

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Chimica-fisica. — *Conduttività elettrica di miscele di sali fusi* (1). Nota di C. SANDONNINI, presentata dal Socio GIACOMO CIAMICIAN.

La conduttività elettriche di molti sali fusi venne accuratamente determinata specialmente da Kohlrausch (2), Lorenz (3), Arndt (4), Tubandt (5), Goodwin (6), ed Aten (7). Per quanto riguarda la conduttività di miscele di sali fusi, all'infuori di ricerche isolate di Kohlrausch, i primi studii abbastanza estesi si debbono a Bouty (8), a Fousseureau (9), e Poincaré (10), e secondo quest'ultimo autore i valori delle conduttività delle miscele di sali fusi sarebbero calcolabili con la regola dei miscugli. In seguito, Lorenz e Kalmus (loc. cit.) trovarono che le conduttività delle miscele fuse di cloruro di potassio e di cloruro di piombo sono di molto inferiori a quelle calcolate, e tali deviazioni attribuirono alla formazione di complessi. Goodwin e Mailey (11), in una assai accurata serie di ricerche, studiarono le proprietà chimico-fisiche di alcune miscele di sali fusi; come tipo scelsero quelle di nitrato sodico e nitrato potassico che fondono a temperatura relativamente bassa e nelle quali è da escludere la formazione di complessi tra i due sali, e trovarono che le conduttività sono sempre inferiori a quelle calcolate: non si avrebbe quindi una conferma della Poincaré. Inoltre essi trovarono che la fluidità di tali miscele è superiore a quella calcolata: questo dovrebbe quindi produrre un aumento di mobilità ioniche e, conseguentemente, di conduttività, anziché una diminuzione; e pertanto la diminuzione osservata venne attribuita a retrocessione di ionizzazione per la presenza di uno ione in comune.

Grazie alle larghissime applicazioni che ha avuto negli ultimi anni l'analisi termica, siamo ora in grado di conoscere esattamente il com-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

(2) Wied. Ann. 17, 642 (1882).

(3) Elektrochemie geschmolzener Salze (1909).

(4) Zeit. f. Elektroch., 12, 337 (1906); 14, 662-665 (1907). Ber. d. d. chem. Gesellsch. 2937 (1907).

(5) Zeit. f. phys. Chem. 87, 513 (1914).

(6) Phys. Review, 25, 469 (1907); 26, 28 (1908).

(7) Zeit. f. phys. Chem. 66, 641 (1909); 73, 574, 624 (1910); 78, 1 (1912).

(8) Ann. chim. et phys. [6] 5, 24, pag. 317 (1885).

(9) Ann. chim. et phys. [6] 17, 24, pag. 52 (1899).

(10) Ann. chim. et phys. [6] 21, 289 (1890).

(11) Phys. Review, 26, 28 (1908).

portamento di molte coppie di sali doppi. Con la guida di questi dati ho intrapreso una serie sistematica di ricerche per vedere se dalle determinazioni di conduttività elettrica si possono avere dati caratteristici dei vari casi. Inoltre ho esteso le mie ricerche anche allo stato solido, per vedere quale influenza eserciti l'aggregato cristallino.

In questa mia prima Nota espongo i valori di conduttività di alcune miscele di sali con punti di fusione relativamente bassi. Per le misure delle conduttività usai il solito dispositivo di Kohlrausch; la maggiore difficoltà fu incontrata nella scelta del tipo di cella.

Come è noto, i sali allo stato di fusione sono generalmente ottimi conduttori: quindi fu necessario di scegliere una cella la quale avesse una forte resistenza e che tuttavia potesse essere portata ad alta temperatura ed essere accuratamente pulita per potere poi servire ad una lunga serie di misure. Mentrechè, per misure su sali di valori molto diversi in conduttività si presta molto bene quella proposta da Lorenz, per sali aventi conduttività nello stesso ordine di grandezza si presta assai meglio quella proposta da Arndt ⁽¹⁾, usata poi con qualche modificazione da Tubandt e da Aten (loc. cit.), e che in sostanza è quella di Kohlrausch per la determinazione del potere conduttore di elettroliti forti. Essa consiste in un tubo ad U più o meno strozzato nella parte inferiore, il quale porta nella parte superiore più larga delle due branche gli elettrodi.

Per le misure di potere conduttore allo stato fuso usai sempre questo tipo di cella: il diametro della parte inferiore strozzata variava da 2 a 3 mm.; la larghezza da 7 a 10 cm., secondo che era conveniente l'impiego di una cella più o meno resistente.

La parte superiore delle branche del tubo ad U aveva un diametro di 12 mm. e un'altezza di circa 2 cm., e conteneva elettrodi cilindrici di platino lucido di grosso spessore, di circa 1 centimetro di diametro e di 7 millimetri di altezza. A questi erano saldati due fili di platino per tutto lo spazio sottoposto ad alta temperatura, che venivano poi convenientemente inseriti nel dispositivo per la determinazione delle conduttività.

Per la misura della capacità di resistenza mi son servito di una soluzione normale di cloruro potassico purissimo precipitato dall'alcool, e di una soluzione di acido solforico di peso specifico 1,223, a 18°, già usata da Aten e da Goodwin per avere dati di controllo; ed ottenni risultati concordanti. Fu curato che tanto nelle misure di capacità di resistenza come pure nelle misure di conduttività il liquido giungesse sempre alla medesima altezza sopra gli elettrodi, cioè di 4-5 millimetri. Durante le misure gli elettrodi vennero scossi e girati entro le branche che li contenevano,

⁽¹⁾ Zeit. f. Elektroch., 12, 337 (1906).

senza che una sensibile influenza potesse venire notata nelle letture del ponte.

Le celle erano di quarzo. Usando questo materiale, dato il suo piccolo coefficiente di dilatazione ($5,4 \cdot 10^{-7}$) ⁽¹⁾, è da tralasciare la correzione che si dovrebbe portare nel calcolo alla temperatura di esperienza, dovuta ad una eventuale variazione delle dimensioni della cella sino a temperature relativamente alte.

Così pure non venne preso in considerazione il potere conduttore della cella stessa, poichè esso è assolutamente trascurabile rispetto a quello dei sali usati.

Non è invece trascurabile la resistenza che offrono le parti metalliche che vengono sottoposte ad alta temperatura; essa venne quindi misurata alle varie temperature, alle quali vennero poi eseguite misure di conduttività, e ne fu tenuto conto nel calcolo della capacità di resistenza della cella e nel calcolo della conduttività.

Le miscele erano mantenute allo stato fuso, in un largo forno a resistenza elettrica in atmosfera di azoto. La misura delle temperature veniva fatta con un termoelemento Pt — Pt + Rh accuratamente controllato, la saldatura del quale era immersa in un tubetto contenente la stessa miscela che era contenuta nella cella di conduttività e posto tra le due branche di quest'ultima.

La corrente usata per il riscaldamento era quella stradale, che veniva regolata con un sistema di reostati con raffreddamento ad acqua, e quindi di resistenza praticamente costante, dimodochè, una volta portato il forno alla temperatura voluta, si poteva ottenere una buona costanza di temperatura.

In ogni determinazione questa venne mantenuta costante per almeno quindici minuti, tempo trovato sufficiente per avere la certezza che tutte le parti della cella di conduttività ed il tubicino che conteneva la saldatura del termoelemento fossero alla stessa temperatura voluta.

Il riempimento della cella venne fatto con ogni cura, per evitare l'occlusione di bollicine di aria nella massa fusa dei sali.

Nella tabella seguente sono raccolti i valori di conduttività, espressi in ohms reciproci, dei singoli sali puri usati, quali risultarono dalle mie esperienze, posti in confronto a quelli, trovati da altri sperimentatori, alla stessa temperatura di 500°.

		Tubandt	Arndt	Lorenz
Pb Cl ₂	1,472	— —	— —	1,411
Pb Br ₂	1,030	— —	— —	— —
Ag Cl	3,654	3,910	— —	— —
Ag Br	2,920	2,920	3,020	— —
Tl Cl	1,224	1,332	— —	— —

(1) Holborn e Henning, Ann. der Physik [4] 10, 446 (1903).

I punti di fusione dei sali usati furono i seguenti:

Pb Cl ₂	495°	Ag Cl	455°	Tl Cl	429°
Pb Br ₂	368°	Ag Br	422°		

A mio parere, le differenze tra i valori di conduttività dei singoli sali, oltrechè ad impurezze, sono da attribuire a piccole variazioni nelle determinazioni della temperatura. I valori dati tanto per i sali quanto per le loro miscele rappresentano il valore medio di un buon numero di determinazioni fatte separatamente.

Nelle tabelle seguenti sono raccolti i valori ottenuti per i tre sistemi sperimentati Pb Cl₂-Pb Br₂; Ag Cl - Ag Br; Tl Cl - Ag Cl.

Ognuno dei valori singoli portati in queste tabelle, è la media di almeno tre letture differenti, ottenute con diverse resistenze di confronto; frequentemente furono eseguite diverse serie di misure su miscele preparate a parte.

Nelle tabelle seguenti, oltre alla composizione in peso ed in molecole per cento delle varie miscele e ai valori di conduttività specifica realmente osservati, sono ancora riportati i valori calcolati colla regola dei miscugli in base alla composizione in molecole, le differenze assolute tra i due valori e quelle percentuali sui valori calcolati.

Cloruro e bromuro di piombo. — Ricordo come dal diagramma di solidificazione del sistema cloruro-bromuro di piombo risulti la formazione di cristalli misti del primo tipo di Roozeboom (¹), e come sia da escludere la formazione di sali doppi tra i due sali e quindi, con ogni verosimiglianza, anche l'esistenza di complessi nel fuso.

Dai valori raccolti nella prima tabella risulta come le conduttività trovate siano sempre leggermente inferiori a quelle calcolate con la regola dei miscugli; le differenze raggiungono il 4 % per la miscela equimolecolare.

TABELLA 1^a.
Pb Cl₂ + Pb Br₂

Composizione della miscela		K trovato <i>t</i> = 500°	K calcolato	K _{calc.} -K _{trov.}	Differenze %
% in peso Pb Cl ₂	molecole % Pb Cl ₂				
0.00	0.0	1.030	—	—	—
7.76	10.0	1.059	1.072	0.013	1.22
20.15	25.0	1.108	1.140	0.032	2.80
43.09	50.0	1.201	1.251	0.050	4.00
69.44	75.0	1.310	1.361	0.051	3.75
87.21	90.0	1.400	1.429	0.029	2.00
100.00	100.0	1.472	—	—	—

(¹) Mönkemeyer, N. Jahrb. f. Min. G. u. P., Bb. 22, 1 (1906).

Cloruro e bromuro d'argento. — Dalle miscele fuse di cloruro e bromuro d'argento si depositano pure cristalli misti omogenei (1) (tipo II di Roozeboom). Come si può vedere dalla 2^a tabella, anche in questo caso i valori trovati sono inferiori a quelli calcolati; le differenze tra valori trovati e valori calcolati sono ancora più piccole che non nel caso precedente.

TABELLA 2^a.

Ag Cl + Ag Br

Composizione della miscela		K trovato $t = 500^\circ$	K calcolato	K _{calc.} -K _{trov.}	Differenze %
% in peso di AgCl	molecole % di AgCl				
0.00	0.00	2.924	—	—	—
24.65	30.00	3.130	3.143	0.013	0.22
43.00	50.00	3.246	3.288	0.042	1.27
64.00	70.00	3.409	3.434	0.025	0.73
100.00	100.00	3.653	—	—	—

Cloruro talloso e cloruro d'argento. — Dal diagramma di solidificazione delle miscele di questi due sali (2) risulta la formazione di un composto decomponibile alla fusione, e quindi, indubbiamente largamente dissociato nel fuso. Si noti che l'isoterma di conduttività venne costruita a una temperatura di circa 250° più alta della temperatura di formazione di questo composto. Tuttavia, come risulta dalla tabella 3^a, le differenze percentuali tra i valori trovati e i valori calcolati sono di molto maggiori che non nei casi precedenti, e raggiungono il 25 %: cosicchè, mentre, nei sistemi precedenti, tali differenze potevano venire attribuite in principal modo a retrocessione del grado di dissociazione per la presenza di uno ione in comune, in quest'ultimo esse debbono provenire principalmente dall'esistenza di molecole complesse nel fuso.

(1) Mönkemeyer, loc. cit

(2) Questi Rend., 20, 2° sem.

TABELLA 3^a.
Tl Cl + Ag Cl

Bomposizione della miscela		K trovato $t = 500^{\circ}$	K calcolato	$K_{\text{calc}} - K_{\text{trov.}}$	Differenze %
% in peso di Tl Cl	molecole % di Tl Cl				
0 00	0.00	3.653	—	—	—
22.77	15.30	2.925	3.277	0.352	10.74
42.00	30.00	2.260	2.921	0.661	22.63
63.00	50.00	1.771	2.433	0.662	27.21
79.43	70.00	1.470	1.946	0.476	24.46
100.00	100.00	1.215	—	—	—

Dalle miscele di conduttività specifica non si possono tuttavia trarre deduzioni decisive, per le possibili variazioni di densità alla mescolanza dei due sali; è necessario ricorrere alla determinazione delle conduttività equivalenti, e quindi a misure di densità delle varie miscele, per poter risalire alle concentrazioni; sotto questo punto di vista proseguo le mie ricerche. Da misure già fatte posso già dire che le variazioni di densità sono assai piccole e tali da non alterare l'andamento generale dei valori della conduttività specifica come sono qui considerati.

In una prossima Nota esporrò i risultati di misure allo stato solido di questi stessi sistemi e le deduzioni che da essi si possono fare.

Chimica-fisica. — *Analisi termica delle miscele degli idrati alcalini coi corrispondenti alogenuri. I. Composti di potassio.* Nota di GIUSEPPE SCARPA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.