

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Contemporaneamente alle ricerche che sto compiendo nell'indirizzo sopra esposto, rivolgo specialmente la mia attenzione all'intento di ottenere l'acido libero $\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^4)^3\text{H}^3$, come è stato ottenuto quello $\text{Pd}(\text{C}^2\text{O}^4)^2\text{H}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ dal Loiseleur (1). Se riuscirò, come spero, ad isolare l'acido tribasico, sarà questo uno dei pochissimi esempi di stabilità offerti da acidi complessi polibasici, e si presterà certamente a molte considerazioni sia dal lato teorico che sperimentale.

Chimica. — *Diffusione di elettroliti in soluzione acquosa e nelle gelatine* (2). Nota di B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. KOERNER.

In una precedente Comunicazione furono esposti i risultati di esperienze eseguite in collaborazione col prof. G. Bruni (3), allo scopo di studiare il modo come diffondono attraverso la gelatina elettroliti di varia natura. In quel nostro lavoro ci fu dato di controllare e di confermare alcune eleganti esperienze eseguite da Buscalioni e Purgotti e rese pubbliche negli Atti dell'Istituto botanico della R. Università di Pavia.

Esponemmo allora le ragioni che ci portavano ad una diversa interpretazione del fenomeno che riguarda la formazione di setti separati, quando nei tubi di gelatina si incontrano due sali capaci di reagire tra di loro, formando due precipitati insolubili (come è il caso del solfato di argento col cloruro di bario). Quegli sperimentatori, tratti forse in inganno da una fortuita corrispondenza numerica nei valori rappresentanti il cammino percorso dalle soluzioni, credettero di scorgere in questo fenomeno elementi sufficienti per appoggiare la ipotesi della diffusione indipendente degli ioni e ne deducevano una loro legge che avrebbe permesso di calcolare il cammino fatto dai singoli ioni e di stabilire così il punto preciso in cui tali precipitati si dovevano formare; applicavano cioè, in altre parole, agli ioni in soluzione la legge di Bunsen sulla diffusione dei gas, affermando che la loro velocità di diffusione è inversamente proporzionale alla radice quadrata del loro peso.

(1) Compt. Rend. t. CXXXI, pag. 262.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica organica della R. Scuola superiore di agricoltura di Milano.

(3) *Sulla diffusione degli elettroliti*. R. Accad. Lincei, XV, 5, 11 (1906). Io ringrazio il prof. Bruni alla cui iniziativa è dovuta questa ricerca e che gentilmente ha messo a mia disposizione una parte del materiale occorrente; ed il direttore della Scuola prof. Koerner della cui ospitalità usufruisco, e che ha seguito sempre con interesse lo svolgersi di questi lavori.

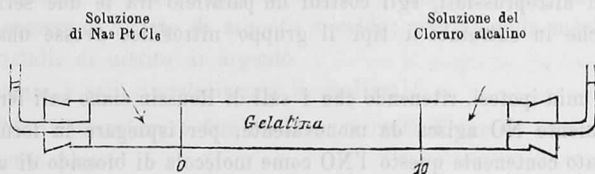
Noi credemmo piuttosto di scorgere la ragione di quei fenomeni in un semplice fenomeno di sovrasaturazione, senza correre il rischio di mettersi in contraddizione con fatti e deduzioni ormai definitivamente acquisiti alla dottrina elettrochimica. Si presentava inoltre come più verosimile che una relazione dovesse esistere tra la velocità di diffusione degli ioni in soluzione e le loro mobilità elettrolitiche, e ci pareva che ciò si sarebbe potuto forse dimostrare, qualora si fossero messi a confronto tra di loro soluzioni aventi ioni di peso diverso, ma dotati di velocità di migrazione pressochè eguali.

Un grande ostacolo si presentava anzitutto nella scelta di tali esperienze, perchè, se è facile trovare serie di elementi che soddisfano alle due condizioni sopra accennate, molto più difficile è trovarne che diano anche, e con uno stesso ione, dei sali insolubili, o che nelle gelatine formino una precipitazione netta; così per es. alcuni degli alogeni (bromo e specialmente iodio), i quali danno con l'argento dei sali che sono certamente tra i meno solubili, formano nella gelatina dei precipitati diffusi, vere soluzioni colloidalì sostenute dalla gelatina e forse anche combinazioni più complesse, così che gli stessi autori sopracitati dovettero rinunciare a servirsene per i calcoli delle loro esperienze.

La nostra scelta cadde allora sul gruppo dei metalli alcalini: NH_4 , K, Rb, Cs, il cui peso relativo cresce nello stesso senso delle mobilità elettrolitiche (peso relativo risp. 18 — 39,15 — 85,4 — 133 e mobilità relative: 64,40 — 64,67 — 67,60 — 68,2) e scegliemmo come termine di paragone la reazione dei loro cloruri con il cloroplatinato solubile di sodio. Certo questi elementi non danno dei sali insolubili nel senso stretto della parola, infatti la solubilità dei loro cloroplatinati, che sono certamente i loro sali meno solubili, sono rispettivamente: 0,724, 0,74, 0,193, 0,021 a 0° in 100 di acqua. Però adoperando soluzioni sufficientemente concentrate, si poterono avere delle precipitazioni nette, che si deponevano costantemente nello stesso punto.

Furono messi a confronto da prima i sali di NH_4 e di K, i quali hanno press'a poco identica solubilità allo stato di cloroplatinati: la esperienza si eseguiva così nel modo più semplice e spiccio. In un tubo cilindrico di vetro, del diametro interno di circa 15 mm. e lungo circa 25 cm., si preparava uno strato di 10 cm. di gelatina all'8 %, in modo che occupasse la posizione centrale ed avesse le estremità nettamente tagliate. Ai due lati della gelatina si ponevano le due soluzioni, di cloruro alcalino e di cloroplatinato sodico, chiudendo le due estremità con un tappo di gomma portante un tubo di vetro ricurvo verso l'alto, a fine di mettere il liquido in comunicazione con l'esterno. La diffusione dei due sali verso l'interno della gelatina dava luogo col loro incontro, alla formazione del precipitato. Le soluzioni saline erano molto concentrate e precisamente quelle del cloruro erano 4-normali, quelle del cloroplatinato solubile $\frac{1}{2}$ -normali.

Tanto per il sale di *ammonio*, quanto per quello di *potassio* si osservò la formazione del precipitato cristallino di cloroplatinato, dalla parte del Na_2PtCl_6 , press'a poco nella stessa posizione e cioè a 2,5 cm. circa contando da sinistra. Il precipitato cristallino è diffuso, ma la sua posizione si può leggere bene. Ora, la legge di B. e P. richiederebbe che i precipitati si formassero in posizioni differenti dato il peso differente dei due ioni NH_4^+ e K^+ , e cioè il primo dovrebbe aver percorso più strada nel medesimo tempo; invece se una differenza si rende evidente, essa dimostra che il sale di NH_4 si trova un po' più a destra, verso la soluzione del cloruro, il che vorrebbe significare che l'ione NH_4^+ avrebbe fatto il cammino un po' meno rapidamente dell'altro.



Quattro coppie di cilindri hanno dato identici risultati.

Confrontando poi tra di loro i sali dei metalli alcalini che danno un cloroplatinato meno solubile, e cioè il Rb ed il Cs, l'esperienza riesce ancor più chiara e dimostrativa, e si vedono i rispettivi cloroplatinati formarsi in setto netto e compatto a circa 4 cm. da sinistra, nella *identica* posizione entrambi, già adoperando soluzioni normali; e ciò costantemente per 5 coppie di cilindri, con una nettezza quale non si poteva desiderare migliore.

Ciò dimostra adunque che Rb e Cs, non ostante il loro peso relativo differente, hanno fatto lo stesso percorso nello stesso tempo; sono cioè dotati della stessa velocità di diffusione.

Dunque anche i risultati delle esperienze ora esposte escludono l'applicabilità della legge di Bunsen alla diffusione degli elettroliti in soluzione e non contraddicono affatto, anzi paiono confermare la ipotesi che esista una relazione tra le mobilità elettrolitiche di tali sostanze e la loro velocità di diffusione nell'acqua.