

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

Nè risulta che, oltre al sesquiossido di ferro, il manganese contiene anche del carbonato di calcio, qualche silicato decomponibile dagli acidi, avendo riscontrato nel residuo insolubile della silice idrata solubile nel carbonato sodico, ed infine un silicato inattaccabile contenente una discreta percentuale di potassa.

Anche questi dati differiscono alquanto da quelli dell'ing. Bertolio; ciò prova che la composizione può facilmente variare da un punto all'altro del medesimo giacimento.

Conclusione. — Da' risultati riferiti si può concludere che i minerali di manganese che si riscontrano in Sardegna si dimostrano in generale quali varietà di pirolusite; fanno eccezione i campioni 2 e 3 e quello segnato con il numero 6. Questo si distingue per la notevole percentuale in ossido di piombo; esso ci ricorda un esemplare di Wad (Wackenrodite), proveniente da Baden, il quale all'analisi accusò contenere il 12 % d'ossido di piombo (1). Gli altri poi per le proprietà fisiche e per la composizione chimica, specialmente il num. 3 contenente anche tracce di barite, possono essere considerati quali varietà di psilomelano.

È da notarsi infine che il manganese ne' campioni esaminati, suole presentarsi talora in forma di noduli o di piccole concentrazioni, tal'altra impastato più o meno intimamente con la massa di rocce calcaree, trachitiche o de' tufi trachitici ed andesitici.

Fisica. — Intorno ad alcuni nuovi metodi per determinare il peso molecolare dei corpi in soluzione diluita. Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio BLASERNA.

I metodi crioscopico ed ebullioscopico, per la determinazione del peso molecolare dei corpi in soluzione diluita, sono ormai resi d'un uso così facile, che può parere superfluo il proporre nuovi metodi destinati allo stesso scopo; tuttavia sono così svariate le condizioni in cui conviene talora sperimentare, sia per la natura dei corpi che si studiano, sia per altre ragioni, che forse, anche nuovi metodi che escano alquanto dalla solita « routine » possono riuscire non del tutto privi di utilità.

Crede perciò utile far notare che tutti i metodi che servono in Igronomia per la determinazione della tensione del vapor acqueo nell'aria, e del rapporto fra essa tensione e quella di saturazione alla stessa temperatura possono altresì servire a determinare la tensione d'un vapore qualsiasi emesso da una soluzione e il rapporto fra essa tensione e quella del vapore emesso dal solvente puro, ossia saturo, alla stessa temperatura, donde si può dedurre

(1) Dana, *A System of Mineralogy* 1893, pag. 258.

nel modo solito il peso molecolare del corpo disciolto. Alcuni di questi metodi inoltre non richiedono che apparecchi ed operazioni della massima semplicità.

Uno studio comparativo completo di questi metodi, cioè del loro modo di funzionare, delle condizioni più propizie, degli apparecchi più convenienti, degli errori cui sono soggetti, delle precauzioni da usare, richiederebbe molto più tempo di quello di cui posso disporre attualmente, molto dopo la chiusura dell'anno scolastico. Differendo perciò questo studio ad epoca più propizia, mi limiterò per ora ad esporre il principio di questi metodi, le disposizioni più ovvie per metterli in pratica, ed alcune esperienze destinate a dimostrarne l'attuabilità e ad indicare all'incirca le condizioni nelle quali si deve operare.

Metodo psicrometrico con termometri. — Questo, che è certo il più comodo dei metodi igrometrici e che difatti è adottato negli Osservatori meteorici, è anche d'un uso molto facile per la determinazione del peso molecolare dei corpi in soluzione diluita. Il semplice apparecchio di cui mi sono servito nelle pochissime prove che ho eseguito è il seguente. Nel fondo d'una boccetta a collo largo versai uno strato della soluzione alto circa 1 cm. e chiusi la boccetta con un tappo attraversato da tre fori, per due dei quali passavano due termometri che giungevano fino a 1 cm. circa dalla soluzione, uno col bulbo nudo, l'altro col bulbo avvolto strettamente da uno o due giri di carta da filtro tenuta fissa mediante una legatura o un anelletto di gomma; per il terzo foro passava e scorreva liberamente un'asta o tubo di vetro coll'estremità inferiore ripiegata orizzontalmente, pescante nella soluzione e destinata a rimescolarla per mantenerla omogenea.

Alcune precauzioni che è utile di avere sono le seguenti: I due termometri paralleli devono esser tanto lontani quanto lo permette il diametro del collo della boccetta, ed inoltre conviene fissare al tappo una laminetta metallica levigata che stia fra i loro bulbi a modo di schermo ed impedisca che l'uno agisca sull'altro per irradiazione. È utile anche che la boccetta sia immersa fino al collo in un gran bicchiere o altro recipiente pieno d'acqua alla temperatura ambiente e frequentemente agitata, dimodochè la sua temperatura sia uniforme, e se le pareti di questo recipiente sono trasparenti, conviene avvolgerle con un foglio di carta per evitare che le irradiazioni dall'esterno possano agire disugualmente sui due termometri.

Ciò posto, sollevato per un momento il tappo coi termometri, con una pipettina di capacità conveniente facevo arrivare sulla carta da filtro che avvolgeva uno dei bulbi, tanto solvente che bastasse ad imbeverla bene senza che vi fosse la minima possibilità che potesse gocciolare sulla soluzione sottostante ed alterarne le proporzioni. È comodo che il solvente destinato a bagnare il bulbo del termometro sia tenuto in un tubo d'assaggio immerso nello stesso bagno colla boccetta suddetta, ed abbia quindi la stessa tempe-

ratura. Rimesso a posto il tappo, il solvente che bagna il bulbo, avendo una tensione di vapore maggiore di quella della soluzione, emette continuamente vapore che si diffonde verso di essa e vi si condensa, e così la temperatura del termometro bagnato diminuisce, finchè la quantità di calore assorbita per l'evaporazione non è uguale a quella ricevuta dall'aria circostante e per irradiazione. L'aumento di temperatura prodotto dal condensarsi del vapore sulla soluzione, a causa della gran massa di questa e del bagno che la circonda, è trascurabile.

Siano t e t' le temperature del termometro asciutto e di quello bagnato, F ed F' le tensioni di vapore del solvente a t e t' ed F'' la tensione di vapore della soluzione a t ; sia m il peso molecolare del soluto, p il suo peso in grammi in 100 di solvente, e sia finalmente H la pressione atmosferica, A , B , C , apposite costanti.

La formula psicrometrica ci dà:

$$F' - F'' = \frac{A}{H} (t - t').$$

Inoltre si può ammettere che per piccole variazioni di temperatura, le corrispondenti variazioni della tensione di vapore del solvente siano ad esse proporzionali, e quindi sia:

$$F - F' = h(t - t'),$$

essendo h la variazione per 1° di essa tensione. Ne risulta

$$F = F'' - \left(\frac{A}{H} + h \right) (t - t').$$

D'altra parte la legge di Raoult ci dà:

$$F - F'' = B \cdot F \cdot \frac{p}{m}$$

ed uguagliando i due valori di $F - F''$ si ricava:

$$(a) \quad t - t' = \frac{BF}{A/H + h} \cdot \frac{p}{m} = C \frac{p}{m}, \quad m = C \frac{p}{t - t'}.$$

La costante C si potrebbe calcolare quando fossero noti B , F , h , H e si calcolasse A basandosi sul coefficiente di diffusione del vapore, tenendo conto delle dimensioni dell'aria nella quale si effettua la diffusione ecc.; ma torna più comodo e più sicuro il determinarla sperimentalmente osservando la differenza di temperatura prodotta da una soluzione nota a temperatura e pressione determinate. Se p_1 , m_1 , t_1 , t_1' , sono i dati corrispondenti a questa soluzione e supponiamo t_1 poco diverso da t , avremo:

$$m_1 = C \frac{p_1}{t_1 - t_1'}, \quad \frac{m}{m_1} = \frac{p}{p_1} \frac{t_1 - t_1'}{t - t'}$$

e se $p = p_1$ si ha:

$$\frac{m}{m_1} = \frac{t_1 - t'_1}{t - t'} \text{ e se invece } \frac{p}{m} = \frac{p_1}{m_1} \text{ risulta: } t - t' = t_1 - t'_1,$$

ossia:

Soluzioni diluite aventi un ugual peso di corpo disciolto per 100 di uno stesso solvente producono sul termometro bagnato di solvente, a parità delle altre condizioni, abbassamenti di temperatura che sono inversamente proporzionali al peso molecolare del corpo disciolto; ovvero anche:

Soluzioni diluite aventi disciolti uguali numeri di molecole di diversi corpi per 100 gr. di uno stesso solvente, a parità delle altre condizioni, producono uguali abbassamenti di temperatura sul termometro bagnato col solvente stesso.

Nell'applicare la formula (a) bisogna tuttavia tener conto che la costante C contiene come fattore F la tensione di vapore del solvente e quindi varia proporzionalmente ad essa quando la temperatura e quindi la tensione varia. Sarà facile di determinare coll'esperienza oppure di calcolare i diversi valori di C per le temperature ordinarie.

È anche da notare che essa costante vale rigorosamente solo per una stessa boccetta e per una stessa distanza del termometro bagnato dalla soluzione, cambiando uno o l'altro di questi elementi, cambia la costante psicrometrica A e quindi anche C. Tuttavia in parecchie prove eseguite avvicinando o allontanando il termometro bagnato alla soluzione, tanto quanto lo permetteva la boccetta, la temperatura del termometro bagnato rimase immutata, per cui pare che questa causa di variazione della costante abbia ben poca influenza.

La differenza $t - t'$ delle temperature del termometro asciutto e di quello bagnato, può anche esser determinata con un solo termometro, poichè la temperatura del termometro asciutto è anche quella del bagno e della soluzione. A tal uopo, scelto un periodo di tempo nel quale la temperatura ambiente e quella del bagno e della soluzione si mantenevano quasi affatto costanti, determinavo col termometro, col bulbo nudo, la temperatura del bagno che circondava la boccetta, quindi asciugavo il bulbo, lo avvolgevo colla carta da filtro, lo agitavo nell'aria finchè avesse perduto il calore ricevuto nell'ultima operazione, lo bagnavo col solvente puro e lo introducevo nella boccetta. Quando la temperatura da esso indicata era divenuta affatto stazionaria, ne prendevo nota ed avevo così t' ; toglievo quindi il termometro, levavo la carta che ne avvolgeva il bulbo e determinavo nuovamente la temperatura del bagno che dava il valore di t , mentre la prima determinazione serviva solo come indizio o per una eventuale correzione.

In un apparecchio costruito nel modo precedentemente indicato, l'abbassamento di temperatura causato da una soluzione di 5 gr. di glicerina in 100 gr. di acqua su un termometro bagnato con acqua, fu di $0^{\circ},25$; misu-

rato con un termometro diviso in decimi di grado, esso permette già una determinazione abbastanza esatta del peso molecolare cercato. Tale abbassamento potrebbe riuscire alquanto maggiore qualora si facilitasse l'evaporazione coll'aumentare la superficie assorbente, p. es. tappezzando di carta da filtro le pareti della boccetta e facendole imbevvere di soluzione. Inoltre esso risulterebbe assai maggiore per soluzioni in liquidi più volatili dell'acqua, come il benzolo, l'etere o il solfuro di carbonio, ecc. ed inoltre per una data soluzione esso cresce al crescer della temperatura (proporzionalmente alla tensione di vapore del solvente). Operando a temperature diverse dall'ambiente occorrerebbero molte cure per evitare gli errori prodotti dall'irradiazione dei corpi circostanti e dalle variazioni della temperatura; più facile riuscirebbe la determinazione alla temperatura d'ebollizione del solvente e nella stufa che serve alla determinazione del punto 100 dei termometri, però è dubbio se il metodo in questo caso presenti qualche vantaggio sulla determinazione solita mediante la temperatura d'ebollizione della soluzione.

Metodo psicometrico senza termometri, mediante pesate. — Può avvenire non raramente in un laboratorio di chimica, che i buoni termometri, divisi almeno in decimi di grado, quali occorrono per le determinazioni col metodo precedente, non siano disponibili, perchè in uso per altre ricerche, o per altre ragioni. È possibile tuttavia eseguire la determinazione, non solo senza inconvenienti, ma fors'anche con vantaggio.

Difatti, se nella determinazione precedente noi sostituiamo il termometro bagnato con un'asta o tubo di vetro avvolto anch'esso con carta da filtro e bagnato col solvente, ed abbiamo cura di pesare questo tubo (colle debite cure perchè durante la pesata non si perda liquido per evaporazione o per gocciolamento) prima d'introdurlo nella boccetta che contiene in fondo la soluzione, e dopo avervelo lasciato per un tempo noto, la perdita di peso che esso ha subito per minuto e per cm^2 della superficie evaporante, misura l'intensità dell'evaporazione e può servire altresì come misura del raffreddamento che in uguali condizioni avrebbe subito un termometro. Potremo quindi far uso delle formule trovate per il metodo precedente, sostituendovi alle differenze di temperatura il peso di solvente evaporato per cm^2 e per minuto, oppure anche il peso totale del solvente evaporato se si ha cura di usare sempre una ugual superficie evaporante e far durare l'evaporazione un tempo determinato sempre lo stesso. Del resto la legge dell'evaporazione che stabilisce che la quantità di liquido evaporato è proporzionale alla differenza fra la tensione del liquido evaporante e la tensione nell'ambiente, o anche la legge della diffusione che stabilisce che la quantità di vapore che si diffonde è proporzionale alla differenza di tensione nelle sezioni estreme, conducono, unitamente alla legge di Raoult, alle stesse formule; l'abbassamento di temperatura prodotto dall'evaporazione non fa che modificare proporzionalmente la tensione di vapore del solvente e modifica solo la costante.

Può tornar comodo di pesare non il tubo bagnato di solvente (che dovrebbe esser pesato dentro un altro tubo per impedire l'evaporazione durante la pesata) ma la boccetta colla soluzione, che avrà subito un aumento di peso, oppure si potrà collocare su un piatto della bilancia la boccetta, e sull'altro il tubo bagnato, la variazione del peso occorrente per l'equilibrio è in questo caso la somma e il doppio delle singole variazioni di peso del tubo bagnato e della boccetta.

Feci alcune esperienze colla soluzione acquosa di glicerina (al 5%) usata precedentemente; per aumentare la quantità d'acqua evaporata, aumentai le superficie evaporante ed assorbente e diminuì la loro distanza. Perciò invece della solita boccetta usai un tubo d'assaggio di 3 cm. di diametro, lungo 15 cm. tappezzato internamente con carta da filtro fino a 3 cm. dall'orlo; in questo tubo versai un po' di soluzione, ed inclinandolo e poi facendolo ruotare attorno al proprio asse feci che essa bagnasse bene la carta da filtro, quindi pesai questo tubo dopo averlo ricoperto con una capsuletta che colla sua convessità s'adattava bene all'orlo del tubo stesso.

Inoltre presi un altro tubo d'assaggio di 1 cm. di diametro, attraversante un tappo che s'adattava bene nel tubo più largo, lo avolsi con carta da filtro che bagnai d'acqua tanto che ne fosse bene imbevuta senza che potessero cadere delle gocce, e lo introdussi nel tubo più largo avendo cura che le pareti non venissero a contatto e fissai il tappo. Dopo un tempo determinato estrassi il tubo centrale colle stesse precauzioni, ricoprii il tubo largo colla stessa capsuletta di prima e lo ripesai, e l'aumento di peso mi diede la quantità d'acqua evaporata dal tubo centrale ed assorbita dalla soluzione. È necessario durante l'evaporazione di rinnovare la superficie della soluzione che si diluisce per effetto del vapore che vi si condensa, e ciò tanto più spesso quanto maggiore è la condensazione. Ciò si ottiene facilmente inclinando il sistema dei due tubi finchè sia quasi orizzontale (avendo cura che la soluzione pesata non giunga sino al tappo) e facendolo ruotare sul suo asse.

Nelle mie esperienze la quantità d'acqua assorbita dalla soluzione fu di 7 mgr. per ora, quindi siccome l'esperienza può essere prolungata per 24 o più ore, si potrebbero ottenere risultati misurabili anche con soluzioni molto più diluite di quelle da me usate e con solventi molto meno volatili. Nel caso però di evaporazioni e diffusioni lentissime occorrerebbe assicurarsi, sperimentando prima con soluzioni note, che le perturbazioni causate dai cambiamenti della temperatura ambiente non disturbino sensibilmente la regolarità dei risultati.

Qualora invece il solvente fosse molto volatile, sarebbe utile rallentare la velocità dell'evaporazione, sia diminuendo la superficie assorbente e quella evaporante, sia aumentando la loro distanza. Così il tubo esterno non dovrebbe esser tappezzato con carta da filtro e dovrebbe contenere la soluzione, so-

lamente in fondo, ed il tubo bagnato dovrebbe essere più corto e di minor diametro.

Ritengo che questo metodo possa dare buoni risultati anche a temperatura diversa da quella dell'ambiente, ed anche se essa non fosse rigorosamente costante ma oscillasse attorno ad una media. Nei periodi nei quali la temperatura cresce, siccome il tubo esterno si scalda per il primo, l'assorbimento del vapore diminuirebbe, ma nei periodi nei quali la temperatura va decrescendo si produrrebbe il fenomeno inverso, e le due variazioni potrebbero compensarsi.

Metodo degli igrometri ad appannamento. — Per vedere all'incirca il modo di funzionare di questo metodo e gl'inconvenienti che può presentare, in una boccetta a collo largo contenente in fondo un po' di soluzione, ho adattato un tappo attraversato da un tubo d'ottone nichelato, chiuso in fondo, aperto in cima, largo circa 2 cm. nel quale versavo un liquido volatile, etere, alcool o acqua. Esso tubo era chiuso a sua volta da un tappo con tre fori attraversato da un termometro immerso completamente nel liquido volatile, da un tubo aperto ai due capi, affilato inferiormente che giungeva fino in fondo del liquido suddetto e da un terzo tubo più corto che non pescava nel liquido. Questo tubo nichelato col suo contenuto viene a costituire la parte essenziale dell'igrometro di Regnault.

Se per il tubo pescante nel liquido volatile si fa in questo gorgogliare aria, questa saturandosi di vapore produce evaporazione e quindi un raffreddamento progressivo, e quando la temperatura è divenuta così bassa che il vapore a contatto del tubo nichelato sia saturo, un ulteriore raffreddamento per quanto piccolo produrrà la condensazione del vapore, ossia l'appannamento del tubo. Interrompendo il passaggio dell'aria la temperatura salisce, e quando abbia oltrepassato quella di saturazione del vapore, l'appannamento si evapora e sparisce.

Operando lentamente e prendendo la media delle due temperature alle quali comparisce e scomparisce l'appannamento, si ha la temperatura alla quale il vapore prodotto dalla soluzione è saturo. Se F' è la tensione di questo vapore, t la temperatura della soluzione, t' la temperatura del tubo nichelato corrispondente alla saturazione, si ha che t e t' sono (per definizione) le temperature d'ebollizione della soluzione e del solvente puro alla pressione F' , e ad esse si può applicare la formola di Van 't Hoff. L'esperienza dirà se questo modo di determinare le temperature d'ebullizione del solvente e della soluzione presenti qualche vantaggio, per lo meno in casi speciali.

In questo metodo è d'importanza essenziale, che le più piccole tracce d'appannamento siano visibili con sicurezza; nel mio apparecchio, l'imperfezione del tubo nichelato, quelle del vetro della boccetta e del bicchiere che lo circondava, rendevano molto facile di confondere le suddette imperfezioni con le tracce di appannamento e viceversa. Colla soluzione di glice-

rina precedentemente usata, la temperatura di saturazione fu all'incirca di $0^{\circ},3$ sotto quella della soluzione.

Per apprezzare bene l'appannamento occorrerebbe che il tubo nichelato avesse almeno una faccia ben piana (come negli igrometri di Allouard e di Chistoni) e che fosse, per quanto è possibile, levigata e specchiante. Se allora s'illumina fortemente questa faccia con luce normale, e si osserva per riflessione molto obliqua una superficie affatto nera, all'occhio difeso dai riflessi laterali non può pervenire niente luce. Se però sulla superficie specchiante si depone un po' di rugiada questa diffonde la luce normale in tutte le direzioni ed apparirà all'occhio come intensamente luminosa.

M'è parso anche che riuscisse di qualche utilità l'illuminare obliquamente la superficie specchiante, e il ricevere i raggi riflessi prima su una lente e poi su uno schermo collocato al foco coniugato della superficie suddetta rispetto alla lente. Inoltre potrebbe esser utile far produrre l'appannamento sul mercurio, la cui superficie si può sempre e agevolmente rinnovare e rendere specchiante. Le esperienze da me eseguite furono finora, per le ragioni sopra esposte, troppo frettolose per poterne dedurre sicure conclusioni.

Il metodo precedente, per il principio su cui essenzialmente è fondato, dà la temperatura di saturazione del vapore per approssimazioni successive; quando l'appannamento si produce il termometro indica una temperatura inferiore a quella di saturazione, fintantochè l'appannamento perdura, l'apparecchio diviene una specie di psicrometro, ed indica più o meno esattamente la temperatura del termometro bagnato del psicrometro che è sempre superiore a quella di saturazione (poichè altrimenti non vi sarebbe evaporazione), e quando l'appannamento è scomparso del tutto la temperatura del termometro è ancora di più superiore a quella di saturazione.

Solo se la quantità di rugiada è minima, le due temperature corrispondenti alla produzione e alla dissoluzione dell'appannamento differiscono pochissimo in meno e in più dalla temperatura di saturazione, colla quale la loro media può ritenersi uguale.

Un metodo teoricamente esatto sarebbe quello di determinare la temperatura alla quale il solvente che bagna per es. un termometro non emette nè assorbe vapore e quindi il suo peso rimane costante. In tal caso la sua tensione di vapore sarebbe uguale a quella della soluzione che trovasi alla temperatura ambiente; non mi pare tuttavia che questo metodo possa essere facilmente messo in pratica.

Un altro metodo usato in igrometria, e che potrebbe essere usato facilmente per lo scopo attuale, è quello di determinare con un manometro ad aria libera ad acqua o con altro liquido, l'aumento di pressione che produce in un recipiente chiuso e pieno d'aria, l'introduzione di una certa quantità della soluzione. L'azione perturbatrice delle pareti osservata da Regnault, confermata dal Galitzin, in questo caso non sarebbe da temere, perchè il vapore non saturo non si condenserebbe su di esse.