

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

Chimica fisica. — *Sul punto critico di soluzioni saline diluite* (1). Nota preliminare di LEONE LEVI-BIANCHINI, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

I fenomeni critici presentati da sistemi costituiti di un solvente volatile che scioglie una sostanza solida a debole tensione di vapore furono oggetto di studio recente da parte di Centnerszwer e Smits. Già Hannay e Hogarth (2) avevano riscontrato che oltre il punto critico, l'alcole etilico, l'etere ed altri liquidi organici potevano ritenere in soluzione sali non volatili; gli autori però non avevano effettuato che ricerche quasi esclusivamente qualitative sul fenomeno, facendone rilevare l'importanza per il concetto di continuità dello stato liquido col gassoso. Più tardi la teoria di Van der Waals estesa al caso di miscele binarie aprì il campo a più vaste ricerche (3).

Però dopo Hannay e Hogarth solo B. Wood (4) riprese in esame le soluzioni di sali inorganici ed incidentalmente e senza far misure. A Centnerszwer si deve la maggior luce che si va facendo in questo campo: egli studiò (5) le temperature critiche di soluzioni diluite di sostanze organiche in NH_3 ed SO_2 liquide, giungendo, mediante una serie di ricerche eleganti e complete, a risultati notevoli, cioè a stabilire come esista — almeno nei casi più semplici di sostanze pochissimo volatili (urea, antracene, fenantrene...) stabili e non suscettibili di combinarsi col solvente — una proporzionalità fra la concentrazione e l'innalzamento della temperatura critica del solvente con una regola analoga a quella di Raoult. Riscontrò poi nel fenomeno critico molte particolarità tra cui l'enorme influenza del grado di riempimento (densità del sistema nell'intorno critico) sulle temperature osservate e stabilì esattamente il concetto di punto critico di soluzioni, partendo dalla definizione di fase critica di Willard Gibbs.

Smits (6) e poi Centnerszwer e Teletow (7) studiarono la curva di solubilità nell'intorno del punto critico, l'uno per soluzioni eteree di antrachinone,

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova.

(2) Proceedings of the Royal Soc. 29, 324, 30, 184 (1880). Cfr. Jahresberichte del 1879 e 1880.

(3) Zeitsch. f. phys. Chemie 5, 133, 1890. Cfr. poi i lavori di Kuenen e di Caubet, ibid. 40, 265, 1902, per non citare che i più cospicui.

(4) Zeitsch. f. phys. Chemie, 19, 694.

(5) *Ueber kritische Temperaturen der Lösungen*, Zeitschr. f. phys. Chemie, 46, 427-501, 1903.

(6) *Die Löslichkeitskurve in der kritischen Gegend*. Zeitschr. f. Elektrochemie IX, 663, 1903.

(7) Ibid. IX, 799, 1903.

gli altri per le soluzioni già esaminate nel precedente lavoro di Centnerszwer, applicando la legge delle fasi e la teoria di Van der Waals nell'elegante forma datale da Roozeboom.

Per consiglio del prof. Nasini, io ho iniziato una serie di esperienze per riprendere in esame le soluzioni saline riguardo i fenomeni critici, partendo dalla considerazione che in esse (almeno in quelle osservate) il corpo disciolto ha una tensione di vapore realmente trascurabile e che la ionizzazione, dimostrata praticamente nulla da Walden e Centnerszwer ⁽¹⁾ alla temperatura critica, non disturba il fenomeno.

Feci ricerche preliminari su soluzioni diluite in alcole metilico di cloruro, bromuro, ioduro di litio trovando che — almeno in limiti ristretti di concentrazione — si ha omogeneità perfetta alla temperatura critica ed oltre; che la temperatura critica viene innalzata rilevantemente e proporzionalmente alla concentrazione, paragonando però tubicini in cui il menisco scompare nella medesima posizione (in mezzo). Fatti analoghi osservai per i bromuri e ioduri di sodio e potassio, sebbene per i bromuri la solubilità sia molto limitata. Con cloruro di sodio e di potassio si ha abolizione della solubilità a temperatura inferiore alla critica del solvente, egualmente si comporta il cloruro di stronzio. I cloruri di bario e calcio sembrano subire alterazioni e presentano fenomeni complessi che ricordano quelli della « condensazione retrograda » di miscele liquide. Scomposizioni subiscono pure i cloruri di zinco, di cadmio, di ferro ed il solfocianato potassico, che com'è noto, posseggono attitudini a provocare reazioni in vario senso sulle sostanze organiche.

Riguardo al cloruro di cobalto che Hannay e Hogarth sostennero — per soluzioni in alcole etilico — rimaner disciolto nel vapore compresso oltre la temperatura critica, osservai che ciò avviene realmente anche in alcole metilico, però si ha una graduale scomposizione del CoCl_2 con formazione di un deposito bianco, insolubile: facendo ripetute esperienze con lo stesso tubicino si vede un quasi completo scolorarsi della soluzione cobaltica ed un contemporaneo diminuire della temperatura critica fino ad avvicinarsi a quella del solvente puro. In ogni modo quest'esperienza è assai dimostrativa pel fenomeno: prima della temperatura critica, il vapore sovrastante alla soluzione azzurra è incolore e al punto critico tutto il contenuto del tubo è omogeneo ed azzurro.

Scomposizioni subiscono pure il cloruro e solfato di rame ed il cloruro di nickel già al di sotto della temperatura critica.

Esaminai anche soluzioni acetoniche di CuCl_2 , CoCl_2 , HgJ_2 , ed altri sali, ma con poco successo, riscontrando scomposizioni o abolizione della solubilità.

(1) Zeitschr. f. physik. Chemie, 39, pag. 555, 1902.

Da alcune esperienze eseguite sembra che la pressione critica delle soluzioni saline sia superiore a quella del solvente puro ed aumenti con la concentrazione; ed era da prevedersi. I punti critici di miscele omogenee sono valori assoluti che dipendono solo dalla natura delle sostanze e dalla composizione della miscela, Ostwald (1) li chiama « punti critici assoluti o di ordine nullo » perchè non possiedono nessun grado di libertà. Ciò significa che se alla temperatura critica vera (quella che Centnerszwer (2) fa corrispondere al « grado critico di riempimento ») corrisponde un valore determinato della densità (critica), rimanendo fisse queste circostanze, fisso deve essere il valore della pressione e a variazioni della temperatura critica con la concentrazione, devono corrispondere variazioni fisse della densità e della pressione con la concentrazione; ed è probabile, per le relazioni che legano le variabili, che determinano le equazioni dello stato critico, che la variazione della pressione sia sottoposta a una legge analoga alle variazioni della temperatura critica.

Avendo dovuto completamente modificare il metodo d'esperienza in causa alla complessità dei fenomeni osservata, e dovendo superare non poche difficoltà sperimentali come il riempimento dei tubi con la soluzione, lasciando invariata la concentrazione, avendo dovuto modificare il bagno riscaldante ed il dispositivo per agitare i tubi, mi riprometto di pubblicare al più presto dati numerici positivi riguardanti la temperatura e la pressione critica di soluzioni saline diluite, estendendo le osservazioni a vari solventi e studiando alcune scomposizioni operate dai sali in quelle condizioni.

Chimica. — *Nuove ricerche sulle soluzioni solide*. Nota di G. BRUNI e A. TROVANELLI (3), presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I.

È noto come non sia stato ancora riscontrato alcun caso di isomorfismo o di formazione di cristalli misti fra composti ossigenati e solforati. Data la analogia assai spiccata che in molte serie di composti, sia organici, sia inorganici si manifesta fra derivati dell'ossigeno e dello zolfo, ciò può apparire strano. Non mancarono infatti ricerche per vedere se per esempio fra urea e tiourea e fra i loro derivati esistano relazioni cristallografiche (4) o

(1) Lehrb. der Allgem. Chemie, II, 2, pag. 671, II ediz. 1899.

(2) Memoria citata, pag. 485 e seg.

(3) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(4) G. Mez, Zeitschr. f. Krystall. XXXV, 26 (1901).