

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Fisico-chimica — *Ricerche sopra solventi inorganici a basse temperature. Disposizione sperimentale* (1). Nota di G. MAGRI, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

1. I molteplici studi cui hanno dato luogo le teorie di Van'tHoff sulla pressione osmotica e di Arrhenius sulla dissociazione elettrolitica, hanno aumentato notevolmente le cognizioni relative alla teoria delle soluzioni; ma non si può dire che abbiano servito a rimuovere completamente tutte le difficoltà che sono state sollevate contro quelle teorie, mano a mano che nuovi fatti si presentavano in contraddizione, o reale o apparente, con le deduzioni che da queste medesime teorie potevano trarsi.

È bensì vero che le nuove idee sulla dissociazione degli atomi, e la nuova teoria della *dissociazione elettrica*, alquanto diversa da quella della *dissociazione elettrolitica*, posson fornire nozioni più precise sulla natura del fenomeno generico della dissociazione; ma ciò non ostante resta pur sempre da assegnarne la causa prima, e le difficoltà che via via son sorte rimangono ancora da risolversi.

Ora è noto che si cerca di spiegare il potere ionizzante dei solventi, osservando che in generale tanto più un liquido possiede tal potere in alto grado, quanto più grande è la sua costante dielettrica, aumentando la quale diminuisce l'attrazione reciproca fra gli ioni oppostamente carichi, che sieno presenti nel liquido. Secondo Nernst (2) e Thomson (3), la parte più importante della dissociazione sarebbe infatti rappresentata dall'attrazione elettrostatica fra gli ioni oppostamente carichi, e quindi il maggiore o minore potere ionizzante dipenderebbe dal valore più o meno grande della costante dielettrica del solvente.

Ma in questo concetto, nella formazione degli ioni mediante la dissociazione delle molecole, il solvente non influirebbe per nulla, e soltanto quanto minore fosse l'attrazione che si esercitasse, in seno al solvente, fra ioni opposti, tanto più facilmente tali ioni potrebbero in esso esistere liberi. Resterebbe quindi da spiegare sempre da quale causa è determinata la dissociazione, e da dove è presa l'energia necessaria a scindere le molecole del soluto in ioni. Ma astraendo dal considerare tale questione, e ritenendo come fatto *sperimentale* che quando un elettrolito si scioglie, alcune delle sue

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica dell'Università di Pisa, diretto dal professore A. Battelli.

(2) Zeit. f. phys. Chem. 13, pag. 531.

(3) Phil. Mag. (5), 36, pag. 320.

molecole si dissocino ⁽¹⁾, è chiaro che quanto maggiore sarà la costante dielettrica del solvente e tanto più facilmente tali ioni potranno restar liberi l'uno accanto all'altro; poichè un grande valore della costante dielettrica determina una diminuzione nell'attrazione fra corpi oppostamente elettrizzati.

Ed infatti l'esperienza ha sempre dimostrato che — salvo poche eccezioni — i liquidi la cui costante dielettrica è molto elevata, hanno anche un forte potere dissociante; o meglio dovrebbe dirsi che in tali liquidi gli ioni oppostamente carichi possono restare più facilmente liberi.

Altra condizione, da cui probabilmente dipende il potere dissociante di un solvente, sembra essere la sua coesione. Infatti, secondo Walden e Centnerszwer ⁽²⁾, alla temperatura critica, alla quale si rende insensibile la coesione, cesserebbe anche il potere dissociante; perchè essi avrebbero trovato che a tale temperatura critica le soluzioni non hanno più alcuna conducibilità elettrica. Ora dalla coesione dipende la tensione superficiale del liquido; e quindi parrebbe che il potere ionizzante dovesse essere in relazione anche con la tensione superficiale.

Ulteriori ricerche di Eversheim ⁽³⁾ mostrerebbero però che anche al punto critico una leggera conducibilità sussiste, e che anche la costante dielettrica, a quella temperatura, subisce una forte diminuzione per poi rimaner costante a temperature superiori al punto critico.

In qualunque modo poi gli ioni si formino, se si considera che, secondo i concetti ora dominanti, la conducibilità di una soluzione si deve ritenere determinata dal movimento che agli ioni, già liberi nella soluzione stessa, viene impresso dalla attrazione degli elettrodi oppostamente elettrizzati, è naturale il ritenere che quanto minore — a parità di altre condizioni — sarà la viscosità o l'attrito interno del liquido, e tanto maggiore dovrà essere la sua conducibilità.

2. Se la teoria delle soluzioni e quella dei liquidi in generale fossero ben conosciute, si dovrebbe poter stabilire a priori la natura delle relazioni che le considerazioni sopra esposte mostrano dover esistere fra costante dielettrica, conducibilità molecolare, attrito interno e tensione superficiale di una stessa soluzione. Ma quelle teorie non sono ancora formulate su basi indi-

⁽¹⁾ Secondo un recente studio teorico di J. J. Thomson, gli atomi di tutti i corpi potrebbero perdere elettroni negativi come fa il Radio, quando venisse (ad es. per il continuo irraggiamento) a diminuire la forza viva e quindi la velocità dei corpuscoli rotanti che costituiscono l'atomo. Il Thomson dimostra infatti che tali corpuscoli potrebbero formare sistemi in equilibrio dinamico stabile, soltanto finchè la velocità di rotazione non scendesse al disotto di un certo valore (Phil. Mag. 7 marzo 1904).

⁽²⁾ Bull. de l'Ac. de Sc. de St. Pétersb., giugno 1901.

⁽³⁾ Drud. Ann. 8, pag. 539, 1902.

scutibili, nè quelle fin qui proposte si prestano a dare sotto forma analitica ben determinata le relazioni anzidette. Quindi vani sono stati finora gli sforzi per coordinare in un nesso unico tutte quelle grandezze, e solo si conoscono dei tentativi per collegare fra loro due a due alcune di esse.

Sarebbe troppo lungo passare in rivista tutti questi tentativi, tanto più che, come ho detto, nulla di sicuro si conosce in proposito, e tutto si limita a relazioni più o meno empiriche: mi fermerò quindi soltanto su quelle che hanno più stretta relazione colle mie ricerche.

Il primo che richiamò l'attenzione sui rapporti che potevano passare fra questi elementi, fu l'Hankel ⁽¹⁾, il quale, esaminando la dipendenza della conducibilità elettrica dall'attrito interno, suppose che la viscosità si opponesse alla scomposizione delle molecole dell'elettrolita. G. Wiedemann ⁽²⁾ di poi, guidato dall'idea che la viscosità si opponesse al moto degli ioni, giunse alla conclusione che la resistenza di una soluzione sia inversamente proporzionale alla concentrazione e direttamente proporzionale alla viscosità. Di questa relazione si occuparono successivamente altri fisici: Grotrian, Lenz, Kohlrausch, Stephan, Grossmann, E. Wiedemann, Monti, Bouty, Vicentini, Arrhenius, Poincaré, Massoulier, sempre meglio delimitandola.

Se altre complicazioni non intervenissero, stando ai concetti più accreditati sulla natura della conducibilità elettrica delle soluzioni, l'attrito interno e la resistenza elettrica dovrebbero per uno stesso liquido variare nello stesso modo col variare della temperatura; ma, nonostante tutti i lavori intrapresi per studiare questa relazione, siamo ben lontani dall'aver una conferma sperimentale della proporzionalità fra quelle due costanti, nemmeno per le soluzioni acquose, e manca ogni indicazione precisa circa il comportamento in altri solventi.

Oltre che dal fatto che, quando si rende insensibile la coesione di un liquido, cioè al punto critico, viene anche ad annullarsi — secondo Walden e Centnerszwer (loc. cit.) — la costante dielettrica, altri fenomeni sembrano accennare ad una correlazione fra queste due grandezze. Così Heschus ⁽³⁾ ritiene che, dovendo l'elettrizzazione per strofinio, o per contatto, esser dovuta al cambiamento di equilibrio dell'etere che si trova ripartito nella massa dei due corpi a contatto, e dovendo lo stato dell'etere esser caratterizzato dall'indice di refrazione e dalla tensione superficiale, ad una costante dielettrica elevata dovrebbe corrispondere una tensione superficiale considerevole. Per i corpi solidi questa correlazione sembra in generale verificarsi; e anche per alcuni liquidi si hanno indicazioni in questo senso. Ma anche a questo proposito non si hanno

(1) Pogg. Ann. 46, 1839.

(2) Journ. de Phys. (4), I, pag. 49, 1902; ib. (3), 10, pag. 153, 1901.

(3) Journ. de Chim. physique, I, nn. 9 e 10, febbraio 1903.

che relazioni qualitative e puramente empiriche, e mancano studi sistematici completi atti a rischiarare la questione.

3. Che adunque un parallelismo, se non una proporzionalità, esista fra alcune delle diverse grandezze sopra enumerate, è già stato accertato da vari sperimentatori; e tutte queste grandezze, ed altre ancora che qui è inutile ricordare, come ad es., calore di vaporizzazione, calore specifico, fattore di associazione ecc., sono state infatti messe a confronto le une con le altre per diverse soluzioni, ed una bibliografia abbastanza completa di tali ricerche si trova anche nella citata Memoria di Walden e Centnerszwer e nella più recente del Dutoit (¹).

Ma, come fanno anche osservare tali fisici, ben di rado le diverse costanti sono state determinate nella stessa soluzione contemporaneamente, o in condizioni rigorosamente confrontabili, ed appariva quindi importante ricercare se qualche relazione esista fra alcune di quelle costanti quando sieno determinate nella stessa porzione di liquido.

Per le soluzioni nell'acqua o in altri solventi, che son liquidi nelle condizioni ordinarie, moltissime sono le ricerche istituite a tale scopo; ma era importante studiare accuratamente altri liquidi che per la loro costituzione chimica si allontanassero dall'acqua, per riconoscere se a determinare certe proprietà fisiche concorresse effettivamente o la presenza del radicale OH, o dell'ossigeno quadrivalente ecc.

Numerose esperienze di diversi autori mostrano che, ad esempio, il potere dissociante non dipende esclusivamente dalla natura del solvente, ma anche da quella dell'elettrolito. E così dovrà essere di altre fra le grandezze sopra accennate.

Gli studi comparativi di questo genere fatti sopra soluzioni in solventi diversi dall'acqua acquistano importanza ancora più notevole se si considera che, a differenza di quanto avviene con l'acqua, negli altri solventi il grado di dissociazione dedotto dal rapporto $\frac{\mu'}{\mu_{\infty}}$ delle conducibilità molecolari non concorda quasi mai con quello dedotto dalle misure tonometriche. E ciò (come osserva anche il Dutoit (loc. cit.)) forse è dovuto alla formazione di molecole e ioni complessi o a combinazioni del solvente con l'elettrolito e coi suoi prodotti di dissociazione.

Di qui la necessità di eseguire anche la determinazione del peso molecolare del soluto per riconoscere se la sostanza nel disciogliersi si è polimerizzata.

Infine, nella maniera di interpretare i fenomeni di dissociazione elettrica è di gran giovamento lo studio della elettrolisi delle soluzioni e quindi

(¹) Pogg. Ann. 99, pag. 205, 1856.

dei depositi o dei gas che vengono a formarsi sugli elettrodi; esperienze in questo senso per solventi diversi dall'acqua sono fino ad ora molto scarse.

4. Movendo da queste considerazioni, ho pensato di intraprendere uno studio su alcuni solventi cominciando dalla anidride solforosa e specialmente dall'idrogeno solforato, del quale ultimo ebbi già ad occuparmi ⁽¹⁾; ed ammaestrato dalla pratica presa in quelle precedenti ricerche, coordinai uno schema di lavoro di cui mi preme sino da ora dire le linee generali in questa Nota preliminare.

Mi sono prefisso la determinazione contemporanea di diverse costanti in una medesima porzione di liquido e quindi in condizioni perfettamente confrontabili; ho limitato, per ora, lo studio ai due solventi surricordati e alle loro soluzioni.

La determinazione contemporanea delle diverse grandezze risulta così molto importante, perchè fino ad ora, come hanno osservato Walden e Centnerszwer (loc. cit.), la maggior parte dei dati che interessa porre a confronto sono stati determinati solamente sui solventi puri, mentre alcuni di essi vengono modificati dalla quantità e dalla natura dei corpi che vi si sciolgono.

Le grandezze che mi sono proposto di misurare per variazioni di temperatura e di concentrazione delle sostanze disciolte nella SO_2 e nello H_2S sono:

1° Tensione superficiale. 2° Costante dielettrica. 3° Attrito interno. 4° Conducibilità elettrica. 5° Densità. 6° Peso molecolare delle sostanze disciolte. 7° Esame dei prodotti ottenuti nella elettrolisi delle soluzioni.

5. L'apparecchio da me ideato fu costruito (per quel che è parte in vetro) con rara perfezione dalla Ditta Burger e C^o. di Berlino. Esso doveva rispondere a diversi scopi:

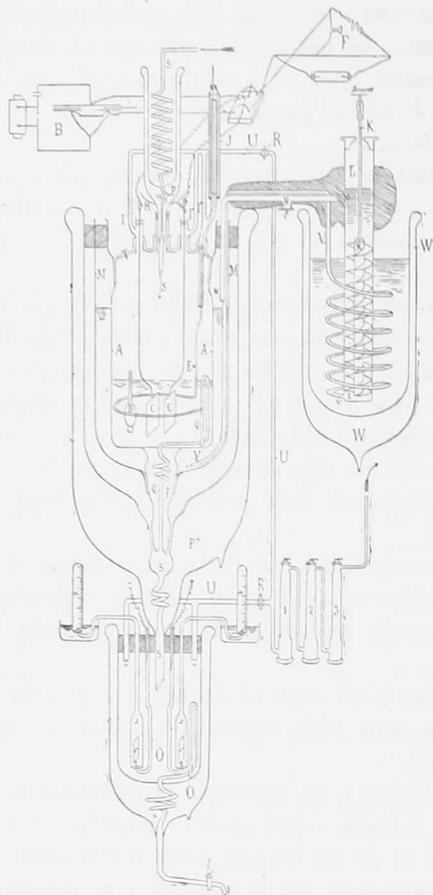
Contenere il liquido e gli apparecchi per la misura delle diverse grandezze, ben difesi dall'aria e dall'umidità; impedire lo scambio di calore coll'esterno; essere di un uso continuo senza che vi fosse bisogno di smontarlo ogni volta; permettere che la soluzione o il solvente in studio venissero riscaldati o raffreddati, mantenendoli a temperatura costante per un certo intervallo di tempo.

Questo apparecchio — tutto in vetro — è rappresentato schematicamente nella figura, I.

La parte principale è formata da una grande provetta AA cilindrica la quale costituisce l'*apparecchio laboratorio*. Essa misura 20 cm. di lunghezza

(1) U. Antony e G. Magri, *L'idrogeno solforato liquido come solvente*, Gazz. Chim. Ital., t. XXXV, I, 1905.

ed 8 cm. di diametro; quando il liquido sfiora la curva del sifoncino il suo volume occupa 200 cm³. Nella parte superiore della provetta è posto un tappo



a smeriglio T che porta 9 cannelli nei quali si adattano a smeriglio 9 tubi I' I' I'... di vetro a cui sono fissati i vari apparecchi di misura. Per il serpentino S contenuto nel Dewar P' passa il gas che in esso si condensa e scola quindi nella provetta AA; l'eccesso del gas non condensato, o quello che evapora dal liquido, esce da diverse biforcazioni I', I'', I'''... praticate sui tubi che sorreggono gli apparecchi di misura.

Nella figura per non complicare troppo il disegno, sono segnati soltanto: il serpentino S, gli elettrodi in platino platinati CC, un densimetro D e

l'agitatore E il quale si muove in un sistema di tubi J ove trovansi del mercurio per fare chiusura ermetica.

B e F che sono riuniti mediante un commutatore agli elettrodi CC, rappresentano schematicamente un ponte di Nernst per la misura della costante dielettrica e un ponte di Kohlrausch per la misura della conducibilità.

I cannelli biforcati I' I'' I'''... che escono dal tappo T fanno capo ad un tubo unico UU il quale sbocca nelle colonne 1, 2, 3... ripiene di una sostanza essiccante opportunamente scelta.

Il gas percorre il cammino indicato dalle frecce nell'atto della liquefazione o quando è in esame il liquido, in tal caso è aperto il rubinetto R mentre quello inferiore R' rimane chiuso.

In queste condizioni il liquido da A non può scendere in O; quando ciò deve avvenire, apresi R' e chiudesi R nel mentre che il gas uscente dal serpentino S determina sul liquido una pressione tale che, sospinto nel sifoncino Q, questo si attiva e il liquido vien condotto in O. Il sifone Q passa per il fondo della provetta AA attraversando una specie di lungo peduncolo P in cui è stato fatto il vuoto. Sul peduncolo P si adattano a smeriglio una campana cilindrica MM ed un Dewar molto grande non argentato P'' il quale termina con un cannello S'S' che penetra nel recipiente a doppia parete O. Fra le pareti della provetta AA e della campana MM vien posto un liquido che può essere l'etere di petrolio (30° 40°) o l'isopentano (30°). Nel vano compreso fra la campana MM e il Dewar P'' trovansi dell'aria. Il Dewar P'', la campana e la provetta sono congiunte fra loro, nella parte superiore, con buoni tappi di sughero sui quali vien versato del mercurio; così pure del mercurio viene a ricoprire il tappo T fin sopra le smerigliature dei diversi cannelli I' I'' I'''... La parte inferiore O, costituita da un Dewar non argentato, è destinata alla elettrolisi delle soluzioni. I due elettrodi di platino *cc* saldati in due cannelli di vetro, fanno capo, mediante connessione a mercurio, con due reofori; questi elettrodi sono posti entro le campanelle *xx* le quali con due tubi terminano al di sotto di altre due campane graduate *aa* ripiene di mercurio. Queste diverse parti passano attraverso un tappo di sughero ricoperto di mercurio ed inoltre vi passano ancora i due tubi *nn* riuniti al cannello UU per l'uscita del gas. Il liquido esce dal recipiente O mediante un sifoncino.

Riepilogando: in S si condensa il gas che liquefatto viene a trovarsi in AA e là è mantenuto freddo mediante una corrente liquida che scorre nel vano fra M ed A. Terminato lo studio del liquido o della soluzione, mediante il sifone QQ e il cannello d'uscita S'S' si fa giungere in O ove si sottomette all'elettrolisi, quindi si estrae aprendo la chiavetta *b*.

Con diverse gettate di gas liquefatto e successiva sifonatura, si lava ben bene la provetta A ed il recipiente O, cosicchè l'apparecchio funziona continuamente senza necessità di smontarlo.

6. Per raffreddare la soluzione in istudio, facevo circolare il liquido contenuto nel vano determinato dalla provetta AA e dalla campana MM (vedi fig.) in un sistema di tubi metallici fortemente raffreddati sia con una miscela di neve, di anidride carbonica ed alcool metilico o etere, sia anche con dell'aria liquida posta nel Dewar argentato WW.

Tale effetto io ho potuto ottenere coll'aiuto di una turbina KK mossa da un motorino elettrico nel tubo LL. Quando la turbina K gira velocemente, il liquido rimonta nel tubo L e da questo scende nel cannello NN e quindi nel vano fra A e M; contemporaneamente il liquido, che si trova in quel vano, risale pel tubo e quindi pel serpentino VV che gira attorno al cilindro L e termina al fondo di questo.

Nella spirale e nella turbina il liquido si raffredda fino a raggiungere quasi la temperatura del bagno refrigerante, cosicchè, per stabilire una data temperatura, si inizia la circolazione e si regola questa, interrompendola ogni tanto quando siasi raggiunta la temperatura voluta.

Con questo sistema non occorre nemmeno l'agitatore nel liquido refrigerante, perchè questo viene completamente rimosso dalla turbina e con facilità si riesce a mantenere assai lungamente costante la temperatura del bagno.

L'apparecchio ora descritto è tutto in ottone; il cannello VV ha una sezione minore di NN. In quest'ultimo è praticato un tappo a vite *t* che serve per il ricambio del liquido contenuto nella turbina e quindi nel vano fra A e M. Per evitare una soverchia dispersione di calore coll'esterno, la parte superiore dei cannelli e del tubo L sono rivestiti di lana — come indica in sezione la figura — e questa è ricoperta di uno strato impermeabile di tela e caoutchouc. L'albero di *k* è collegato con un giunto elastico di gomma all'albero della dinamo.

Con questo apparecchio le determinazioni riuscivano molto concordanti e scevre di errori; di esse darò relazione in una prossima Nota.