentrazione in  $PbO^2$ , dializzati per un numero diverso di ore (crescente da III a VI) e quindi leggermente e diversamente alcalini.

III. Idrosolo all'1,93 % di  $PbO^2$ ; dializzato per 24 ore; abbassamento osservato  $0^{\circ},09$ .

IV. Idrosolo al 4,68 % di  $PbO^2$ ; id. id. abbassam.  $0^{\circ},09$ .

V. Idrosolo al 2,42 % di  $PbO^2$ , dializzato per 36 ore; abbassam.  $0^{\circ},07$ .

VI. Idrosolo al 0,58 % di  $PbO^2$  dializzato per 40 ore; abbassam.  $0^{\circ},015$ .

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

(2) Questi Rendiconti, vol. XV, fasc. 9<sup>a</sup>, pag. 542.

Mentre adunque nel caso dell'idrosolo puro, contenente quantità di potassa non più rivelabili alle carte reattive, non si potè accertare alcun abbassamento, negli ultimi casi ora citati, in cui si avevano degli idrosoli leggermente ma manifestamente impuri di alcali, si notarono abbassamenti del punto di congelamento dell'acqua naturalmente tanto più spinti quanto minore era stato il tempo di dialisi.

Si potrebbe quindi quasi supporre che quell'alcali, il quale non esercita azione sulle carte di tornasole, non palesi neppure la sua presenza abbassando il punto di congelamento dell'acqua.

Come è ben noto, la maggior parte degli idrosoli viene coagulata per l'aggiunta di quantità variabili, ma generalmente piccole, di un elettrolita. Si hanno a tale riguardo nel campo degli idrosoli tutte le gradazioni possibili poichè si passa ad es. dall'idrosolo dell'acido tungstico, il quale nella sua grande stabilità non risente alcuna azione coagulante, ad altri idrosoli che coagulano subito e totalmente per l'aggiunta di minime quantità di un elettrolita.

Sovra questi ultimi idrosoli sono state compiute un gran numero di ricerche nell'intento di stabilire una regolarità nel potere di formazione del ghelo da parte dei diversi elettroliti e per dedurre la vera causa per cui questi ultimi agiscono da coagulanti sulle soluzioni colloidali. I risultati a cui sono giunte le esperienze eseguite in proposito non offrono però la concordanza desiderabile e la questione resta tuttora molto oscura ed in attesa di nuove indagini sperimentali.

Diverse sono pertanto le cause che hanno contribuito e contribuiscono a dare questi risultati fra loro non paragonabili e discordanti.

Anzitutto queste ricerche sono state generalmente compiute sopra i diversi idrosoli in condizioni sperimentali differenti per ogni singolo caso. In secondo luogo poi non si è sempre tenuto conto che il fenomeno della coagulazione di un idrosolo è soggetto di per sè stesso a molteplici cause che lo modificano grandemente.

Alcuni elettroliti possono dare origine ad un idrosolo solido, altri ad un idroghele; in entrambi i casi si ha apparentemente lo stesso fenomeno di coagulazione, ma evidentemente essi vanno tenuti ben differenziati e non confusi, come dai più si è fatto fino ad oggi in tale ordine di ricerche. Lottermoser e Meyer<sup>(1)</sup> ad esempio, nelle loro esperienze quantitative eseguite a tale riguardo sull'idrosolo di argento metallico hanno trovato che degli elettroliti che formavano il ghelo argenteo erano necessarie soltanto quantità minime ( $\frac{1}{2}$  cmc. circa di soluz. norm.), mentre di quelli che separavano il solo solido ne occorreavano quantità molto maggiori (14 cmc.). Di più Gio-

(<sup>1</sup>) Journ. prakt. Chem. [2] 56, 241.

litti <sup>(1)</sup> ha potuto stabilire una differenziazione a questo riguardo fra gli acidi monobasici ed i bibasici.

Si può avere inoltre differenza nella natura del fenomeno a seconda che si aggiunge la soluzione dell'elettrolita all'idrosolo o viceversa; così l'idrosolo di idrato ferrico (ottenuto secondo Péan) dà idrosolo solido od idroghele a seconda che nel primo caso si versa l'elettrolita (HCl od HNO<sup>3</sup>) nell'idrosolo, ovvero nel secondo caso l'idrosolo nell'elettrolita.

Altro fattore che modifica notevolmente il fenomeno è il grado di diluizione a cui trovasi l'idrosolo. Gli stessi Lottermoser e Meyer (loc. cit.) hanno trovato che con l'aumentare la diluizione dell'idrosolo argentario deve essere accresciuta molto notevolmente la quantità di acido che agisce da coagulante. In generale può dirsi che una forte diluizione dell'idrosolo ritarda la formazione del ghelo.

Ma non sono queste soltanto le cause che complicano il fenomeno della coagulazione e che hanno condotto i diversi autori a risultati disparati. È stato a lungo trascurato l'esame oltrechè della natura del coagulo anche delle dimensioni delle particelle che vanno a costituirlo. Nel caso del nostro idrosolo piombico abbiamo ad es. avuto occasione di notare che alcuni elettroliti provocano la coagulazione dell'idrosolo soltanto parzialmente ed a gradi, generando la formazione di fiocchetti di una certa grandezza; la quantità di tali fiocchetti va crescendo col tempo, ma le dimensioni delle particelle che si vanno successivamente separando non sono sempre le stesse. In altri casi abbiamo notato che l'aggiunta dell'elettrolita non disturba momentaneamente l'equilibrio dell'idrosolo; dopo un certo tempo però si può scorgere aderente alle pareti del recipiente in cui si fa l'esperienza una pellicola gelatinosa, di natura evidentemente differente dai precedenti coaguli. Come si vede adunque, oltre che la natura del coagulo (solo solido o ghelo), la diluizione dell'idrosolo e quella dell'elettrolita, ecc., concorre a complicare il fenomeno della coagulazione anche la diversa dimensione dei fiocchi che costituiscono il coagulo. Solo recentemente si è cominciato a tener conto di quest'ultima essenziale condizione di fatto; così nel lavoro accurato del Freundlich <sup>(2)</sup>, eseguito nel laboratorio del prof. Ostwald, e nelle ricerche recentissime del Giolitti <sup>(3)</sup> su tale indirizzo.

Si aggiunga a tutto ciò che nella massima parte delle esperienze di coagulazione anche recenti si è tenuto unicamente conto della concentrazione dell'idrosolo, facendo completa astrazione dal contenuto maggiore o minore in « Solbildner » che pure sappiamo essere di così generale influenza su tutte le proprietà di una soluzione colloidale e specialmente sopra quelle di precipitazione.

<sup>(1)</sup> Gazz. Chim. Ital., 35 (II), 191 (1905).

<sup>(2)</sup> Zeitschr. physik. Chem., 44, 129 (1903).

<sup>(3)</sup> Gazz. chim. Ital., 36 (II), 157 (1906).

Ricordiamo a questo proposito l'opinione autorevole del prof. Iordis (1) il quale fa notare la necessità assoluta di dare un'analisi completa del solo su cui si sperimenta ed il bisogno quindi di operare sempre sopra soli di eguale composizione per trarne risultati confrontabili.

Noi abbiamo voluto prendere quest'occasione per ricordare quanto mai sia complesso il fenomeno in discussione e quanta poca base scientifica abbiano le esperienze che non sieno salvaguardate da tutti i possibili errori che queste cause non eliminate possono generare.

Per quanto però quasi mai state tenute nel debito conto tutte le circostanze sopra notate, dall'insieme del farraginoso materiale sperimentale accumulato in proposito saltano fuori concordemente alcune regolarità. E noi nelle esperienze eseguite in proposito sul solo piombico ci siamo per l'appunto contentati di verificare grossolanamente, così come i metodi ordinari di indagine lo permettono, se queste regolarità si verificassero anche nel nostro caso.

Le nostre prove sono state eseguite a temperatura ordinaria sopra un idrosolo di diluizione molto spinta affinché il fenomeno potesse meglio osservarsi (gr. 0,0759 di  $PbO^2$ ; gr. 0,0022 di  $K^2O$  per 100 emc.). A 5 emc. di tale idrosolo si aggiungeva un emc. di soluzione  $\frac{\%}{100}$  dei vari elettroliti più comuni qui sotto indicati. Tenendo di mira il tempo impiegato nella coagulazione e l'intensità di questa possiamo, a seconda della loro potenza decrescente, ordinare i seguenti anioni e cationi a questo modo:

*Anioni (sali di potassio).*

1. J,  $Fe''Cy_6$ , Tartrico, Fl;
2. Acetico,  $CrO^4$ ,  $IO^3$ ,  $NO^3$ ,  $SO^4$ ,  $SCN$ , Cl, Br,  $Cr^2O^7$ ,  $MnO^4$ ,  $ClO^3$ ,  $ClO^4$ ,  $Fe'''Cy_6$ ;
- 3)  $IO^4$ , Ossalico,  $CO^3$ ,  $AsO^4$ .

*Cationi (cloruri).*

1. Al,  $Fe'''$ , Ca, Sr, Ba, Mg, Cd, Hg, Mn, Ni, Co, Cu.
2.  $NH^4$ , Cs, Li, K, Rb, Na.

Nel caso degli anioni i termini della serie 1 provocano una coagulazione istantanea e totale; quelli della serie 2 la provocano invece solo parziale, ed infine quelli dell'ultima serie sono quasi inattivi sull'idrosolo piombico.

A proposito degli anioni vogliamo solo ricordare che noi avevamo provato anche l'azione coagulante dell'arsenito potassico; in questo caso però abbiamo osservato il fatto abbastanza notevole che per opera di tale reattivo l'idrosolo piombico va decolorandosi fino a divenire incolore, nel mentre si forma nel liquido una sospensione bianca, polverosa, che va man mano depositandosi

(1) Zeitschr. f. anorg. Chem., 44, 201 (1905).

al fondo. Questo fatto sta ad indicare che l'anione  $[\text{AsO}_3]'''$  non esercita una azione coagulante in analogia con tutti gli altri anioni sperimentati, ma reagisce con l'idrosolo dell'ac. piombico.

Di reazioni di tale genere fra colloide ed elettrolita a nostra saputa esistono pochissimi casi, tra cui notevoli quelli trovati da Lottermoser e Meyer (loc. cit.) fra l'idrosolo di argento metallico ed i cloruri ferrico, rameo e mercurico, i quali ultimi vengono ridotti al grado di ossidazione inferiore con formazione di cloruro di argento. Noi stiamo ora cercando le condizioni migliori di indagine per fare oggetto di studio tale reazione.

Anche i cationi, come vedesi, si differenziano nell'azione coagulante; quelli della serie 1 provocano una coagulazione totale, quelli della serie 2 soltanto una parziale,

Va naturalmente notato che sia nel caso degli anioni che dei cationi alcune soluzioni adoperate si trovavano in condizioni di profonda scissione idrolitica per modo che non è possibile riferire l'azione precipitante osservata unicamente all'anione od al catione presi a considerare.

Mentre nel caso degli anioni non è dato trovare alcuna relazione tra la valenza di essi ed il loro potere coagulante, nel caso dei cationi, risulta abbastanza manifesta, come vedesi, l'influenza della valenza sul potere coagulante, come dalla generalità degli autori è stato sempre confermato. I cationi a valenza maggiore hanno il potere coagulante più marcato.

Ricordiamo da ultimo che noi abbiamo eseguito le stesse esperienze di precipitazione nelle identiche condizioni, ma raddoppiando il volume della soluzione coagulante. Coll'accresciuto volume era naturalmente aumentata l'azione coagulante, però le serie da noi riportate degli anioni e cationi subivano qualche spostamento nel senso che al volume accresciuto per tutti gli elettroliti di una stessa quantità, non corrispondeva un'azione coagulante egualmente aumentata.

**Fisica.** — *Sulla velocità di diffusione degli elettroliti.* Nota di G. BRUNI e B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. KOERNER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.