

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCI.
1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

1° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

potevano essere ignote al pittore. E chi sa che, questi, nella infinita bontà dell'animo, non se ne sia doluto; giacchè par quasi che abbia dipinto talune di quelle belle teste di santi barbuti, che dalle sue tele superbe guardano severamente, ma non senza dolcezza, colla immagine viva e fissa in mente del concittadino tanto perseguitato dalla sventura, e pure sempre così rassegnato!...

Chimica. — Studio dell'acido cloridrico liquido come solvente elettrolitico. Nota di D. HELBIG e G. FAUSTI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Della serie di studi, oramai numerosi, i quali indagano dal punto di vista elettrolitico il comportamento di solventi differenti dall'acqua non fa parte, a nostro sapere, alcuno che consideri l'acido cloridrico liquido. L'unico accenno relativo alla questione si trova in una Memoria di Hittorf (Wied. Ann. 3, 374) il quale autore si limita a constatare che l'acido cloridrico liquido non conduce la corrente elettrica.

Se è poco studiato l'acido cloridrico liquido, ben poco è stato fatto relativamente allo studio elettrolitico degli altri idracidi liquefatti. Ricorderemo a questo proposito le classiche ricerche di Moissan il quale, a proposito della preparazione del fluoro libero trovò che l'acido fluoridrico liquido a -23° non è conduttore della corrente, ma che lo diventa dopo avervi disciolto un fluoridrato alcalino; ricorderemo anche le belle ricerche di Kahlenberg e Schlund ⁽¹⁾ sull'acido cianidrico liquido: questo corpo scioglie numerose sostanze, le quali disciolte in acqua darebbero soluzioni buone conduttrici; le soluzioni in acido cianidrico liquido conducono non solo, ma l'acido cianidrico è addirittura quel solvente che fra tutti presenta il maggior potere dissociante.

In considerazione di questi pochi, ma interessanti fatti, ci è sembrato indicato di intraprendere alcune ricerche sul comportamento dell'acido cloridrico liquido come solvente; per quanto queste ricerche non siano ancora giunte a compimento, ne pubblichiamo fin d'ora i primi risultati, poichè nei Proceedings of the chemical Society del 15 novembre 1903 troviamo a pag. 220 una Nota preliminare dei sigg. B. D. Steele e D. Mc. Intosh, i quali chimici riferiscono su di alcune ricerche da essi intraprese nello stesso senso.

Preparazione dell'acido cloridrico secco. — L'acido cloridrico adoperato si preparò facendo reagire sul cloruro di sodio previamente fuso, l'acido solfo-

⁽¹⁾ Journ. of phys. chem., vol. VI, n. 7, pag. 462.

rico concentrato e puro; il gas così ottenuto era fatto passare successivamente in una boccia di lavaggio contenente acido solforico, e per una serie di tubi ad U contenenti rispettivamente cloruro di calcio, pomice solforica, e pentossido di fosforo. Che quest'ultimo agente di essiccazione, efficacissimo fra tutti, si possa impiegare per l'acido cloridrico, senza timore d'inquinare quest'ultimo, lo dimostrò Baker ⁽¹⁾; secondo questo autore un assorbimento del gas acido cloridrico da parte del pentossido avviene soltanto quando l'essiccamento preliminare sia stato male effettuato, oppure quando l'anidride fosforica contenga impurezze o tracce di acido metafosforico.

In opposizione a ciò il Gutman ⁽²⁾, sostiene che l'acido cloridrico non può essiccarsi sul pentossido di fosforo poichè si combinerebbe con esso, formando acido metafosforico e ossicloruro di fosforo: alla quale supposizione Baker risponde facendo notare che, dato anche che queste sostanze si formino, non nuocciono, essendo anche esse agenti disidratanti: tanto è vero che egli asserisce di avere ottenuto, in queste condizioni, dell'acido cloridrico incapace di combinarsi con gas ammoniaco perfettamente secco. La nostra disposizione sperimentale permette del resto, come si vedrà, di eliminare le cause d'errore derivanti da ossicloruro di fosforo eventualmente formato e trascinato dal gas acido cloridrico.

Apparecchio per la preparazione dell'acido cloridrico liquido. —

Il recipiente cilindrico di vetro (3) (vedi figura) portante in fondo un elettrodo di platino (dischetto di 13 mm. di diametro) è isolato termicamente dall'ambiente per mezzo di un cilindro Dewar (4), attraversato anch'esso in fondo da un filo di platino, che va a far contatto mediante poco mercurio col filo che sorregge l'elettrodo (5).

Per evitare la condensazione dell'umidità atmosferica sulle pareti esterne del cilindro Dewar, condensazione inevitabile per la bassa temperatura che il cilindro viene ad assumere a causa del successivo raffreddamento, il cilindro è racchiuso in un bottiglione a collo largo sul cui fondo è deposto un abbondante strato di cloruro di calcio.

La comunicazione dell'elettrodo con l'esterno è assicurata da un pozzuolo di vetro contenente mercurio, fissato sul fondo del bottiglione; in esso pescano, tanto la estremità del filo di platino sporgente sul cilindro Dewar, come anche un filo di ferro (7) che passa attraverso alla parete del bottiglione.

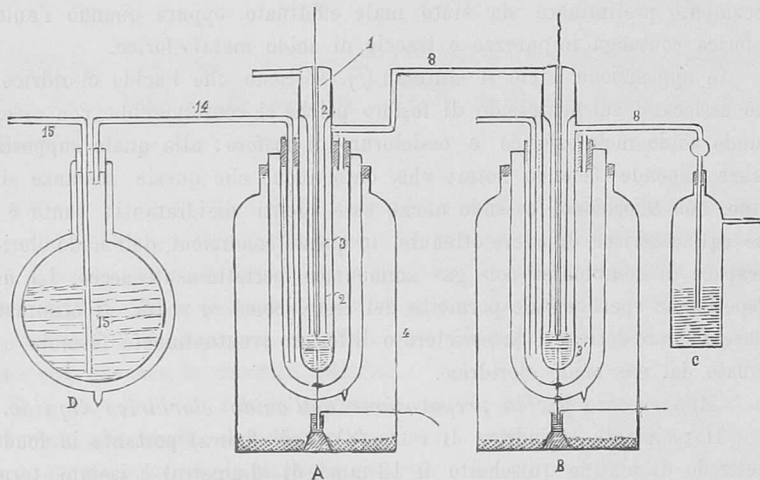
Nel tubo (3) penetra a perfetta tenuta (chiusura a smeriglio) il tubo (2): questo è attraversato nella sua lunghezza da un tubicino (1) il quale alla sua estremità inferiore porta saldato il secondo elettrodo di platino, identico al primo e distante 1 cm. circa da questo. Il tubicino (1) con la sua estremità superiore rimasta aperta è saldato nel vetro del tubo (13). La comunicazione

(1) Journ. of the chemical Society, vol. LXXIII, pag. 422.

(2) Liebig. Ann. 299, 266.

elettrica dell'elettrodo con l'esterno è ottenuta per mezzo di un filo di ferro infilato nel tubicino (1) e che pesca in poco mercurio il quale cuopre il filo di platino che sorregge l'elettrodo.

Per mezzo di un tubo (8) un secondo apparecchio (B) identico al precedente era messo in comunicazione con esso. Questo secondo apparecchio differiva dal primo per il fatto che il tubo (3) portava una tubulatura late-



rale (non disegnata in figura), chiusa con tappo a smeriglio, attraverso alla quale si poteva far arrivare nel tubo (3') la sostanza che si doveva sciogliere nell'acido cloridrico liquido. Il tubo di sviluppo (8') dell'apparecchio (B) comunicava con una piccola boccia di lavaggio (c) contenente acido solforico, destinata ad evitare la rientrata della umidità atmosferica nell'apparecchio. Fra (10) e (c) era intercalata una bolla la cui funzione era d'impedire all'acido solforico di arrivare nel cilindro (3'), in caso che la pressione dell'interno di esso calasse al disotto di quella atmosferica.

Analogamente a ciò che si pratica per la determinazione della conducibilità di soluzioni acquose, per evitare errori derivanti da fenomeni di polarizzazione, i due dischetti fungenti da elettrodo si coprono con nero di platino adoperandoli alternativamente come anodo e catodo in una soluzione acquosa contenente il 4 % di cloruro platinico ed 1/10 % di acetato di piombo. Dopo la platinatura si procedette sempre alle operazioni necessarie per eliminare dagli elettrodi le impurezze che potevano esservi rimaste (vedi Ostwald-Luther, Phys. Chem. Messungen).

Come vedremo, la conducibilità dell'acido cloridrico liquido è di un ordine estremamente basso; tenuto conto di ciò, assai probabilmente la platinatura nel nostro caso costituisce un eccesso di precauzione. Difatti Kohl-

rausch per l'acqua purissima ottenne buone misure anche con l'impiego di elettrodi non platinati.

Metodo di raffreddamento. — Per ottenere la temperatura di $80^{\circ},3$ (ebollizione dell'acido cloridrico liquido a pressione ordinaria) e mantenerla costante per tutta la durata delle misure, ricorremmo ad un metodo escogitato da Helbig, metodo il quale soddisfaceva completamente alle condizioni richieste.

Un pallone Dewar (D) pieno per due terzi circa di aria liquida, è chiuso da un tappo a due fori attraversati l'uno da un tubo (15) che arriva sino in fondo al pallone, l'altro da un tubo di sviluppo comunicante col tubo (14), il quale penetra fin quasi al fondo del tubo Dewar (4).

Una corrente d'aria secca fornita da un cilindro d'acciaio, nel quale essa era stata previamente compressa a 80 atmosfere, penetrava nel pallone (D) dal tubo (15) e veniva a gorgogliare nell'aria liquida in esso contenuta. Dal tubo (14) si ha allora una corrente d'aria fortemente raffreddata, la quale raffredda a sua volta tutta la capacità interna del tubo Dewar (4). Il tubo (14) era protetto dal calore dell'ambiente per mezzo di uno spesso involucri di lana.

Una volta ottenuto il necessario abbassamento di temperatura, questa si può mantenere costante a qualunque altezza e dentro il limite di due gradi, col regolare opportunamente la corrente d'aria per mezzo della valvola del cilindro ad aria compressa.

Parte elettrica. — Alcune esperienze preliminari ci dimostrarono che la conducibilità dell'acido cloridrico liquido era talmente bassa, da non permettere l'impiego del ponte di Kohlrausch, col quale si possono misurare solo conducibilità comprese fra 10 e 10000 ohm. Dovemmo allora ricorrere ad un ponte di Wheatstone i cui tre lati erano costituiti da due reostati che arrivavano ciascuno sino a 100000 ohm, ed un terzo che andava a 10000 ohm. La corrente di misura ci veniva fornita da due coppie di accumulatori: per evitare possibili fenomeni di polarizzazione, impiegammo correnti di brevissima durata (1/100 circa di secondo) che ottenevamo per mezzo di un pendolo munito inferiormente d'una punta metallica, la quale durante l'oscillazione chiudeva per un istante il circuito con lo sfiorare il mercurio contenuto in un pozzuolo praticato in un blocco di paraffina; inoltre il senso della corrente veniva invertito, fra una oscillazione e l'altra, per mezzo di una " Wippe ".

Il galvanometro usato era un Thomson a 4 bobine (¹), strumento il quale, a causa della sua squisita sensibilità e della massa minima dell'equi-

(¹) Quest'apparecchio, insieme con due dei suddetti reostati, ci venne gentilmente prestato dal prof. M. Ascoli della R. Scuola Ingegneri, al quale teniamo ad esprimere i nostri più sentiti ringraziamenti.

paggio mobile, si prestava ottimamente pel caso nostro. Sempre a causa della grande resistenza dell'acido cloridrico liquido, furono prese speciali precauzioni per l'isolamento elettrico di quelle parti di tutta la disposizione d'apparecchi che venivano a partecipare alla misura della resistenza.

La disposizione stessa delle cellule elettrolitiche (3) e (3') era tale da escludere qualunque errore dovuto, sia alla conducibilità stessa del vetro, sia ad uno strato esterno di impurezze eventualmente aderenti ad esso. Questo risultato ci fu confermato da alcune esperienze praticate sulle cellule vuote, la cui resistenza si mostrò di un ordine assai superiore a quello misurabile con la descritta disposizione sperimentale.

Modo di condurre l'esperienza. — Gli apparecchi erano prima di ogni esperienza accuratamente seccati, col farci passare per più di 24 ore aria asciugata per mezzo di una serie di tubi ad U, contenenti cloruro di calcio, pomice solforica ed anidride fosforica.

Si incominciava col liquefare l'acido cloridrico nel cilindro (3) (cellula (a)) raffreddando la capacità del Dewar (4) col metodo descritto. Quando l'elettrodo superiore era coperto dal liquido per circa 2 centimetri, si chiudeva la comunicazione fra il generatore di acido cloridrico e l'apparecchio (a) per mezzo di un rubinetto a tre vie intercalato fra l'apparecchio generatore di gas acido cloridrico ed i tubi disseccanti: manovrando opportunamente la valvola del cilindro d'aria compressa, si manteneva la temperatura esattamente al punto di ebollizione dell'acido cloridrico liquido, cosa che si controllava per mezzo del livello assunto dall'acido solforico nel tubo che pescava nella boccia di lavaggio (c), la cui capacità comunicava con l'atmosfera. Difatti se il livello dell'interno di questo tubo coincideva con quello della boccia, la pressione del gas acido cloridrico che riempiva tutto l'apparecchio era uguale a quella esterna. Se la temperatura della cellula fosse stata inferiore a quella di ebollizione dell'acido cloridrico liquido a pressione atmosferica, il gas non liquefatto, condensandosi, avrebbe dovuto provocare una diminuzione di pressione accusata dal livello dell'acido solforico. Un cambiamento di livello in senso opposto sarebbe stato indizio di una temperatura nella cellula superiore a quella di ebollizione. La coincidenza del menisco interno coll'esterno ci era quindi garanzia per il mantenimento di una temperatura costante ed uguale a quella di equilibrio fra lo stato liquido ed il gassoso.

Dopo raggiunta la costanza di temperatura, si connettevano con gli elettrodi delle cellule gli estremi del ponte e si procedeva alla misura. Poi, determinata la resistenza della cellula (A), si passava a raffreddare col solito metodo la cellula (B) contenente la sostanza, il cui comportamento si voleva studiare, sopprimendo in pari tempo il raffreddamento della cellula (A): allora il liquido contenuto in quest'ultima entrava in ebollizione e, distillando, andava a raccogliersi nella cellula (B). Dopo aver raccolto in questa una

quantità sufficiente di liquido, si procedeva alla misura della resistenza di esso come si era fatto per (A).

La « capacità » C della cellula, ossia quel numero, che, diviso per il valore trovato per la resistenza di una soluzione qualsiasi, misurata nella stessa cellula, fornisce la conducibilità specifica di questa soluzione, fu determinata prima d'ogni esperienza impiegando una soluzione $N/50$ di cloruro di potassio purissimo, preparata con acqua ridistillata su permanganato di potassio e su barite: il valore della conducibilità specifica di questa soluzione per le diverse temperature, fu prelevato dalla tabella fornita da Ostwald-Luther (loc. cit.). Per evitare che una modificazione della posizione reciproca degli elettrodi potesse, dopo determinato C , provocare un mutamento nel valore di questo fattore, si immobilizzava l'elettrodo superiore col fissare con un po' di « glu marin » la smerigliatura all'imbocco del tubo (3). Dopo compiuta l'operazione della determinazione di C , eliminammo completamente la soluzione di cloruro di potassio col far passare nella cellula una corrente di acqua distillata la cui azione fu protratta a lungo. Terminammo il lavaggio facendo ancora passare un po' d'acqua ridistillata su permanganato di potassio e su barite; poi procedemmo all'asciugamento dell'apparecchio stesso, come già dicemmo.

Per controllare la purezza dell'acido cloridrico liquido di cui misuravamo la resistenza, procedemmo a questa determinazione una prima volta sulla cellula (A): poi, dopo avvenuta la distillazione, nella cellula (B), la quale per l'occasione non conteneva altra sostanza.

A causa della bassissima temperatura di ebollizione, le eventuali impurezze (acqua, ossicloruro di fosforo) dovevano restare indietro nella cellula (A); dato il caso che queste impurezze esistessero e che, esistendo, avessero una influenza sulla conducibilità specifica, il valore di questa, ottenuto nella cellula (B), avrebbe dovuto differire da quello ottenuto dalla cellula (A): come vedremo però le differenze da noi rilevate possono considerarsi come trascurabili, assicurandoci così della perfetta purezza dell'acido cloridrico impiegato.

Misure.

$$\begin{aligned} 1^a. \text{Cellula (A)} \quad R &= 3,448,275 \\ C &= 0,07878654 \\ C/R &= 0,200 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2^a. \text{Cellula (B)} \quad R &= 1,052.631 \\ C &= 0,17696210 \\ C/R &= 0,168 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

3^a. Cellula (A) $R = 4,166,666$
 $C = 0,7878654$
 $C/R = 0,188.10^{-6}$

4^a. Cellula (B) $R = 1,053,740$
 $C = 0,17696210$
 $C/R = 0,167.10^{-6}$

Dalla concordanza di queste cifre si può desumere che:

1°. Non esiste notevole differenza di purezza fra l'acido cloridrico liquido della cellula (A) e quello purificato per distillazione della cellula (B).

2°. Prendendo il valore minimo ottenuto dalle misure della cellula (B), l'acido cloridrico liquido alla sua temperatura di ebollizione a pressione ordinaria ha un potere conduttore specifico espresso da $0,167.10^{-6}$.

Comportamento di alcuni cloruri in acido cloridrico liquido. — Allo scopo di evitare la possibilità di reazioni secondarie tra l'acido cloridrico liquido e la sostanza da sciogliere in esso, limitammo per ora le nostre ricerche allo studio dei cloruri. Il sale da studiare, perfettamente disseccato, veniva introdotto nella cellula (B) dalla tubulatura laterale di cui questa era munita: di poi facevamo avvenire nella cellula stessa la liquefazione di una certa quantità di acido cloridrico la cui conducibilità era già stata determinata nella cellula (A). Trovammo così che i cloruri di potassio, litio, ammonio, rame (ramoso e ramico), piombo, platino, oro, antimonio, erano perfettamente insolubili e che la loro presenza non modificava la conducibilità del liquido: il solo tetracloruro di stagno si sciolse, ma la soluzione così ottenuta non mostrò una conducibilità differente da quella del solvente puro.

In presenza di questi inattesi risultati, ci sembrò assai interessante di studiare il comportamento dell'acqua. Mediante un piccolo cucchiaino di vetro fortemente raffreddato, s'introdusse un frammento d'acqua solidificata con aria liquida nella cellula (B) contenente l'acido cloridrico liquido la cui conducibilità era stata determinata. *Il frammento galleggiò inalterato alla superficie del liquido*: questo stato di cose perdura per quanto tempo si voglia, anche se, facendo risalire la temperatura, l'acido cloridrico entra in ebollizione, senza che la conducibilità di esso venga a differire dalla normale.

Conclusioni — 1. L'acido cloridrico liquido alla sua temperatura di ebollizione a pressione ordinaria ha un potere conduttivo specifico $0,167.10^{-6}$, assai simile a quello ottenuto da Kohlrausch per l'acqua purissima.

2. L'acido cloridrico liquido, dei cloruri da noi esaminati disciolse il solo cloruro stannico: questa soluzione non presentando una conducibilità differente da quella dell'acido cloridrico stesso, si può concludere che nelle

condizioni di esperienza l'acido cloridrico liquido non sia capace di provocare la dissociazione ionica di quel composto.

Lo strano comportamento dell'acqua, tanto differente da quello a temperatura ordinaria, lascia adito alla supposizione che siano le condizioni termiche speciali dell'esperienza quelle che provocano i fatti osservati. Intendiamo perciò continuare le nostre ricerche, impiegando l'acido cloridrico a temperatura ordinaria, mantenuto liquido sotto pressione.

Cristallografia. — *Sopra la forma cristallina di alcune sostanze otticamente attive e particolarmente di un racemo parziale ed attivo.* Nota di FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio G. STRÜWER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Mineralogia. — *Su alcuni notevoli cristalli di celestite di Boratella (Romagna).* Nota di FERRUCCIO ZAMBONINI, presentata dal Socio G. STRÜVER.

La celestite di Romagna è stata studiata varie volte da A. Schmidt e più recentemente dal prof. Artini. Il primo ha osservato le seguenti forme semplici: $\{001\}$, $\{110\}$, $\{120\}$, $\{2.0.11\}$, $\{104\}$, $\{207\}$, $\{102\}$, $\{011\}$, $\{0.1.12\}$, $\{111\}$, $\{112\}$, $\{113\}$, $\{121\}$, $\{122\}$, $\{142\}$, $\{277\}$, $\{324\}$. L'Artini nei cristalli del Museo Mineralogico dell'Università di Bologna ha determinato le forme seguenti: $\{001\}$, $\{110\}$, $\{450\}$?, $\{230\}$, $\{120\}$, $\{087\}$?, $\{011\}$, $\{0.1.12\}$, $\{102\}$, $\{207\}$, $\{104\}$, $\{105\}$, $\{111\}$, $\{113\}$, $\{122\}$, $\{124\}$, $\{324\}$, $\{326\}$, $\{562\}$, $\{214\}$.

La scorsa estate l'Ispettore delle Miniere Mazzuoli ha regalato all'Ufficio Geologico due bellissimi campioni di celestite delle miniere di zolfo di Boratella, in Romagna. Per cortese intercessione dell'ing. Viola ho potuto studiarli, e mi permetto di rivolgere anche qui ai due gentili ingegneri i miei ringraziamenti.

In uno dei due campioni i cristalli si presentano sotto forma di tavolette, per il forte predominio della base $\{001\}$: sono poi limitati dalle forme $\{110\}$, $\{011\}$, $\{104\}$ e $\{102\}$.

Ma molto interessanti sono i cristalli dell'altro campione, che offrono tutti la stessa combinazione, nuova per la celestina ed affatto caratteristica. Anche essi sono tabulari secondo la base: ora hanno l'aspetto di tavolette rettangolari, essendo allungati secondo l'asse y , ora invece di tavolette quadrate per l'uguale sviluppo nelle due direzioni x ed y . Tutti presentano la