

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Chimica. — *Diffusione di elettroliti in soluzione acquosa* (1).

Nota del dott. B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. KÖRNER.

In una precedente pubblicazione (2) ho descritto un nuovo metodo per lo studio della diffusione degli elettroliti, consistente nel far diffondere contemporaneamente una verso l'altra, attraverso un capillare pieno d'acqua distillata, due soluzioni, le quali, al momento in cui s'incontrano, danno luogo alla formazione di un precipitato; il che permette di calcolare la velocità di diffusione in base al percorso fatto dai due sali nel medesimo tempo, prima d'incontrarsi. Così ho potuto dimostrare come sia inaccettabile l'ammissione che la legge di Graham-Bunsen, riguardante la velocità di diffusione dei gas, possa applicarsi senz'altro alle sostanze in soluzione, o alle ultime loro particelle: atomi, o aggregati atomici, che, secondo la teoria di Arrhenius, costituirebbero i prodotti di scissione della molecola disciolta (ioni).

È noto che Nernst ha sviluppata la teoria della diffusione di elettroliti nell'acqua, riferendosi al caso limite di diluizione infinita. La formula da lui dedotta mediante considerazioni teoriche (3), dà il *coefficiente di diffusibilità* dell'elettrolita come funzione della pressione osmotica ed in relazione con la velocità di migrazione dei singoli ioni:

$$D = \frac{2UV}{U+V} RT$$

(dove U, V, sono quantità proporzionali alle mobilità elettrolitiche dei componenti).

Ma la teoria di Nernst si appoggia sulla enorme semplificazione introdotta, nei fenomeni che avvengono in soluzione diluita, dalla teoria della dissociazione elettrolitica. Oggi però si hanno ragioni per credere che tali fenomeni siano ben lontani dall'essere così semplici, e soprattutto non debbano considerarsi come fenomeni essenzialmente meccanici. Troppi fatti consigliano un ritorno — sia pure senza rinnegare la teoria della dissociazione elettrolitica — al concetto antichissimo che soluzione non vuol dire miscela pura e semplice di solvente e di soluto, sia questo integro o dissociato; e però si deve annettere una maggiore importanza alla natura del solvente ed alla sua azione chimica verso il soluto, specialmente quando la sua *massa* assuma un

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chim. organ. della R. Scuola sup. di Agricoltura di Milano.

(2) Rend. Accad. Lincei, vol. XVI, 2° sem. 1907, pp. 555 e 696.

(3) Vedi Nernst, Theoretische Chemie, III, Aufl. pag. 357.

valore notevole di fronte alla massa di quest'ultimo, come è appunto nel caso delle soluzioni diluite.

La formula di Nernst è stata oggetto di numerosi studi e ricerche; ha trovato contraddittori, ma poi il suo controllo, fino ad un certo limite, è stato ripetuto con successo, specialmente in questi ultimi tempi. Si è trovato che il *coefficiente di diffusibilità dei sali* studiati in questo rapporto, si avvicina infatti al valore calcolato, a mano a mano che aumenta la diluizione; solo gli *acidi* e le *basi* dimostrarono però sempre velocità un po' minori di quelle teoricamente calcolate (¹). I vari metodi adottati per determinare questo coefficiente di diffusibilità consistono nello stabilire le *variazioni di concentrazione*, che si riproducono in capo d'un certo numero di ore nei diversi strati componenti il sistema liquido, ottenuto quando si sovrappone il solvente a soluzioni di varia concentrazione. Si considerano cioè le *quantità di sostanza* disciolta che diffondono, in rapporto al tempo. Il calcolo della velocità di diffusione si fa in base ad una delle equazioni del Fourier. Le minime concentrazioni prese in considerazione raggiungevano il valore di 0,003 norm.

Allo scopo specialmente di studiare il fenomeno della diffusione a diluizioni molto spinte, mi è parso quindi opportuno di approfittare del metodo sopra ricordato, e l'ho fatto nella speranza di riuscire a spiegare certe anomalie, che mi si erano affacciate nel tentare l'applicazione della formula di Nernst al mio metodo, e di poter portare per questa via qualche contributo alla conoscenza della natura intima delle soluzioni in genere e di quelle acquose in specie, problema questo quanto mai complesso ed ancora lungi dall'aver trovato una soddisfacente soluzione.

Io misuro direttamente lo spazio percorso dalla sostanza disciolta a determinata concentrazione, tenendo conto del punto in cui, per l'incontro con un altro sale, si forma un nuovo prodotto insolubile, che si depone quando si sia raggiunto il suo *limite di solubilità*. Ho scelto il caso più semplice e, se vogliamo, più tipico, facendo diffondere verso un sale solubile di argento (AgNO_3), in un tubo capillare pieno di acqua, i cloruri, bromuri, ioduri dei metalli monovalenti alcalini (Na, K, Rb, Cs, Li) ed i corrispondenti idracidi.

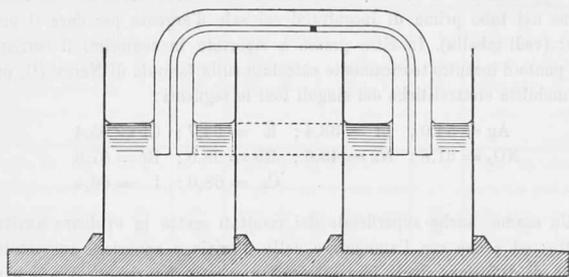
L'apparecchio di cui dò la figura in dimensioni naturali non ha bisogno di ulteriori spiegazioni.

Il setto di sale insolubile d'argento (cloruro, bromuro, ioduro), si deposita nettamente nel capillare. Se si ammette che la precipitazione avvenga al limite di metastabilità della soluzione sovrasatura, per la presenza della fase solida, si ha che la reazione si rende visibile per concentrazione minima di circa 1×10^{-8} n. per l'ioduro e massima dell'ordine 3×10^{-5} n. per il cloruro. Dunque a diluizione molto spinta.

(¹) Vedi la recente Memoria di L. W. Oeholm, Zeitsch. f. physik. Chem. L, pag. 309, ed anche *Electrolyters hydrodiffusion*, Inaug.-Dissert. Helsingfors, 1902, dello stesso.

L'incontro e la conseguente formazione del setto avvengono, con le concentrazioni adoperate, in capo a 10-24 ore. Il percorso si misura in mm. e frazione, e si riferisce *in centesimi* della lunghezza totale del tubo. Col procedere della diffusione naturalmente il setto si ingrossa aumentando nella direzione per cui procede il sale più veloce.

Gli apparecchi costruiti espressamente furono controllati con somma cura; essi forniscono dei dati di grande esattezza, se si ha cura di seguire alcune norme generali e specialmente: 1) le densità dei due liquidi opposti devono essere identiche; 2) le due superfici libere delle soluzioni devono trovarsi sulla stessa linea orizzontale; 3) i vasetti devono avere la stessa



sezione interna, il che si ottiene facilmente facendoli dallo stesso tubo; 4) i capillari devono essere perfettamente calibrati e del diametro interno di circa 0,5 mm. (1); 5) devono inoltre essere disposti su una linea orizzontale: le loro anse di uguale lunghezza e spessore devono pescare ugualmente nei liquidi; 6) si devono evitare le oscillazioni di temperatura (2), ed è necessaria immobilità assoluta dell'apparecchio. Se così si opera si ottengono dati di un'esattezza sorprendente, specialmente con le soluzioni concentrate: così a mo' d'esempio per RbI in sette prove si ottengono i seguenti valori: 50,0 — 50,0 — 50,6 — 50,0 — 50,1 — 49,6 — 50,3 — in media = 50,1. Per le soluzioni diluite le oscillazioni sono talora piuttosto forti; perciò ho dovuto aumentare il numero delle prove in rapporto alla

(1) È preferibile, per la tecnica dell'esperimento, che il diametro del capillare non superi tale misura; ho constatato però che il fenomeno si può considerare come indipendente dalle variazioni della sezione del tubo.

(2) Con questo metodo si ha il vantaggio che il confronto avviene quasi indipendentemente dalle variazioni di temperatura; ed è provato che il così detto *coefficiente di temperatura* varia di poco da sostanza a sostanza, ed entro certi limiti diventa perciò trascurabile.

grandezza delle oscillazioni, facendone un numero minimo di sei ed arrivando talora fino a più che 30 per sale e per concentrazione.

Le concentrazioni sperimentate per vari sali sono all'incirca le seguenti:

a) 1,24	}	esattamente determinate fino alla quarta decimale.
b) 1,12		
c) 1,06		
d) 1,03		
e) 1,015		

Lo specchio seguente permette una sinossi dei risultati ottenuti; i numeri rappresentano in centesimi il percorso fatto dalla soluzione del metallo alcalino nel tubo prima di incontrarsi col sale d'argento per dare il precipitato: (vedi tabella). In cifre grasse è riportato in centesimi il corrispondente punto d'incontro teoricamente calcolato sulla formula di Nernst (¹), prese come mobilità elettrolitiche dei singoli ioni le seguenti:

$$\begin{aligned} \text{Ag} &= 54,0; \text{Li} = 33,4; \text{K} = 64,7; \text{Cl} = 65,4 \\ \text{NO}_3 &= 61,8; \text{Na} = 43,6; \text{Rb} = 68,0; \text{Br} = 67,6 \\ &\text{Cs} = 68,0; \text{I} = 66,4 \end{aligned}$$

Un esame anche superficiale dei risultati mette in evidenza anzitutto un fatto: ed è che con l'aumentare della diluizione apparisce aumentata la velocità di diffusione degli idracidi degli alogeni e dei rispettivi sali a metallo alcalino in confronto del sale d'argento, e mentre gli idracidi si avvicinano verso il valore calcolato, i corrispondenti sali se ne allontanano; vale a dire mentre con la diluizione la legge di Nernst si avvera sempre meglio per i primi — appunto perchè ci si spinge verso il caso ideale di diluizione infinita per il quale essa è calcolata — per i sali si ha il fatto opposto. Ora ciò potrà attribuirsi in parte (e più specialmente nel caso dell'HCl, il quale passa anche il valore teorico, e dei cloruri) a fenomeni di sovrasaturazione, come ho ampiamente descritto nella mia prima Nota sopra citata (²), ma questo vale solo per il caso in cui l'idracido o il suo sale alcalino abbiano una ve-

(¹) Per il calcolo, ammesso che gli spazi relativi (S) percorsi dal sale siano proporzionali a D, si ha che: $S = \frac{UV}{U+V}$, (2RT essendo eguale per tutti gli elettroliti di questo tipo, fortemente dissociati), ed allora se si calcola, per es., il percorso fatto da KJ, posto di contro ad AgNO₃, si trova che è dato da $\frac{64,7 \times 66,4}{64,7 + 66,4} = 32,77$, mentre nello stesso tempo AgNO₃ ha fatto un percorso di $\frac{54,0 \times 61,8}{54,0 + 61,8} = 28,82$ e riferendosi a lunghezza 100 si ha: $32,77 : 28,82 = 53,2 : 46,8$, ossia in un tubo lungo 100 mm., nel caso del KJ, il punto di incontro dovrebbe essere a 53,2 mm., dunque più verso il sale di argento, meno veloce.

(²) Loc. cit., pag. 700.

T A B E L L A

Percorso calcolato . . .	H		Li	Na	K	Rb	Cs
	65.3						
dans. liq.							
a) 1.2400 circa	0.1140) 54.3	9.4	—	—	(0.1140) 54.4	3.1	1.6
b) 1.1200 "	—	6.3	54.2	3.7	—	—	—
c) 1.0600 "	66.0	3.1	58.2	3.3	56.5	56.7	1.6
d) 1.0300 "	—	5.8	—	—	57.7	61.1	1.4
e) 1.0150 "	70.1	8.4	—	3.2	—	64.4	1.4
	65.9	—	47.9	—	53.4	54.05	54.05
a) 1.2400 circa	55.1	2.5	50.2	1.9	52.3	1.7	0.87
b) 1.1200 "	—	2.3	52.0	1.9	54.3	1.6	0.9
c) 1.0600 "	61.0	2.5	—	—	—	—	—
d) 1.0300 "	63.3	2.4	56.3	1.9	57.6	1.5	1
e) 1.0150 "	—	2.5	60.6	—	—	—	—
	65.6	—	47.7	—	53.2	53.8	53.8
a) 1.2400 circa	54.8	1.5	47.5	1.4	52.3	1.2	0.66
b) 1.1200 "	—	1.4	50.0	1.4	51.5	1.2	0.7
c) 1.0600 "	62.1	1.5	51.8	1.4	—	—	0.7
d) 1.0300 "	66.7	1.5	55.6	1.5	57.7	1.3	—
e) 1.0150 "	—	—	—	1.1	—	—	—

I numeri in corsivo piccolo a destra rappresentano i rapporti tra la normalità della soluzione salina e quelle della soluzione d'argento di egual densità. Faccio osservare che se si tien conto di questo rapporto nel calcolo dalla formula di Nernst, si modificano alcuni dati, non però in misura notevole, perchè a diluizione molto spinta il valore di quel rapporto ha poca influenza sul coefficiente di diffusibilità.

locità maggiore che il sale d'Ag, ed il setto si formi quindi sempre *al di là della metà del tubo*, mentre questo non è il caso dei sali di Na e di Li. Per essi infatti, dato che a concentrazioni maggiori il setto si forma al di qua della metà, come richiede la legge, bisogna necessariamente ammettere una influenza della concentrazione, nel senso che la velocità aumenti con la diluizione, perchè altrimenti lo spostamento dovrebbe avvenire nel senso opposto, vale a dire il percorso del sale dovrebbe apparire minore. E se la cosa può essere sospetta per il litio, che molto spesso mostra comportamento anomalo, ciò non ha ragione di essere per il sodio. D'altra parte non si può attribuire il fatto al solo fenomeno di sovrasaturazione, perchè allora si dovrebbero verificare maggiori differenze tra bromuri e ioduri, essendo relativamente diverse le solubilità di AgBr e AgJ.

Riservandomi di mettere in evidenza a suo tempo altre considerazioni sulla posizione relativa dei setti nei differenti sali e di riferire, in quanto è possibile, sulla correzione che riguarda i fenomeni di spostamento per il fatto della sovrasaturazione, mi limito a riassumere il risultato principale dell'esperienza.

Mentre con i soliti metodi di sperimento si è trovato che la legge di Nerust per la diffusione degli elettroliti vale fino a diluizione di circa 0,003 n. per i sali studiati e meno per gli acidi, io ho trovato che a diluizione molto più spinta la detta legge, mentre diventa applicabile per gli acidi, sembra non esser più rigorosamente seguita dai sali. Ciò si può interpretare ammettendo l'intervento di un fenomeno nuovo, che si renderebbe sensibile solo a diluizioni oltremodo spinte. Se lo stato attuale delle ricerche può permettere di trarre una conclusione, l'ipotesi più verosimile che si presenterebbe sarebbe quella della *idrolisi*: si dovrebbe ammettere cioè che i sali decomponendosi per l'azione dell'acqua mettano in libertà piccole quantità dell'acido che li compone, il quale, *precorrendo* nella diffusione il sale, porterebbe il valore al limite che è proprio degli acidi.

Sarebbe questa la prima volta che si presentano elementi dimostrativi per ammettere una tale decomposizione idrolitica nei sali di metalli alcalini ad acidi forti, della cui stabilità in questo rapporto molti non dubitano affatto, mentre in favore di essa depono la legge della azione di massa la cui generale applicabilità oggi non è più messa in dubbio da alcuno. Questa dissociazione idrolitica dovrebbe avvenire probabilmente, prima che si completi la dissociazione elettrolitica; il fenomeno stesso della diffusione sottrarrebbe poi le tracce di idracido formatosi portandole innanzi nella colonna di solvente, che riempie il capillare.

Allora anche per i sali sopracitati a metallo alcalino (M) ed alogeno (X) dovrebbe considerarsi come reversibile a temperatura ordinaria la reazione:

