

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

l'epicentro va verso ESE, lungo la quale le diverse isosisme avevano andamento più uniforme, ottenne delle profondità meno disperate, aggirantesi intorno ad una cinquantina di chilometri. Quando finalmente provò ad esprimere l'intensità osservata, non più coi gradi della scala De Rossi-Forel, ma colle accelerazioni corrispondenti, sebbene adoperasse la relazione:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \left(\frac{h}{r}\right)^2, \text{ anzichè la } \frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{h}{r}$$

vide la profondità dell'ipocentro assumere dei valori notevolmente più bassi: dai 21 ai 15 chilom. circa. Tenendo la relazione seconda, la più probabile, perchè se l'intensità obbedisce alla legge di Newton, l'accelerazione invece varia inversamente alla prima potenza della distanza, si avrebbero avute profondità ancora ridotte.

E noi abbiamo visto che i recenti metodi dei professori de Kovesligethy e Rudzky riducono la profondità degli epicentri nei due citati terremoti Calabro-Siculi a 7 e 9 chilometri.

Il focolare sismico si anniderebbe immediatamente sotto, se non nella massa stessa degli scisti cristallini che formano l'ossatura di quelle regioni. Quale però tormentata ossatura! Il coefficiente d'assorbimento, eguale a 0,02 assume ivi un triste primato. Esso ha un valore cinque volte maggiore di quello proprio a tali profondità (0,004), per cui suggerisce l'idea che la crosta terrestre sia colà profondamente disgregata o fratturata.

Chimica. — *Sulla costituzione dei clorosalii rameoso-rameici* ⁽¹⁾.

Nota di G. POMA, presentata dal Socio G. CIAMCIAN.

In una Nota precedente ⁽²⁾ ho studiato la solubilità del Cu Cl nelle soluzioni cloridriche di Cu Cl₂, giungendo alla conclusione che realmente tra il cloruro rameoso ed il rameico devono formarsi uno o più sali complessi, la cui costituzione non può essere chiarita dalle sole misure di solubilità.

Allo scopo di determinare possibilmente la formula di tali composti molecolari, od almeno di stabilire la rispettiva funzione acida o basica dei due cloruri di rame, ricorsi a quelle misure elettriche che le particolarità del caso dimostravano più opportune.

Come esperienza preliminare ho voluto determinare le variazioni che si producono nelle conducibilità specifiche di soluzioni cloridriche pure o cloridriche e rameiche quando queste vengono sbattute con Cu Cl.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Parma diretto dal prof. G. Plancher.

⁽²⁾ Rend. Acc. Lincei, 1909.

Ecco i risultati ottenuti:

	Conducibilità specifica
sol. 3 n. HCl	χ 0.7116
sol. 3 n. HCl + \times Cu Cl	" 0.7212
sol. 3 n. HCl + 0.89 n. Cu Cl ₂	" 0.6163
sol. 3 n. HCl + 0.89 n. Cu Cl ₂ + \times Cu Cl	" 0.6251

Come si vede, le variazioni trovate sono troppo piccole perchè da esse sia possibile trarre alcuna conseguenza: probabilmente sono dovute soltanto ad impurità contenute nel Cu Cl ed alle variazioni che i volumi dei liquidi dovranno probabilmente subire mentre il cloruro rameoso va in soluzione.

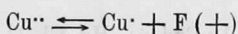
Tali esperienze sembrano dunque dimostrare che il numero totale degli ioni contenuti nelle soluzioni studiate non varia sensibilmente per il formarsi dei sali complessi rameoso-rameici; la questione però che mi interessava maggiormente di studiare era quella riguardante la loro costituzione.

A questo scopo ricorsi a due specie di esperienze che mi diedero risultati concordanti.

La prima di esse fu di natura elettrometrica.

È noto che immergendo una lamina di platino platinato in una soluzione cloridrica contenente Cu Cl e Cu Cl₂ si ottiene un così detto elettrodo rameico-rameoso che deve possedere un determinato potenziale di riduzione e rispettivamente di ossidazione, dal quale è possibile calcolare il rapporto tra la pressione osmotica, e quindi anche la concentrazione, degli ioni rameici e quella degli ioni rameosi.

Al processo di riduzione e rispettivamente di ossidazione indicato dalla equazione



corrisponde la singola differenza di potenziale espressa dalla formula:

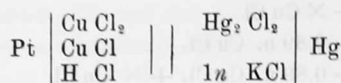
$$\varepsilon = RT \ln. K \frac{[\text{Cu}^{\cdot\cdot}]}{[\text{Cu}^{\cdot}]}$$

da cui può ricavarsi il termine $RT \ln. K$, detto come è noto il potenziale elettrolitico dell'elettrodo, quando si determini il potenziale ε , essendo fra loro eguali le pressioni osmotiche degli ioni rameosi e degli ioni rameici. In tale caso sarà evidentemente

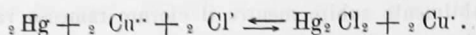
$$RT \ln. \frac{[\text{Cu}^{\cdot\cdot}]}{[\text{Cu}^{\cdot}]} = 0$$

per cui $\varepsilon = \varepsilon_0 = RT \ln. K$.

Per eseguire queste misure ho collegato l'elettrodo rameico-rameoso con un elettrodo normale a calomelano, ottenendo la pila:



Il processo chimico il quale accompagna lo stabilirsi, a circuito chiuso, di una F. E. M. nell'elemento mentovato è il seguente:



Evidentemente il caso in cui la F. E. M. sia uguale a zero è affatto particolare.

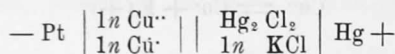
Ho eseguito queste misure di F. E. M. impiegando il comune metodo di compensazione di Poggendorff, confrontando l'elemento con una pila campione di Weston.

La temperatura alla quale eseguivo queste esperienze era di 25°.

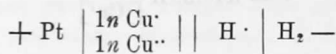
Il calcolo per ricavare il valore di $\frac{[\text{Cu}^{\cdot}]}{[\text{Cu}^{++}]}$ è il seguente:

$$\epsilon = 0.059 \log \frac{[\text{Cu}^{\cdot}]}{[\text{Cu}^{++}]} + a \quad \text{per } t = 25^\circ$$

in cui a rappresenta la F. E. M. della pila:



Bodländer e Storbeck (1) trovarono che la F. E. M. della pila



è uguale a volta $+0.283$ si può dunque concludere che $a = -0.079$. Da ciò consegue che:

$$\frac{[\text{Cu}^{\cdot}]}{[\text{Cu}^{++}]} = 10^{\frac{\epsilon + 0.079}{0.059}}$$

(1) Ztschr. anorg. Chem. 31 S. 1 und S. 458 [1902].

I valori trovati per questo rapporto nei liquidi, per i quali ho già dato l'analisi, sono i seguenti:

n HCl		$t = 25^\circ$		
$\varepsilon = a + 0.059 \log \frac{[\text{Cu}^{+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ volta	$[\text{Cu}^{+}]$	$[\text{Cu}^{2+}]$	$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{+}]}$	$\frac{[\text{Cu}^{+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$
0.1489	0.1016	0.1001	0.995	7145
0.1673	0.1254	0.2002	1.594	14930
0.1841	0.1449	0.3003	2.071	28120
0.1920	0.1703	0.4004	2.350	30840
0.2033	0.1919	0.5005	2.600	60960

È necessario qui di ricordare che nel recipiente in cui vennero rinchiusi le soluzioni rameoso-rameiche, venne con ogni cura scacciata l'aria, con una corrente di azoto purissimo. Le misure quindi vennero eseguite, per quanto si riferisce all'elettrodo rameico-rameoso, in una atmosfera di azoto.

I valori trovati per $\frac{[\text{Cu}^{+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ nelle soluzioni rameoso-rameiche contenenti due grammimolecole di HCl per litro sono:

$2n$ HCl		$t = 25^\circ$		
$\varepsilon = a + 0.0590 \log \frac{[\text{Cu}^{+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ volta	$[\text{Cu}^{+}]$	$[\text{Cu}^{2+}]$	$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{+}]}$	$\frac{[\text{Cu}^{+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$
0.1770	0.2886	0.1880	0.654	16560
0.1821	0.3035	0.2350	0.775	20180
0.1895	0.3218	0.2820	0.873	27000

Il liquido di collegamento degli elettrodi fu una soluzione di KCl, in questo caso si dovrebbe a rigore tener conto della differenza di potenziale che si stabilisce per diffusione al contatto tra il liquido dell'elettrodo rameoso-rameico, acido per HCl, e la soluzione di KCl; tale differenza di potenziale deve rendere più negativo il detto elettrodo, sicchè la F. E. M. della pila è più piccola di quanto non sarebbe se essa fosse unicamente funzione delle pressioni osmotiche degli ioni Cu^{+} e Cu^{2+} . L'errore che commetto trascurando questa differenza di potenziale ha per effetto di farmi ottenere per il rapporto $\frac{[\text{Cu}^{+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ valori minori di quelli che in realtà dovrei avere.

Da ciò apparirà evidente che le conclusioni che io trarrò con risultati così ottenuti sarebbero vere a maggior ragione qualora si fossero avuti i valori corrispondenti ai veri rapporti rameoso-rameici.

Per ultimo ho ripetuto le esperienze di questa natura per le soluzioni rameoso-rameiche quattro volte normali rispetto all'acido cloridrico:

4*n* HCl

$\epsilon = a + 0,590 \log \frac{[\text{Cu}^{++}]}{[\text{Cu}^+]}$ volta	[Cu ⁺]	[Cu ⁺⁺]	$\frac{[\text{Cu}^{++}]}{[\text{Cu}^+]}$	$\frac{[\text{Cu}^{++}]}{[\text{Cu}^+]}$
0.1622	0.7884	0.0473	0.060	9290
0.1927	0.8476	0.1894	0.223	30620
0.2015	0.8673	0.2367	0.275	43060
0.2462	0.9646	0.4734	0.495	246600

I numeri che esprimono il rapporto $\frac{[\text{Cu}^{++}]}{[\text{Cu}^]}$ crescono tutti rapidamente col crescere delle concentrazioni di CuCl₂, le loro grandezze dimostrano che le concentrazioni degli ioni rameici sono enormemente maggiori, fino 246600 volte, delle concentrazioni degli ioni rameosi, mentre i rapporti tra le quantità del rame rameico e quelle del rame rameoso totale, oscillano tra un minimo di 0.06 ed un massimo di 2.60. Ciò prova in modo evidente che il rame rameoso si trova incluso in un ione complesso e che molto probabilmente il rame rameico esiste nelle soluzioni come ione libero.

Per decidere se veramente il clorosale in questione aveva il catione ovvero l'anione complesso, le misure elettrometriche rendono molto verosimile quest'ultima possibilità, e per vedere se realmente il catione di esso è costituito dal semplice ione rameico, approfittando del fatto che gli ioni del clorosale devono essere diversamente colorati, ho determinato il senso in cui essi emigrano in seno alle loro soluzioni, durante il passaggio della corrente elettrica (¹).

A questo scopo ho riempito per circa un terzo un tubo ad U, lungo 24 cm. con una soluzione 4*n*. HCl, 0.47*n*. CuCl₂ e 0.96*n*. CuCl, che era colorata intensamente in bruno e che aveva una consistenza quasi sciropposa; ho finito di riempire le due branche del tubo ad U con una soluzione 4*n*. di HCl, avendo cura che le due superficie di separazione tra la soluzione bruna inferiore e la incolore superiore fossero ben nitide; due bastoncini di carbone di storta che pescavano per circa un centimetro nella soluzione cloridrica superiore, servivano da elettrodi. Eseguì l'elettrolisi con una corrente di 12

(¹) W. Nernst, Ztschr. Elektrochem. 3, 309, und Dittrich, Ztschr. phys. Chem. 29, 481.

volta e di 0.2 ampère, prolungandola per circa quattro ore. Il risultato fu il seguente: Nella branca del tubo ad U in cui superiormente si svolgeva idrogeno, polo negativo, la superficie di separazione tra la soluzione inferiore bruna e la superiore incolore era scomparsa, al suo posto cominciava uno strato colorato intensamente in verde che aveva circa cinque millimetri di altezza; nella medesima posizione, ma dall'altra branca del tubo, in quella in cui si svolgeva superiormente il cloro, polo positivo, la colorazione bruna della soluzione inferiore, si era diffusa nella zona prima incolore, occupata dalla soluzione cloridrica.

Questo risultato dimostra che il catione del clorosale è costituito dal semplice ione rameico e che invece l'anione colorato in bruno, contiene il rame rameoso. Se poi si pensa che le soluzioni contenenti gli ioni CuCl_2' ovvero CuCl_3'' già noti, sono perfettamente incolore, è da ritenere molto probabile che nell'anione complesso del clorosale rameoso-rameico, intensamente colorato in bruno, oltre a Cu' sia anche contenuto il Cu'' .

Io mi riprometto di continuare, specialmente con ricerche di natura ottica, lo studio delle soluzioni cloridriche di questi clorosali rameoso-rameici ed intendo estenderle anche alle loro soluzioni acquose, metiliche ed etiliche; ciò probabilmente mi permetterà di stabilire se nei vari solventi impiegati ed alle diverse diluizioni e temperature alle quali è opportuno di operare, possa formarsi soltanto un unico sale complesso, ovvero se ne possano esistere diversi a seconda delle condizioni fisiche alle quali il sistema può essere sottoposto. Nel medesimo tempo tali nuove ricerche potranno condurre alla conoscenza della costituzione dei clorosali rameoso-rameici dei quali mi sono occupato sin qui.

Credo mio dovere di attestare pubblicamente la mia riconoscenza al prof. R. Abegg ed al prof. G. Plancher, per i consigli e per gli aiuti che cortesemente vollero concedermi.

Geologia. — *Gli scisti bituminosi di Besano in Lombardia.*

Nota del dott. EMILIO REPOSSI⁽¹⁾, presentata dal Corrispondente E. ARTINI.

Negli ultimi due anni vennero ripresi i lavori, già tante volte iniziati ed interrotti, della formazione scisto-bituminosa di Besano in Lombardia.

I lavori attuali non vennero condotti nelle località degli antichi, ma sul prolungamento della formazione in territorio svizzero e precisamente nei dintorni di Meride (Canton Ticino). Come infatti è noto, la zona d'affiora-

(¹) Il presente lavoro fu eseguito nel Laboratorio di Mineralogia del Civico Museo di Storia Naturale, in Milano. La Memoria definitiva sarà pubblicata negli Atti della Società Italiana di Scienze Naturali.