

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 fisica — *Assorbimento e mobilità degli ioni di Didimio*. Nota del dott. ADOLFO CAMPETTI, presentata dal Socio A NACCARI.

1. In un lavoro ben noto pubblicato nel 1905 negli Annali di Fisica <sup>(1)</sup> il Lenard esamina in modo particolare l'*incandescenza colorata dei sali alcalini fusi* che si può facilmente osservare allorché essi vengano posti su fili di platino nella fiamma del becco Bunsen, in guisa da formare delle perle e trova che, eccezion fatta per i fosfati e i borati, la colorazione della luce emessa da dette perle (colorazione verde per i sali di potassio, azzurra per i sali di sodio, ecc.) è determinata dal solo metallo del sale. E poichè si sa che essi sali allo stato di fusione sono in parte dissociati nei loro ioni (come risulta dalla loro conducibilità) possiamo nel modo più semplice spiegare questo fatto attribuendo quella colorazione al medesimo costituente dei vari sali dissociati di uno stesso metallo, cioè al catione.

Il fatto poi che, mentre questi cationi danno luogo a vibrazioni proprie nelle perle fuse, sono invece senza colore, cioè senza assorbimento caratteristico, nelle loro soluzioni acquose si può spiegare ammettendo col Kohlrausch (1902) che gli ioni in soluzione spesso non siano assolutamente liberi, ma uniti a un certo numero di molecole di solvente (*idratazione degli ioni* nel caso delle soluzioni acquose) insieme colle quali si muovono sotto l'azione di un campo elettrico; in queste condizioni le vibrazioni proprie di ciascuna ione più non si manifesterebbero. Per contrapposto agli ioni assolutamente liberi o indipendenti diremo tali ioni essere caricati (*belastet*) o meglio *vincolati*.

Con ciò però non resta escluso che anche in soluzione, e in particolare in soluzione acquosa, possano presentarsi anche ioni liberi e a questo proposito il Lenard osserva che, seguendo il precedente ordine di idee, si dovrebbe ritenere che gli ioni di didimio si presentino sempre come ioni liberi, poichè manifestano le stesse vibrazioni caratteristiche in tutte le soluzioni dei sali di didimio, nel vetro di didimio, come pure in molti sali di didimio allo stato solido, cristallizzati o no.

Queste considerazioni mi hanno per conseguenza condotto a voler determinare la mobilità degli ioni di didimio in soluzione acquosa, a fine di riconoscere se, rispetto alla loro valenza e al loro peso atomico, essi pre-

(1) Lenard, *Ueber die Lichtemission der Alkalimetalledämpfe und Salze und über die Zentren dieser Emissionen* (Annalen der Physik, 1905, vol. 17).

sentino mobilità normale od anormale; ma, indipendentemente da ogni idea teorica al riguardo, la determinazione di tale mobilità presenta per sè qualche interesse, anche perchè non è possibile di determinare in alcun modo la mobilità della maggior parte dei cationi trivalenti comuni per causa dell'elevata idrolisi dei loro sali.

2. A fine di determinare la mobilità di un dato ione si può partire dalla misura della sola conducibilità equivalente limite per le soluzioni di un sale contenente quell'ione, perchè sia nota la mobilità dell'altro ione; ma i risultati si possono ritenere più sicuri quando, insieme colla conducibilità equivalente limite, si determini anche il numero o coefficiente di trasporto di un sale contenente il detto ione e le due misure non conducano a risultati contraddittori.

Per quanto riguarda le misure di conducibilità, già l'Aufrecht <sup>(1)</sup> aveva eseguito alcune determinazioni per le soluzioni di cloruro e solfato di neodidimio e praseodidimio; ma non avendo considerato le soluzioni di diluizione molto elevata i suoi risultati non sono sufficienti per calcolare la conducibilità equivalente limite e si richiedevano perciò nuove misure.

Le esperienze da me eseguite si riferiscono a soluzioni di cloruro e solfato di neodidimio puro per la conducibilità e a soluzioni di cloruro di neodidimio per i coefficienti di trasporto.

Nella tabella seguente sono riferite le conducibilità equivalenti per le soluzioni di cloruro di neodidimio e la conducibilità limite calcolata per le temperature da 5° a 30°; *t* indica la temperatura; gli altri numeri in testa alle colonne rappresentano le concentrazioni in grammi equivalenti per litro.

<i>t</i>	0,1	0,01	0,005	0,001	0,0005	0,0002	0,0001	$\lambda_{\infty}$
5°	62,56	75,76	79,15	84,88	86,82	87,10	89,16	90,5
10°	71,31	86,46	91,15	96,52	99,66	100,00	101,10	102,1
18°	86,38	106,10	110,60	118,92	122,12	122,30	124,50	125,2
20°	90,27	110,67	115,58	124,86	128,68	129,05	130,00	130,7
30°	109,80	136,28	142,50	153,08	156,52	—	157,50	158,5

Dai dati di questa tabella si possono calcolare i corrispondenti gradi di dissociazione che (per quanto non necessari per il calcolo della mobilità) vogliamo qui riferire per mostrare come in questo caso siano (almeno in

<sup>(1)</sup> Inaug. Diss., Berlin, 1904.

prima approssimazione e nell'intervallo considerato) indipendenti dalla temperatura.

$t$	0,1	0,01	0,005	0,001	0,0005	0,0002	0,0001
5°	0,69	0,84	0,88	0,94	0,96	0,97	0,99
10°	0,70	0,85	0,89	0,95	0,98	0,98	0,99
20°	0,69	0,85	0,91	0,96	0,99	0,99	0,99
30°	0,69	0,86	0,90	0,97	0,99	—	0,99

Prendendo in conseguenza come mobilità dall'anione Cl a 18° il valore medio 65,4 risulterebbe, per la mobilità del catione,

$$\frac{1}{3}Nd = 125,2 - 65,4 = 59,8,$$

uguale dunque a 60 circa.

3. Le esperienze relative ai coefficienti di trasporto sono state eseguite con soluzione decinormale e a 0,05 della normale di cloruro di neodidimio in uno dei soliti apparati che permettono di separare la soluzione sottoposta all'elettrolisi in tre porzioni, soluzione anodica, soluzione catodica e soluzione intermedia. Come anodo si usò una lastrina di argento puro di piccola superficie e come catodo il mercurio; è necessario che l'anodo sia di superficie assai limitata, affinché il cloruro di argento deposto non subisca una parziale decomposizione a contatto del liquido. Al catodo di mercurio si forma per azione secondaria un precipitato dovuto a idrato o cloruro basico; ma il cloro contenuto può ad ogni modo essere titolato in modo completo, usando il metodo di Volhard.

Nel circuito era pure inserito un voltmetro a nitrato di argento e dal peso di argento deposto si dedusse il peso del cloro deposto all'anodo nell'apparecchio per i numeri di trasporto. Si ebbero così i seguenti risultati in sufficiente accordo:  $n'$  rappresenta il coefficiente di trasporto relativo all'anione.

Esperienza 1<sup>a</sup>. Soluzione 0,1 normale:

Cloro deposto all'anodo . . . . .	gr. 0,02634
Cloro trasportato verso l'anodo . . . . .	" 0,01492
Cloro in meno nella soluz. cat. . . . .	" 0,01458
da cui in media $n' = \frac{0,01475}{0,02634} = 0,560$ .	

Esperienza 2ª. Soluzione 0,1 normale:

Cloro deposto all'anodo . . . . .	gr. 0,02457
Cloro trasportato verso l'anodo . . . . .	» 0,01350
Cloro in meno nella soluz. cat. . . . .	» 0,01386

da cui in media  $n' = \frac{0,01368}{0,02457} = 0,556$ .

Esperienza 3ª. Soluzione 0,05 della normale:

Cloro deposto all'anodo . . . . .	gr. 0,01987
Cloro trasportato verso l'anodo . . . . .	» 0,01081
Cloro in meno nella soluz. cat. . . . .	» 0,01092

da cui in media  $n' = \frac{0,01086}{0,01987} = 0,546$ .

Risulta quindi come valor medio:

$$n' = 0,55$$

e quindi per la mobilità dei due ioni mediante le formule:

$$\left. \begin{aligned} u &= (1 - n') A_{\infty} \\ \text{Cl} &= 125,2 \times 0,55 = 68,9 \\ \frac{1}{3} \text{Nd} &= 125,2 \times 0,45 = 56,3 \end{aligned} \right\} v = n' A_{\infty} \text{ a } 18^{\circ}$$

valori che, tenuto conto della precisione che si può esigere nella determinazione dei coefficienti di trasporto, non differiscono notevolmente dai numeri 65,4 e 59,8 assunti prima come mobilità dei medesimi ioni.

4. Per le soluzioni di solfato di neodidimio, di cui le conducibilità equivalenti sono riferite nella tabella che segue:

$t$	0,514	0,1	0,05	0,01	0,005	0,002	0,001	0,0005	0,0002
5°	12,25	18,09	21,61	32,52	33,80	48,58	57,34	64,34	74,15
10°	13,62	20,22	24,11	36,32	43,48	54,50	63,90	71,28	84,70
20°	16,11	24,31	29,05	43,98	53,10	66,35	78,42	90,88	107,75
30°	18,58	27,76	33,35	50,49	61,24	77,50	92,36	106,98	127,45

non si può calcolare direttamente con sicurezza la conducibilità equivalente limite: essa potrebbe essere calcolata come somma delle mobilità già note dei due ioni e si potrebbero quindi ricavare i corrispondenti gradi di dissociazione: il risultato sarebbe che, in questo caso, per tutte le soluzioni esaminate, il grado di dissociazione diminuisce col crescere della temperatura.

5. Esposti così i risultati sperimentali, sarà opportuno di aggiungere qualche considerazione teorica in proposito. È noto che, se si eccettuano gli ioni di idrogeno e gli idrossilioni, la maggior parte degli ioni monovalenti, tanto positivi quanto negativi, hanno, in soluzione acquosa mobilità, dello stesso ordine di grandezza; e, se ci limitiamo a considerare gli ioni formati da un solo atomo, i valori massimi di tali mobilità si verificano per il cloro e il bromo e l'iodio (65,4, 67,6, 66,4 rispettivamente) tra gli anioni, per il cesio, il rubidio, il potassio (68,2, 67,6, 64,7 rispettivamente) tra i cationi; le mobilità per i cationi bivalenti sono in media un po' inferiori ( $\frac{1}{2} \text{Ba} = 55,1$ ,  $\frac{1}{2} \text{Sr} = 51,5$  ecc.). Si potrebbe quindi aspettare che i ca-

tioni trivalenti avessero mobilità ancora inferiori; invece per  $\frac{1}{3} \text{Nd}$  abbiamo trovato circa 60, il che potrebbe indicare un grado di libertà relativamente elevato per questo ione. È però notevole il fatto che i cationi pure trivalenti corrispondenti ai sali di altre terre rare, come gli ioni di lantanio, ittrio, cerio e gadolinio, posseggono, come risulta dalle esperienze di J. Roux (<sup>1</sup>), mobilità molto più elevate e precisamente di 112, 112,5, 116,5 e 91; eppure, tra i sali di terre rare in soluzione, questi non presentano alcun assorbimento caratteristico, mentre esso assorbimento è notevole per il samario, di cui il catione ha mobilità di circa 66; d'altra parte, all'infuori dell'ittrio, i pesi atomici di tutti questi elementi sono dello stesso ordine di grandezza.

Se dunque si ammette che la mobilità di un ione sia tanto maggiore quanto minore è la sua massa totale, siccome sono appunto i meno mobili tra questi ioni quelli che presentano in soluzione assorbimento caratteristico, sembrerebbe che le idee del Lenard, che cioè solo gli ioni non vincolati siano capaci di vibrazioni proprie, non fossero applicabili al nostro caso.

Ma conviene anzitutto osservare che le misure di conducibilità e dei coefficienti di trasporto ci determinano solo la *mobilità media* degli ioni in una soluzione, ma non è escluso che, come si verifica per il caso dei gas, possano coesistere nella stessa soluzione ioni diversamente vincolati al solvente e quindi di mobilità differente.

E a questo proposito conviene tener conto delle idee e delle conclusioni esposte da T. Becquerel (<sup>2</sup>) nei suoi lavori relativi all'assorbimento nei cristalli e nelle soluzioni di sali di terre rare. Il Becquerel studiò l'assorbimento nei cristalli di xenotimo (fosfato di ittrio, cerio ecc.) e di tysonite (fluoruro di cerio, lantanio e didimio) e nelle soluzioni alcoliche dei sali di didimio anche a temperature molto basse (aria o idrogeno liquidi), poiché

(<sup>1</sup>) J. Roux, C. R., 1908.

(<sup>2</sup>) T. Becquerel, C. R., 143, 1906: 144, 1907; 145, 1907; Phys. Zeit., 1908.

una diminuzione di temperatura rende le bande più nette ed intense: di più esaminò l'azione del campo magnetico. Dallo spostamento delle bande nel campo magnetico egli dedusse che alcune siano dovute ad elettroni positivi, altre ad elettroni negativi; e dalla variazione di assorbimento colla temperatura egli concluse che « il numero degli elettroni assorbenti che producono una data banda di assorbimento deve essere molto minore del numero totale degli atomi cui è dovuta quella banda, vale a dire solo una piccola porzione delle molecole del corpo prende parte contemporaneamente all'assorbimento ».

Seguendo questo ordine di idee mi sembra che si possa trarre questa conclusione molto probabile, che cioè *nel caso delle soluzioni considerate una piccola parte soltanto degli ioni sia contemporaneamente in stato di assoluta libertà e quindi capace di vibrazioni proprie, secondo le idee del Lenard, mentre, la massima parte degli ioni essendo legata a molecole del solvente, la mobilità media, che risulta dalle determinazioni di coefficienti di trasporto e conducibilità, non è in alcuna relazione coll'assorbimento prodotto dalla soluzione.*

Da ciò che precede si comprende facilmente come sarebbe di notevole importanza il poter dare una dimostrazione sperimentale diretta della presenza di tali ioni liberi in alcune soluzioni, come pure lo stabilire per quali particolari proprietà e circostanze, soltanto alcune specie di ioni possano restare in soluzione con quel grado di libertà che è necessario, affinché essi siano capaci di vibrazioni proprie.

**Chimica.** — *Influenza delle impurità sui limiti inferiori della cristallizzazione* <sup>(1)</sup>. Nota di M. PADOA e L. MERVINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Lo studio dei fenomeni di congelamento delle miscele binarie è notoriamente assai approfondito per ciò che riguarda l'influenza delle sostanze sciolte sui punti di congelamento; e così pure venne studiata tale influenza sui valori che assume la velocità di cristallizzazione <sup>(2)</sup>. Ma i corpi o almeno parte di essi, sono anche dotati di un limite inferiore di cristallizzazione,

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

<sup>(2)</sup> Sulla velocità di cristallizzazione in genere vedi il libro di Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen*. Sul comportamento delle miscele binarie, vedi: Bogojawlensky, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* XXVII, 585; Pickardt, *ibid.*, XLII, 17; Dreyer, *ibid.*, XLVIII, 467; Padoa, *Rendiconti Acc. Lincei*, 1904, I, 329; Padoa e Galeati, *ibid.*, II, 107. Sul comportamento di varie sostanze nella trasformazione dallo stato vetroso a quello cristallino vedi: Tammann, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1904, 532; Guertler, *Zeitschrift für Anorganische Chemie*, 40, 268.