

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

Nelle esperienze mie non mi curai di sperimentare con serie complete di miscele, limitandomi ad osservare l'andamento delle K. G. per piccole concentrazioni. Ciò posto, veniamo a considerare i risultati miei e quelli degli autori citati.

Dalle mie esperienze io concludevo che « l'aggiunta ad una sostanza, di corpi che con essa danno soluzioni solide, non ne diminuisce o ne diminuisce di poco la K. G.; in ogni caso l'entità di tale diminuzione è legata con quella delle anomalie crioscopiche ». Le ultime parole significano, secondo il mio debole parere, che quando le anomalie crioscopiche sono piccole, le diminuzioni della K. G. sono relativamente grandi, e viceversa. Ora, che cosa scoprono Bogojawlenski e Ssacharow? Che « le curve delle massime K. G. delle soluzioni solide sono dello stesso tipo delle curve di fusione »; cosa che naturalmente corrisponde alla mia affermazione precedente e che io pure avrei potuto dire se non mi fossi limitato alla considerazione di miscele a basse concentrazioni.

Altra conclusione degli autori citati è che le K. G. di miscele isomorfe variano continuamente con la composizione; forse non era necessario intraprendere lunghe esperienze per giungere a questa conclusione. In ogni caso, se Bogojawlenski e Ssacharow hanno creduto di dare maggior estensione alle mie esperienze, non trovo in ciò nulla a ridire; ma se hanno inteso con le loro esperienze di smentire i miei risultati, io credo aver mostrato come non abbiano ben raggiunto lo scopo.

Chimica. — *Azioni catalitiche dei metalli suddivisi sui composti azotati.* Nota di M. PADOA e C. CHIAVES, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Diffusione di elettroliti in soluzione acquosa* ⁽¹⁾. Nota di B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. KOERNER.

Era certamente interessante, per lo studio della diffusione degli elettroliti nell'acqua in relazione con le mobilità elettrolitiche dei corrispondenti loro ioni, di confrontare tra di loro gli alogeni nella formazione del setto di sale d'argento insolubile, dato che i loro pesi relativi ed i valori delle mobilità elettrolitiche sono tra di loro in aperto contrasto (infatti abbiamo per Cl', Br', I', vicino ai pesi relativi 85.5-80-127, le velocità di migrazione 65,44-67,63-66,4), ed hanno inoltre sul gruppo dei metalli alcalini ⁽²⁾ il vantaggio di dare dei sali veramente insolubili.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Labor. di chim. organ. della R. Scuola super. di Agricoltura di Milano.

⁽²⁾ Vedi Comunicaz. preced. Rend. Accad. Lincei, 1907, 2° sem., fasc. 9°, pag. 655.

Ma siccome nelle gelatine questi sali degli alogeni non danno, incontrandosi col nitrato di argento, dei setti nettamente formati ed anzi il fenomeno della loro precipitazione appare, specie nel caso dell'Ag I, direttamente influenzato dalla presenza della gelatina, così ho pensato di eliminare senz'altro la gelatina in considerazione anche dal fatto, ormai per più prove accertato, che in molti casi essa ritarda la formazione dei precipitati, favorendo il fenomeno della sovrasaturazione e la formazione di soluzioni di tipo colloidale da parte dei sali insolubili che in essa traggono origine.

Sostituito adunque il tubo di gelatina delle precedenti esperienze con un capillare ad U, lo riempio di acqua distillata e ne immergevo le estre-

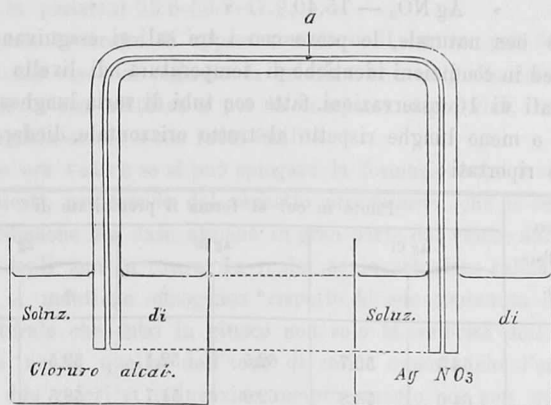


FIG. 1.

mità nelle due soluzioni contenenti i sali che attraverso il capillare dovevano diffondere ed incontrarsi per formare in esso il precipitato. Dopo un certo tempo, che dipende soprattutto dalle dimensioni del tubo, compariva in esso un piccolo setto (*a* della fig. 1), il quale lentamente ingrossava propagandosi (nei casi osservati) verso la soluzione del sale che diffondeva più lentamente.

Se l'esperienza deve servire solo a scopo qualitativo, essa è estremamente semplice; però, se deve fornire delle misure sulla velocità di diffusione, diventa molto delicata e dev'essere preparata con molta cura. Bisogna soprattutto aver riguardo alle condizioni idrostatiche, affinché non si verifichino spostamenti per azione di sifone, o nell'interno del capillare non avvengano versamenti di liquido o formazioni di correnti, che vadano a turbare il fenomeno tranquillo e regolare della diffusione. Occorre adunque, per soddisfare alla prima esigenza, che il livello dei due liquidi, messi in comunicazione mediante il capillare, sia eguale, che le anse di quest'ultimo siano di egual lunghezza e per una eguale lunghezza peschino nel liquido: e che

finalmente le due soluzioni opposte abbiano la stessa densità. Perchè non avvengano versamenti, basterà poi che la parte media del capillare sia messa in posizione ben orizzontale e sia piuttosto corta. Alcune prove preliminari mettono subito all'erta sulle precauzioni che si devono prendere.

Le soluzioni da sperimentare furono adunque preparate in modo che la loro densità fosse identica nelle identiche condizioni e precisamente eguale a 1,1238 a 28°, corrispondente alle concentrazioni rispettive:

per KCl — 21.25 in 100 cc. di soluzione

• K Br — 18,15 " "

• K I — 17.50 " "

• Ag NO₃ — 15.40 " "

Come è ben naturale, le prove con i tre sali si eseguivano contemporaneamente ed in condizioni identiche di temperatura, di livello liquido, ecc.

I risultati di 16 osservazioni, fatte con tubi di varia lunghezza ed aventi le anse più o meno lunghe rispetto al tratto orizzontale, diedero i risultati qui appresso riportati:

Lunghezza del capillare in mm.	Punto in cui si forma il precipitato di					
	Ag Cl		Ag Br		Ag I	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
120	64.5	53.7	62.5	52.1	59.5	49.6
120	64.0	53.3	62.0	51.7	58.5	48.8
120	64.5	53.7	62.5	52.1	58.5	48.8
82.5	44.0	53.3	43.0	52.1	41.0	49.7
82.5	44.5	53.9	43.5	52.7	41.0	49.7
95.5	54.5	57.1	54.0	56.5	53.0	55.5
95.5	53.5	56.0	52.5	54.9	51.5	53.9
95.5	54.0	56.5	55.0	57.6	54.0	56.5
134	75.0	56.0	73.0	54.5	68.0	50.7
134	75.0	55.9	73.0	54.5	74.0	55.2
134	75.5	56.0	73.0	54.5	74.0	55.2
95.5	56.0	58.6	57.0	59.7	54.0	56.5
82.5	46.5	56.4	45.5	55.1	42.5	51.5
82.5	46.0	55.8	45.5	55.2	42.0	50.9
134	74.0	55.2	74.0	55.2	69.5	51.9
134	74.0	55.2	74.0	55.2	73.0	54.5
Media	55,4		54,6		52,3	

(*a* significa la distanza del setto di sale insolubile di Ag, contata in mm. da sinistra, verso la soluz. di Ag NO₃; *b* è lo stesso valore riferito ad un tubo di 100 mm. di lunghezza).

Quello che dà subito nell'occhio, quando si abbiano presenti le esperienze coi cloruri in gelatina, è che il punto d'incontro dei due sali non è lo stesso; infatti, mentre nel tubo di gelatina il precipitato si formava a circa 65, contando in mm. sulla stessa misura dalla parte del cloruro alcalino, qui invece si forma a circa 55. Può questo attribuirsi alla formazione nella gelatina, per impurezze in essa contenute, di tracce di Ag Cl, le quali ostacolerebbero un poco il procedere del sale d'argento solubile?

Inoltre si vede come tutti e tre i sali di argento degli alogeni si formano pressochè nello stesso punto e precisamente a 55.4 il cloruro, a 54.6 il bromuro ed a 52.3 il ioduro, mentre il calcolo in base alla legge di B. P. prevederebbe le posizioni 63.6-53.7-47.9.

Certo è, che se errore di apprezzamento o di lettura può farsi, esso è più probabile nel caso del cilindro di gelatina, che in quello del tubo capillare, dove, per la sua nettezza e per la comparsa improvvisa, il setto caratteristico si segnala subito e con tutta facilità.

Vogliamo ora vedere se si può spiegare la formazione dei 3 setti diversi nei punti indicati, usufruendo del concetto presupposto, che il regime della velocità di diffusione sia dato almeno in gran parte dal valore delle mobilità elettrolitiche degli ioni in causa. In realtà se la soluzione salina man mano che diffonde si mantiene omogenea rispetto al suo contenuto in anioni e cationi, è naturale che entri in giuoco non solo la velocità dell'ione che ci interessa, ma anche quella dell'ione di carica opposta che l'accompagna. Come questi due valori si influenzino reciprocamente noi non possiamo ora sapere; si può tuttavia supporre che si abbia come effetto una velocità — da attribuirsi alla coppia ionizzata —, che sia la media aritmetica delle velocità dei due ioni formanti il sale che diffonde; s'intende che nel caso di sali facilmente ionizzabili, come son quelli che ci occupano, la quantità di sale diffusa nel capillare si può considerare praticamente dissociata in modo completo. Si avrebbe così che essendo la velocità di migrazione dei due ioni Ag⁺ ed NO₃⁻ rispettivamente 54.02 e 61.68, alla molecola ionizzata (Ag⁺ + NO₃⁻) spetterebbe una velocità di diffusione media $\frac{54.02 + 61.68}{2} = 57.85$;

per la coppia (K⁺ + Cl⁻) una velocità $\frac{64.67 + 65.44}{2} = 65.05$; per (K⁺ + Br⁻) $\frac{64.67 + 67.63}{2} = 66.15$, e per (K⁺ + I⁻) $\frac{64.67 + 66.4}{2} = 65.33$. E

poichè il cammino percorso dai due sali concorrenti a pari condizioni è necessariamente in rapporto diretto con le velocità di diffusione, se ne calcolerebbe con tutta facilità il punto di incontro, che, nel nostro caso, riferendoci ad un tubo di 100 mm. di lunghezza, sarebbe dato dai seguenti valori:

- per Ag Cl — 52.9
- „ Ag Br — 53.3
- „ Ag I — 53.1

valori, i quali si avvicinano in modo sorprendente a quelli trovati nella esperienza (55.4-54.6-52.3) e più si avvicineranno qualora si tenga conto di alcuni fatti che spiegano la precessione del cloruro rispetto agli altri sali. E cioè non tanto la maggior concentrazione, effettiva o calcolata in mole, del cloruro alcalino in confronto a quelle del bromuro e dell'ioduro, la quale non porterebbe, come sappiamo, una differenza molto sensibile nel percorso fatto da sale, quanto il fatto che il cloruro di argento è un po' più solubile che gli altri due sali, e ciò fa sì che si debba raggiungere una maggior concentrazione fra i due reagenti che s'incontrano, prima che avvenga una precipitazione. Infatti si osserva che, mentre la formazione del setto di Ag Br e di Ag I si formano quasi contemporaneamente, perchè probabilmente la velocità un pochino maggiore del bromuro compensa la sua solubilità un poco più elevata, il setto di cloruro di argento si forma alcune ore più tardi. È chiaro però che, se le velocità di diffusione dei due sali concorrenti fosse identica, il precipitato dovrebbe formarsi nello stesso punto indipendentemente dalla sua maggiore o minore solubilità, essendo invece la velocità del sale di argento minore, la precipitazione seguirà un po' più dalla sua parte. I diagrammi seguenti, in cui le curve *aa* e *bb* rappresentano le concentrazioni dei due sali concorrenti, in due momenti diversi, dopo avvenuto l'incontro, spiegano chiaramente i due casi possibili:

1) i due sali hanno la stessa velocità di diffusione:

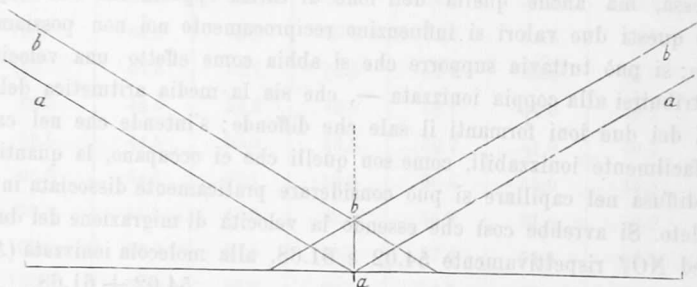


FIG. 2.

il precipitato si formerà sempre nello stesso punto, che è quello che segue il primo incontro e su cui cade la perpendicolare *ab*, indipendentemente dalla solubilità del sale formatosi;

2) uno dei sali diffonde più rapidamente dell'altro (v. fig. 3): il precipitato non si formerà nel punto *a* dove avviene il primo incontro delle soluzioni, ma più a destra in *a*, dalla parte del sale che diffonde meno rapidamente, appena si sarà raggiunta la concentrazione limite.

Questo spostamento si può del resto calcolare, quando si conoscano le posizioni delle linee *aa* e *bb*, vale a dire le concentrazioni delle soluzioni

nel capillare, e ciò si può avere applicando la equazione di Stephan che esprime algebricamente la legge di Fick.

Riassumendo brevemente, questo è adunque il risultato delle mie esperienze: cloruro, bromuro ed ioduro di potassio percorrono nello stesso tempo un cammino pressochè eguale attraverso a tubi capillari, che contengono il solvente puro: acqua. Il cammino percorso da questi sali, di confronto col nitrato di argento si rende manifesto per l'incontro di soluzioni opposte con formazione di un precipitato di sale insolubile di argento. Questo percorso pare si trovi in rapporto diretto con la velocità di migrazione elettrolitica dei ioni singoli componenti i sali in questione.

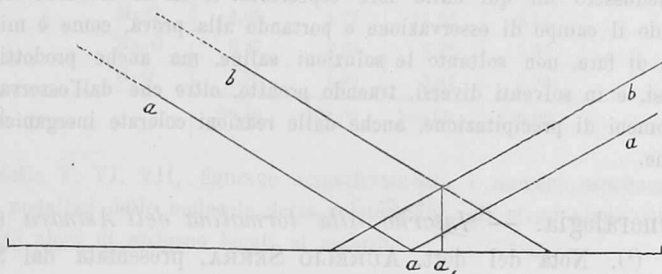


FIG. 3.

E qui è opportuno ricordare che gli studi di Schützemberger hanno dimostrato, per altra via, che i coefficienti di diffusibilità di KCl , KBr , KI sono tra loro sensibilmente eguali; altri autori poi recano delle esperienze in cui apparisce che i composti del cloro diffondono un po' più lentamente che quelli degli altri due alogeni. Se poi si confrontano i dati forniti da Beilstein e da altri sulla diffusibilità dei cloruri dei metalli alcalini: K , Na , Li , ne risulta che la velocità maggiore spetta al cloruro del metallo più pesante, al K , poi seguono il Na ed il Li , precisamente come avviene per i valori delle velocità di migrazione di questi metalli allo stato di catione, le quali nello stesso ordine decrescono (64.67-43.35-33.44).

Se prendiamo anzi i dati di Beilstein, il quale, mettendo come coefficiente di diffusione del KCl il valore 1, trova di confronto per il sal di Na un coefficiente di diffusibilità = 0.8337, si può osservare una corrispondenza sorprendente con lo sperimento, quando si calcoli, nel modo sopra accennato, dalle mobilità elettrolitiche questo coefficiente: esso infatti risulterebbe eguale a 0.8376.

Senza però voler dare un'importanza assoluta a questa interpretazione del fenomeno, che del resto è anche in armonia con le vedute su espresse da Nernst⁽¹⁾, e senza entrare in discussioni, che per ora potrebbero parere premature data la qualità delle ricerche, per sè stesse molto delicate, giacchè

(1) Zeitsch. f. phys. Chem., II, pag. 619-620 (1888).

verosimilmente le cose saranno ben lungi dall'aver una tale semplicità, io mi limito qui a segnalare questi fatti, per mettere in evidenza la importanza che ha la eliminazione delle gelatine nello studio di questi fenomeni e la grande semplicità che in questo modo si può raggiungere, purchè si esperimenti sempre di confronto al fine di eliminare le cause di errore derivanti da cambiamenti di temperatura o da altre influenze esterne. Le prove sono quindi da moltiplicarsi in questo senso, e, io credo, potranno portare uno sprazzo di luce sul comportamento fisico-chimico delle soluzioni in generale e serviranno a dirimere alcuna fra le tante controversie che ancora si agitano su tale argomento e mettono di fronte i dati più disparati che i diversi autori dedussero fin qui dalle loro esperienze. A ciò si dovrebbe riuscire allargando il campo di osservazione e portando alla prova, come è mia intenzione di fare, non soltanto le soluzioni saline, ma anche prodotti più complessi, e in solventi diversi, traendo profitto, oltre che dall'osservazione dei fenomeni di precipitazione, anche dalle reazioni colorate inorganiche ed organiche.

Mineralogia. — *Intorno alla tormalina dell'Asinara* (Sardegna) ⁽¹⁾. Nota del dott. AURELIO SERRA, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Molto è discussa la complicata natura chimica di questo minerale, per cui non mi par privo d'interesse riferire i risultati d'una analisi da me compiuta sulla tormalina dell'Asinara, ove essa trovasi in una roccia pegmatitica in grossi cristalli. Questi sono neri, non terminati all'estremità e presentano tinta uniforme in tutta la loro estensione.

Nel procedere alle diverse determinazioni mi valse del metodo indicato dal Jannasch ⁽²⁾ per i silicati complessi e senz'altro espongo i valori centesimali ottenuti:

SiO ₂	35,43
B ₂ O ₃	9,72
Al ₂ O ₃	37,29
FeO	5,65
TiO ₂	0,56
P ₂ O ₅	tracce
MnO	0,89
CaO	1,10
MgO	4,60
Na ₂ O	2,27
K ₂ O	0,64
H ₂ O a 100°	—
H ₂ O al calor rosso	1,50
Fl	0,12
Peso specifico = 3,08.	99,77 .

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

⁽²⁾ Jannasch: Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse pag. 306.