

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

---

SERIE QUINTA

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica-fisica. — *Sul limite di visibilità dei precipitati* <sup>(1)</sup>.  
Nota di LUIGI ROLLA, presentata dal Corrispondente A. GARBASSO <sup>(2)</sup>.

1. Lobry de Bruyn <sup>(3)</sup>, dopo aver purificato dell'acqua con grande cura, in modo da averla otticamente *vuota*, ossia in modo che il fenomeno di Tyndall non fosse, con nessun mezzo, osservabile, vi aggiunse del saccarosio, e già a concentrazioni abbastanza piccole (circa 0,5 normale) notò la comparsa del cono luminoso all'ultramicroscopio.

Cöhn <sup>(4)</sup> ripeté l'esperienza, e stabilì in modo non dubbio che questo cono luminoso era dovuto effettivamente alle molecole del saccarosio.

Del resto, già la vecchia osservazione di Siedentopf e Zsigmondy <sup>(5)</sup> provava che una soluzione contenente 1 grammo di fluoresceina in 1.000.000 di litri di acqua, presenta il fenomeno di Tyndall; e la teoria di lord Rayleigh <sup>(6)</sup> dimostra che il cammino di un raggio di luce in una sospensione può essere visibile già per particelle del diametro probabile di certe specie molecolari.

Esistono poi alcune esperienze di Biltz <sup>(7)</sup> le quali presentano un notevole interesse. Questo autore, determinando il limite di visibilità dei precipitati che si formano trattando con solfuro di sodio i sali di argento, di piombo, di rame, di mercurio, trovò che esso coincide approssimativamente con la solubilità determinata col metodo della conducibilità elettrica. Se non che in questo caso possono nascere dei dubbj, sia per la facile idrolisi dei solfuri che si formano, sia per la probabile formazione di soluzioni colloidali <sup>(8)</sup>.

Io ho voluto fare dapprima una ricerca sistematica sui sali d'argento per vedere se in qualche caso il metodo ottico possa essere non solo altrettanto esatto, ma preferibile al metodo elettrochimico: e mi sono proposto poi di risolvere il difficile problema della solubilità dei sali mercuriosi. Il quale assume maggiore importanza dopo i recentissimi lavori di Görski <sup>(9)</sup> e di Böttger <sup>(10)</sup> sulla sensibilità delle reazioni.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Genova.

<sup>(2)</sup> Pervenuta all'Accademia il 25 luglio 1913.

<sup>(3)</sup> Rec. d. trav. d. Pays Bas et de la Belgique, 23, 155 (1904).

<sup>(4)</sup> Zeit. f. Elektr. (1909), XV, 652.

<sup>(5)</sup> Ann. d. Phys. (1903), X, 1.

<sup>(6)</sup> Phyl. Mag. (1899), 375, vol. 47°.

<sup>(7)</sup> Zeit. f. phys. Ch., 58, 288 (1907).

<sup>(8)</sup> Cfr. Zsigmondy, Zur Erkenntniss der Kolloide, Jena, 1905, pag. 156 e segg.

<sup>(9)</sup> Zeit. für anorg. Ch., 81, 315 (1913).

<sup>(10)</sup> Festschrift für Otto Wallach, Göttingen, 1909, pag. 282.

2. Le misure di conducibilità di Hollemann <sup>(1)</sup> portarono alla conclusione che a 13°,8 la solubilità del cloruro di argento è  $0,97 \cdot 10^{-5}$ ; con quelle di Kohl e Rose si arrivò a fissare i numeri  $1,7 \cdot 10^{-5}$  a 18°, e  $1,6 \cdot 10^{-5}$  a 25°. Determinando delle forze elettromotrici di pile di concentrazione, Goodwin stabilì che la solubilità del cloruro d'argento a 25° deve essere  $1,25 \cdot 10^{-5}$ ; e Thiel trovò  $1,41 \cdot 10^{-5}$ .

Per il bromuro di argento si hanno misure di Kohlrausch e Dolezalek (metodo della conducibilità), e di Böttger. Questi autori trovarono rispettivamente

$5,7 \cdot 10^{-7}$	a	21°,1
$7,1 \cdot 10^{-7}$	"	25°,0
$4,5 \cdot 10^{-7}$	"	20°,0.

Goodwin trovò, coll'altro metodo elettrometrico,

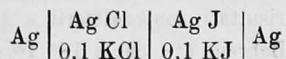
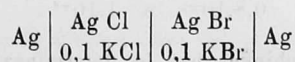
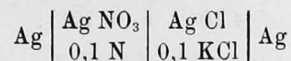
$6,6 \cdot 10^{-7}$	a	25°;
---------------------	---	------

e Thiel, alla stessa temperatura,  $8,1 \cdot 10^{-7}$ .

L'ioduro d'argento, ha, secondo i differenti autori, le solubilità seguenti, alle differenti temperature:

$t^\circ = 13$	$0,57 \cdot 10^{-8}$	Dannel
$t = 21$	$1, 1 \cdot 10^{-8}$	"
$t = 20$	$1, 5 \cdot 10^{-8}$	Kohl e Dolezalek
$t = 25$	$1,05 \cdot 10^{-8}$	Thiel
$t = 25$	$0,97 \cdot 10^{-8}$	Goodwin.

Il coefficiente di temperatura, tra 18° e 25°, non è molto grande: ma, data la difficoltà di fare un' interpolazione ragionevole, e per aver dati comparabili, ho preferito rifare le determinazioni per  $t = 18^\circ$ . E perciò, prendendo in esame le pile del tipo



la cui forza elettromotrice venne misurata col metodo di compensazione ado-

<sup>(1)</sup> La bibliografia completa si trova nel primo volume del trattato di Chimica inorganica dell'Abegg.

perando una pila campione Weston e un millivolmetro di gran precisione Siemens e Halske ( $1^\circ = 0,0001$  volt), in base alle notissime misure di Goodwin e di Thiel (<sup>1</sup>) e alla formula di Nernst (<sup>2</sup>), ebbi i seguenti valori:

$$\text{Solubilità di Ag Cl} = 1,2 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{„ Ag Br} = 5,0 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{„ Ag J} = 1,0 \cdot 10^{-8}$$

Per le ricerche ultramicroscopiche adoperai un apparecchio Siedentopf e Zsigmondy, ultimo modello, fornitomi dalla casa Zeiss di Jena. Invece della luce solare, mi valse della luce di una lampada ad arco alimentata dalla corrente stradale continua a 110 volts (25-30 ampères), con la quale, praticamente, ottenevo gli stessi risultati.

Le osservazioni venivano fatte nella camera ottica, ad una temperatura compresa tra 17 e 18 gradi.

Le soluzioni, della stessa normalità, erano aggiunte centimetro cubo a centimetro cubo, e spesso venivano lasciate a sè per parecchie ore. Prima feci le esperienze adoperando nitrato di argento e Na Cl; poi, nitrato di argento e KCl. Analogamente, per i bromuri e gli ioduri, sperimentai prima col sale di sodio, poi con quello di potassio. I risultati furono sempre praticamente identici.

Naturalmente, di volta in volta, era necessario di assicurarsi che nè l'acqua adoperata, nè le soluzioni da mescolarsi dessero il fenomeno di Tyndall; e ciò rendeva molto faticose le osservazioni.

Una concentrazione di  $0,9 \cdot 10^{-5}$  mol. gr. di Ag Cl non permette più di vedere il cono luminoso, nè di discernere alcuna particella luminosa animata da moto browniano. In soluzioni un poco più concentrate (per esempio,  $1,5 \cdot 10^{-5}$ ) si comincia a vedere qualche cosa, cosicchè la *visibilità* può essere ritenuta compresa tra questi due limiti. Coincide dunque colla *solubilità*.

Per il bromuro di argento, si hanno i due numeri estremi

$$4 \cdot 10^{-7} \text{ e } 5 \cdot 10^{-7};$$

e per l'ioduro,

$$0,8 \cdot 10^{-8} \text{ e } 1 \cdot 10^{-8}.$$

2. I metodi elettrochimici per la determinazione della solubilità del calomelano conducono a risultati contraddittorii e discordanti (<sup>3</sup>). Le misure più note sono quelle di Behrend (<sup>4</sup>), che a  $18^\circ$  trovò  $0,75 \cdot 10^{-6}$ , e di Ley e

(<sup>1</sup>) Zeit. für anorg. Chem., 24, 12.

(<sup>2</sup>) Theor. Chem. (1913), pag. 786.

(<sup>3</sup>) Vedi Abegg, loc. cit., vol. II, pag. 600.

(<sup>4</sup>) Z. f. phys. Ch., 11, 466.

Heimbucher <sup>(1)</sup> che trovarono  $0.8 \cdot 10^{-6}$ . Altre misure (metodo della conducibilità) dettero  $1,6 \cdot 10^{-6}$  e  $6,0 \cdot 10^{-6}$ .

Per via ottica, io ottenni, come media,  $4,5 \cdot 10^{-6}$ .

Le misure venivano fatte all'ultramicroscopio, nel modo descritto, mescolando soluzioni di  $\text{Hg NO}_3$  e di  $\text{Na Cl}$  oppure  $\text{KCl}$ .

Le soluzioni di  $\text{Hg NO}_3$  venivano preparate esattamente col metodo che servì a Cox <sup>(2)</sup> per studiare l'equilibrio tra gli ioni  $\text{Hg}^{++}$  e gli ioni  $\text{Hg}^+$ , nelle soluzioni di sali mercuriosi. In base ai numeri di questo autore, fu calcolata sempre la normalità relativa agli ioni  $\text{Hg}^+$ . Naturalmente, resterebbe sempre da vedere con quale legge varia l'equilibrio fra le due specie di ioni colla diluizione. Ad ogni modo, già alla concentrazione di  $5 \cdot 10^{-6}$  si apprezza il cono luminoso.

Nel caso del  $\text{Hg Br}$ , la visibilità si spinge fino a  $3 \cdot 10^{-7}$ .

Intanto è notevole il fatto che, per il calomelano, il valore della solubilità ottenuto coll'ultramicroscopio, ossia identificando la solubilità col limite di visibilità del precipitato, porta a un accordo tra la teoria e l'esperienza, accordo che altre misure non possono raggiungere perchè si basano sopra ipotesi inaccettabili <sup>(3)</sup>.

La differenza tra l'affinità di un metallo per il cloro gassoso e il calore di formazione del cloruro corrispondente è, secondo la teoria di Nernst <sup>(4)</sup>, da porsi eguale a 0,212 volts.

Nel caso del calomelano si avrebbe:

$$A = n \cdot 23406 E = 62630 + 4,571 T \log T + 4,571 CT,$$

dove A rappresenta l'affinità, secondo la definizione di Van't Hoff; E la f. e. m. espressa in volts, T la temperatura assoluta, C la costante chimica del cloro, n la valenza che qui si può porre uguale a 2, riferendoci a  $\text{Cl}_2$ .

62630 è il calore di formazione del calomelano partendo dal mercurio liquido e cloro gassoso, alla temperatura di 290 gradi assoluti.

Ponendo dunque  $C = 3,1$ , si avrebbe

$$A = 1,465 \text{ volts.}$$

Ora, nell'ipotesi che la dissociazione del calomelano possa ritenersi — almeno in prima approssimazione, nelle condizioni in cui ci poniamo nella osservazione ultramicroscopica — normale e completa, in modo che la con-

<sup>(1)</sup> Z. f. Elektr., 10, 303.

<sup>(2)</sup> Z. f. Anorg. Ch., 10 (1904), 146.

<sup>(3)</sup> Vedi a questo proposito la discussione di Ley e Heimbucher, loc. cit.

<sup>(4)</sup> Ueber die Berechnung elektromotorischen Kräfte aus thermischen Größen Ber. d. preuss. Ak. (1909), 247.



centrazione degli ioni possa porsi senz'altro uguale alla solubilità, si ha (1)

$$(1) \quad A = E_s = E_a + E_c - 0,058 \log p \left( \frac{1}{n_c} + \frac{1}{n_a} \right),$$

dove  $E_s$  rappresenta la tensione di scomposizione del sale in soluzione satura, ed  $E_a$ ,  $E_c$  il potenziale elettrochimico anodico e catodico;  $p = p_{\text{Hg}} = p_{\text{Cl}}$  la concentrazione degli ioni,  $n_c = n_a = 1$  le valenze del catione e dell'anione. Nel caso nostro, ponendo

$$E_a = + 1,353$$

$$E_c = + 0,753$$

$$p = 4,5 \cdot 10^{-6},$$

si ha

$$A = 1,454 \text{ volts.}$$

Bisogna però osservare che il valore, adottato più sopra, della costante chimica del cloro, è solo provvisorio. In base alla teoria cinetica, la costante chimica di un gas biatomico si calcola in funzione del peso molecolare e del raggio molecolare medio (\*); e si ottiene

$$C = 1,61,$$

partendo dalle formole di Sutherland e dalla teoria dei dielettrici di Clausius-Mossotti.

Si avrebbe, così,

$$A - Q = 0,170 \text{ volts:} \quad (Q = 62630)$$

e, dunque,

$$A = 1,42 \text{ volts.}$$

Senonchè, anche il valore di  $C$ , che serve per questo calcolo, data l'incertezza nelle determinazioni del raggio molecolare medio, non può essere considerato come il valore più basso che possa assegnarsi teoricamente alla costante chimica del cloro. Anche le ipotesi che servono per ricavarlo sono approssimate e valgono solo nei limiti di temperatura nella quale sono valide le formole della teoria cinetica di Maxwell e Boltzmann.

(1) Bodländer, Zeit. f. physik. Ch., 27, 55.

(\*) Sackur, Ann. de Physik (1913), vol. 40, pag. 67.