SU ALCUNE ESPERIENZE DI DIFFUSIONE.

B. L. VANZETTI.

A quanto pubblica il Prof. O. Scarpa nel num. di Settembre pag. 22 di questo periodico, a commento di una mia serie di ricerche, i cui risultati si trovano nei *Rend. dell'Accad. dei Lincei* (vol. XVIII, II, pag. 229), rispondo il più brevemente possibile.

La sua formula per il calcolo delle distanze (percorse dai sali per raggiungere determinate concentrazioni nei tubi capillari) adottata al posto della mia, non dà ragione delle deviazioni osservate nelle mie esperienze, nè è sufficiente a dimostrare infondata la spiegazione da me proposta, ma si limita a spostare in alcuni casi le differenze trovate fra i valori calcolati e i dati sperimentali ¹⁾.

Per quanto riguarda il lato teorico, io non discuto la deduzione dello Scarpa dalla formola di Stefan, ma noto che nelle esperienze col mio dispositivo occorre tener presente l'esistenza di certi fattori, che non sono previsti nelle formole di [Fick e di Stefan, e cioè le concentrazioni iniziali delle soluzioni saline, le variazioni delle concentrazioni durante la diffusione e conseguentemente le variazioni del grado di dissociazione e del coefficiente di diffusibilità, la eventuale formazione di complessi molecolari col solvente, ma soprattutto la limitazione della colonna liquida ed il fenomeno di ritardo nella precipitazione, con inevitabile spostamento del luogo in cui si forma il setto ed avviamento verso la condizione di regime permanente (concentrazione costante al fondo,

	Calc. Scarpa	Calc. Vanzetti	Trovato
1) Per gli idracidi degli alogeni	57.6	65.6	54.3 — 70.1
per i sali di litio . .	46.8	43.5	47.5 — 61.1
per i sali di sodio . .	48.9	47.7	49.5 — 65.4
per i sali di potassio . .	51.6	53.2	51.5 — 57.7
per i sali di rubidio e cesio	51.9	53.8	50.1 — 64.4

decrescere lineare della concentrazione verso l'alto, dove si raggiunge praticamente la concentrazione zero, perchè il sale che sopraggiunge viene man mano a combinarsi e, sia pure in forma colloidale, esce dall'equilibrio della diffusione ¹⁾), tutte circostanze queste, che mi indussero ad accettare quella formola per farne, come già dissi altrove, una applicazione di saggio, senza avere affatto la pretesa di avventurarmi in un genere di applicazioni matematiche, che non possono ispirare molta fiducia.

Quanto alle deviazioni osservate, non possono venire imputate solo a fenomeni di falso equilibrio, perchè questi non danno ragione del comportamento dei sali di litio e di sodio, come fu già da me sempre sostenuto ²⁾

La ipotesi della idrolisi a spiegazione degli scarti è noto che fu presentata da me al Congresso di Padova in forma interrogativa; tuttavia non mi pare molto azzardata se s'accetta la esistenza della idrolisi anche indipendentemente dalla diffusione (lo stesso Scarpa crede di poterla calcolare con un certo grado di esattezza applicando le leggi dell'equilibrio chimico) e se si tiene conto del fatto che la diffusione avviene da un recipiente di dimensioni relativamente molto grandi in uno stretto capillare, il che, data la maggiore velocità della coppia acida, può portare ad un accumulo di essa nel capillare, come è già più volte detto ³⁾). Se questa separazione si può già verificare nella mia seconda serie di esperienze ⁴⁾, in cui la quantità di soluzione basale è, in confronto, grandemente limitata, non vedo per quale ragione ciò possa parere inverosimile nel caso in questione. È naturale che in questo caso si deve intendere per idrolisi, idrolisi in azione cioè progressiva decomposizione del sale, per azione del solvente, du-

1) Si osserva infatti che nel capillare è presente la fase solida, il setto si forma più vicino alla metà del tubo e poi s'ingrossa nella direzione del sale che si diffonde più rapidamente (l. c. pag. 231).

2) L. C., pag. 232. A questo proposito osservo che nel calcolo di confronto non si dovevano preferire proprio i cloruri, i quali sono i più esposti alle cause di errore per i fenomeni di falso equilibrio.

3) L. C., pag. 234 e *Rend. R. Istit. Lomb.*, vol. XLII, pag. 871 (1909). *Rend. Soc. Chim. Ital.*, luglio 1910, pag. 260.

4) *Rend. R. Istit. Lomb.*, vol. XLII, pag. 870, (1909).

rante la diffusione. Del resto, pochissimo tempo dopo la mia seconda pubblicazione, lo Skraup di Vienna comunicando i risultati di alcune sue esperienze sulla diffusione, condotte con una tecnica ben maggiormente esposta a causa di errore ¹⁾, non esitava di affermare che col mezzo dei soliti indicatori si può svelare la idrolisi di sali molto stabili; e nomina tra gli altri il cloruro di sodio e il solfato potassico!

Infine la conclusione che il mio metodo sia inadatto allo studio della diffusione dei sali, perchè i fatti con esso constatati non rispondono a ciò che si può prevedere con una discussione teorica, non mi pare giustificata. Esperienze numerose e condotte con cura accennano a deviazioni, che per la loro costanza non possono ritenersi casuali, nè solo dipendenti da cause di errore inerenti al metodo; e io non credo che in fatto di indagine scientifica sia opportuno scartare dei fatti sperimentali, perchè non corrispondono ad un dato preconconcetto teorico.

Milano. R. Scuola Superiore d'Agricoltura
Dicembre 1910.

1) « Ueber das Verhalten wässrigen Lösungen bei Kapillarovorgängen ». Monatsh. XXX. X, pag. 772-99-800, dicembre 1909.