

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

Meteorologia. — *Dell'influenza della catena degli Appennini sulla distribuzione della pioggia nell'Italia centrale.* Nota del dott. FILIPPO EREDIA, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisico-chimica. — *Ricerche sopra il solvente H_2S liquefatto* ⁽¹⁾. Nota di G. MAGRI, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

In una Nota precedente ⁽²⁾ ho descritto la disposizione sperimentale che avevo messo assieme per eseguire sui solventi inorganici e sulle loro soluzioni a bassa temperatura le seguenti misure contemporaneamente:

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.

In questa seconda Nota rendo conto dei particolari delle esperienze e di alcuni risultati ottenuti.

1. Era molto difficile combinare insieme nella *provetta laboratorio* (l. c.) dell'apparecchio da me descritto, tutte le varie parti necessarie alla esecuzione delle misure sopra rammentate; tanto più se si tien conto delle condizioni eccezionali in cui dovevo sperimentare.

Ecco, in breve, come furono disposte ed eseguite le misure.

Per la determinazione della *tensione superficiale* non potei adottare il solito metodo dell'innalzamento in tubi capillari perchè la temperatura, alla quale si trovava il menisco della colonnetta liquida ascendente, era sempre superiore a quella del liquido sottostante. Per ciò ricorsi al metodo dello Jaeger ⁽³⁾ che io disposi come mostra la fig. 1.

TT indica la sezione del tappo, il quale poi è rappresentato in prospettiva in T nella stessa figura.

g e g' sono i due tubi dell'apparecchio Jaeger i quali conducono il gas che deve gorgogliare nel liquido; g è fisso e g' , che è tirato in punta più sottile e che quindi all'orifizio ha un diametro inferiore a g , è scorrevole e si muove in un sistema di tubi J' , a chiusura di mercurio, per mezzo della cremagliera

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

⁽²⁾ Rend. Acc. dei Lincei, vol. XVI, ser. 5^a, fasc. 3^o (1907).

⁽³⁾ Wien. Sitzber., 100, pag. 245 (1891).

F. Il gas ⁽¹⁾ che esce dai cannelli *g* e *g'* proviene dal gasometro G e viene asciugato, prima di giungere al tubo a tre vie *t* (nella figura, per non complicare il disegno, è omessa questa particolarità).

Lo spostamento del cannello *g'* veniva apprezzato per mezzo di un catetometro.

Per la determinazione della *densità* mi valse di una serie di piccoli areometri D.

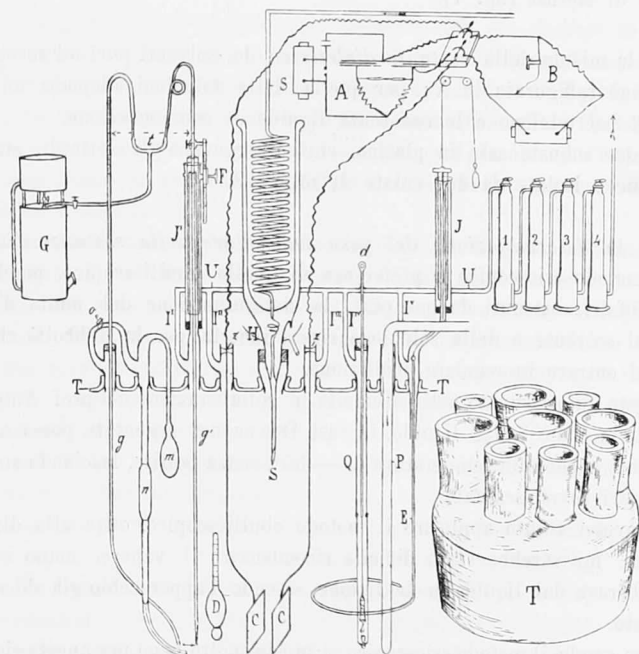


FIG. 1.

Per la misura dell'*attrito interno* adoperai l'apparecchio rappresentato in *n*, il quale è costituito da una specie di pipetta a pareti molto sottili che termina in basso con un capillare. Buona parte della pipetta e tutto il capillare pescavano nel liquido. L'ascensione di questo in *n* si otteneva mediante aspirazione con una pera di gomma *m*, mentre veniva chiuso con una morsetta, o semplicemente colle dita, il tubo di gomma congiunto alle parti diramate di due cannelli di sostegno.

⁽¹⁾ Si può usare dell'azoto o dell'aria ben asciutta, avendo provato che in questi solventi l'O e la CO₂ non influiscono minimamente, poichè rimane costante la loro conducibilità.

Due tratti segnati sotto e sopra il rigonfiamento della pipetta servivano come punti di riferimento; osservavo al solito quanto tempo il liquido impiegava nel passare dal tratto superiore all'inferiore.

Per la misura della *conducibilità elettrica* mi servii di due elettrodi CC di platino, platinati in nero, i quali facevano capo ad un commutatore che poteva stabilire la comunicazione sia con un ponte di Kohlrausch B, sia con un ponte di Nernst (fig. 1).

Per la misura della *costante dielettrica* dei solventi puri mi servii della disposizione raffigurata in A; per quella delle soluzioni adoperai un ponte di Nernst col telefono e le resistenze liquide di compensazione.

Le due robuste aste in platino, che sorreggevano gli elettrodi, erano tenute ferme e isolate da due colate di zolfo ZZ.

Per la *determinazione del peso molecolare delle sostanze disciolte*, usai il metodo crioscopico a preferenza di quello ebullioscopico, perchè con liquidi siffatti, ottenuti da gas puri, la determinazione del punto d'ebollizione del solvente o della soluzione riesce incerta, per la difficoltà che essi hanno ad entrare in regolare ebollizione.

Questo fu accennato nella Memoria in collaborazione col prof. Antony ⁽¹⁾ ove si disse come l' H_2S liquido, in vasi Dewar non argentati, possa rimaner lungamente anche alla temperatura di -55° , senza bollire, lasciando supporre che si trovi sovrariscaldato.

Se avessi voluto applicare il metodo ebullioscopico, oltre alla difficoltà accennata, mi sarebbe stato difficile ricondensare il vapore, mano a mano che si liberava dal liquido in ebollizione, essendo l'apparecchio già abbastanza complicato.

Ecco perchè il metodo crioscopico si presta molto bene per queste ricerche, ove per altro si possa disporre di un raffreddamento lento ed omogeneo come nel mio apparecchio ho potuto raggiungere.

Per la determinazione dell'abbassamento di temperatura adoperai delle coppie termo-elettriche, delle quali una delle saldature si trovava nel tubo P nell'apparecchio laboratorio, mentre l'altra era posta nel solvente puro che si trovava in un vaso Dewar (non rappresentato nella figura) cilindrico, non argentato, molto lungo e di piccolo diametro. Nello spazio fra le pareti dei tubi di questo vaso Dewar non era stato spinto il vuoto fino ad estreme rarefazioni, cosicchè, dopo aver riempito il vaso col solvente puro e poi immerso, a seconda dei casi, in una miscela frigorifera conveniente — CO_2 e etere, etere e aria liquida ecc., — lo scambio di calore con questa poteva determinare una lenta congelazione del liquido.

⁽¹⁾ Gazz. Chim. It., t. XXXV, I, 1905.

Completavano l'apparecchio: Un agitatore E che si muoveva nel sistema di chiusura J, un termometro Baudin per basse temperature ed un dispositivo Q, che permetteva di introdurre nel liquido le sostanze igroscopiche le quali venivano pesate nella boccettina *b* munita di un tappo a smeriglio. Tutti gli strumenti di misura, sopra descritti, furono opportunamente tarati con liquidi a soluzioni le cui grandezze fisiche erano ben note; venne fatta ancora la correzione per la temperatura.

2. Dapprima feci l'esperienza col solvente SO_2 già studiato da Walden e Centenerszwer (¹). Per la sua preparazione mi valse di una bombola di gas liquefatto che mi fornì la Ditta Cesare Pegna di Firenze. Il gas fu depurato e asciugato travasandolo in forti recipienti contenenti anidride fosforica. Inoltre, prima di arrivare al serpentino di liquefazione S, esso veniva fatto passare per diverse Drechsel contenenti H_2SO_4 e con ciò veniva depurata dalla SO_3 che poteva contenere.

La determinazione delle diverse costanti fisiche di questo solvente intorno al suo punto d'ebollizione mi ha portato a dati perfettamente in accordo con quelli che sono stati pubblicati dal Walden e Centenerszwer e quindi non è il caso di riportarli qui. Soltanto ricorderò che l'anidride solforosa di cui mi servii, aveva, intorno al suo punto d'ebollizione, una conducibilità, di $1,74 \cdot 10^{-6}$ tale da dare affidamento sulla purezza del prodotto di cui mi servivo.

Nell'anidride solforosa ho studiato inoltre le soluzioni di ioduro potassico e solfocianuro ammonico, per le quali pure ho trovate verificate, in linea generale, le misure dei ricordati autori.

Da queste prime ricerche io credo di poter già annunciare, con un certo affidamento, che, posti fra di loro in relazione la conducibilità e l'attrito interno, la costante dielettrica e la tensione superficiale, si nota che, anche a concentrazioni e a temperature molto diverse, le variazioni sono quasi sempre nello stesso senso e dello stesso ordine: tuttavia fra di loro non esiste una semplice legge di proporzionalità. Di ciò mi tratterò più ampiamente in una prossima Comunicazione.

3. In questa nota rendo conto specialmente delle ricerche fatte sul solvente H_2S .

Determinai il punto d'ebollizione tanto sull'idrogeno solforato ottenuto nel modo ricordato nella Memoria già citata, quanto in quello preparato per sintesi diretta fra idrogeno e zolfo.

In questo caso l'idrogeno venne fornito dalla reazione fra alluminio e idrato potassico, poi fu lavato con una soluzione alcalina di acido pirogallico, quindi con altra di permanganato potassico e H_2SO_4 . Lo zolfo adoperato era purissimo.

(¹) Bull. de l'Ac. de Sc. de St. Petersb., giugno 1901.

Avvenuta la reazione fra H e S, l'eccesso di zolfo distillato venne trattenuto per mezzo di appositi apparecchi in vetro, mentre l'idrogeno solforato formatosi passava per una serie di colonne contenenti Ph_2O_5 , quindi subiva una prima liquefazione, poi una congelazione.

Il gas liberato, in seguito a riscaldamento, dalla parte congelata, venne introdotto nell'apparecchio rappresentato nella figura 2.

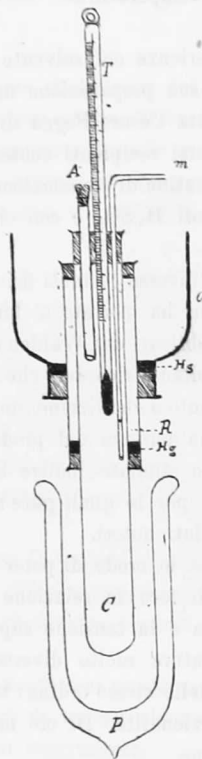


FIG. 2.

Questo è costituito da una lunga provetta C la quale porta superiormente un tappo di gomma attraversato da un termometro per basse temperature T, da un cannello *m* per cui entra il gas ed inoltre da un tubo A per il quale sfugge quello che evapora dal liquido in ebollizione. Nella figura è indicato in A un tappo che si pone nel tubicino all'atto della liquefazione dell'idrogeno solforato.

Intorno alla provetta C, nella sua parte superiore, si trova un manicotto R il quale racchiude dell'aria; intorno a questo manicotto è posto il recipiente O.

Il gas che proviene da *m* si condensa in C, quando la provetta è immersa nel bagno refrigerante contenuto nel Dewar P argentato.

Avuto così abbastanza gas liquefatto, allontanavo il Dewar P e ponevo il liquido refrigerante in O procurando che questo si mantenesse ad una temperatura un poco inferiore a quella dei vapori di H₂S, sicchè questi potessero in parte condensarsi sulle pareti di C.

Con dei pezzetti di pomice, platino od anche facendo gorgogliare nel liquido dell'aria bene asciutta, ottenni una ebollizione regolare e quindi in modo sicuro potei misurare la temperatura.

Sia coll'idrogeno solforato ottenuto dal solfuro ferroso, sia con quello ottenuto per sintesi dalle specie chimiche semplici, ebbi, in queste condizioni per la temperatura d'ebollizione alla pressione ambiente, un valore di — 62°, mentre nel liquido in ebollizione, il termometro segnava — 60°.

Il punto di congelamento fu determinato nell'apparecchio laboratorio coll'H₂S di entrambe le provenienze; per questo punto il termometro segnò una temperatura di — 83°.

In questa guisa potei verificare ancora che l'H₂S avuto dal solfuro ferroso era molto puro.

Per le altre costanti ottenni i seguenti valori alla temperatura di — 60°:

Densità 0,95 (acqua = 1).

Attrito interno 0,00417 (dine per cmq.).

Costante dielettrica 10,2 (aria = 1).

Tensione superficiale 25,434 (dine per centimetro).

Conducibilità praticamente indeterminabile coi comuni ponti di Kohlrausch, ma certamente molto inferiore a 4.10^{-7} , come potei verificare col mezzo di un milliamperometro sensibilissimo e la corrente continua di città a 220 Volta (1).

Riferendomi alla Memoria del Dutoit (2) e ai lavori di Schilling (3) sull'H₂S liquefatto, devo fare osservare come il solvente H₂S non si debba ascrivere ai non dissocianti, ma bensì ad un debole dissociante.

Con ciò vanno d'accordo le conclusioni antecedentemente riferite (4). Posso aggiungere che, non avendo la costante dielettrica dell'H₂S liquefatto un valore molto elevato ed essendo inoltre il suo potere dissociante abbastanza debole, si può concludere che anche per il caso dell'idrogeno solforato liquido sarebbe abbastanza bene verificata la considerazione del Nernst e

(1) Quasi contemporaneamente i sigg. Intosh e Itiele nella Zeit. fur. Phys. Chem. LV, 2^a parte, 1906, riportano per l'H₂S diverse costanti fisiche che io pure ho determinate; per alcune di queste io ottengo dei valori sensibilmente minori.

(2) Journ. de Chim. Phys. 1903 (loc. cit.).

(3) Amer. Chem. Journ. 1901, pag. 383.

(4) U. Antony e G. Magri (loc. cit.).

Thomson, che cioè il potere dissociante di un solvente sarebbe tanto più considerevole quanto più grande è la sua costante dielettrica.

L'idrogeno solforato liquido, come fu già osservato (1), presenta un potere solvente relativamente esteso, ma mentre i sali di basi energiche non si sciolgono in esso, i composti dei metalloidi fra loro si sciolgono abbastanza bene e determinano una certa conducibilità; così il cloruro di zolfo, il tricoloruro di fosforo e di bismuto, l'ioduro e il tribromuro di fosforo. ecc.

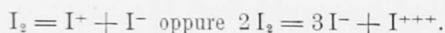
Anche l'iodio vi si scioglie in discreta proporzione e determina conducibilità; così una soluzione di I in H₂S all'1,1 % alla temperatura di — 60° ha una conducibilità di 1,34.10⁻⁵.

Se questa conducibilità fosse prodotta da una dissociazione dell'H₂S in ioni H⁺H⁺ e ⁻S⁻ si dovrebbe aver dissociato nei suoi ioni, in una soluzione contenente iodio, dell'ioduro di zolfo.

A questo scambio chimico dell'elemento coll'H₂S sembra contraddire il fatto che una soluzione di ioduro di zolfo all'1, 2 % a — 60° presenta una conducibilità di 5,81.10⁻⁶, molto minore di quella presentata dall'iodio solo, mentre dato quel concetto, si sarebbe dovuto ritrovare maggiore.

E d'altra parte non è tanto facile l'ammettere in questo caso una conducibilità metallica per l'iodio, dovendosi pure ascrivere all'elemento la proprietà di rendere conduttore il liquido. Questa incertezza risiede nella circostanza che, a stare attaccati alla teoria della dissociazione elettrolitica, non è facile rappresentarci quali siano in questo caso gli ioni che trasportano l'elettricità. Più facilmente di tutto ne darebbe un'idea l'ipotesi dell'Helmutz e di Walden che può essere applicata anche al solvente H₂S.

In questo caso il potere conducente sarebbe da ascriversi all'elemento stesso, cosicchè una molecola di I si potrebbe considerare come l'unione dei seguenti ioni secondo lo schema:



Da questi brevi cenni si comprende facilmente di quale interesse sia il comportamento di questo solvente in presenza di quei corpi semplici o composti che senza essere nè dei sali nè degli acidi o delle basi, cioè senza poter essere considerati dei veri elettroliti, pure, in certe circostanze, sono dei buoni conduttori di elettricità e presentano una certa vivacità e rapidità nelle reazioni cui posson dar luogo, paragonabile a quella degli elettroliti.

Lo studio di queste sostanze che Walden chiama *elettroliti anormali* riesce interessante perchè fa presagire delle modificazioni importanti nella maniera di considerare gli elementi e parecchi composti inorganici; a questo riguardo ho gran fiducia che sia di sommo giovamento lo studio elettrolitico

(1) Vedi sopra.

che io mi sono prefisso delle soluzioni di questi solventi, nello svelare i cationi e gli anioni.

Infatti il concetto di anione e catione è relativo, inquantochè il presentarsi come catione od anione di una data sostanza dipende dalle proprietà chimiche degli atomi elementari che entrano in una combinazione. E se l'iodio nelle sue combinazioni coi metalli ha senza dubbio il carattere di un anione, non è escluso che nelle sue combinazioni con altri metalloidi possa fungere da catione.

Questo è anzi stato dimostrato da Walden per la SO_2 e non è difficile debba anche accadere per l' H_2S .

Le ricerche ora in corso ne daranno una risposta.

Ringrazio vivamente il prof. Battelli per i consigli e i mezzi che ha messo a mia disposizione; ringrazio ancora il prof. Antony per la larga e dispendiosa ospitalità accordatami nelle lunghe preparazioni dei numerosi prodotti che sono stati necessari in queste prime ricerche.

Chimica. — *Sull'idrato cerico* (1). Nota di G. A. BARBIERI,
○ presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

È noto che l'idrato cerico, oltre che dai sali cerici con alcali caustici o dall'idrato ceroso con ossidanti, può venir preparato decomponendo col calore il perossido idrato di cerio.

P. Mengel (2), Browning e Cutler (3), Wyruboff e Verneuil (4), ammettono che la decomposizione del perossido sia completa a 100°. R. J. Meyer e E. Markwald (5) ritengono necessario scaldare il perossido a 120°, R. J. Meyer e Jacoby (6) lo scaldano, fino a 130°. Infine L. Pissarjewski (7) ha osservato che il CeO_3 mantenuto per un'ora alla temperatura di 75° si trasforma completamente in CeO_2 . Nessuno però di questi autori accenna alla esistenza di qualche diversità di comportamento chimico tra l'idrato cerico ottenuto dal perossido e l'idrato cerico che si ha ossidando l'idrato ceroso, per esempio con cloro. Anzi Browning e Cutler (8) hanno constatato per via jodometrica che l'idrato cerico preparato dal perossido ha composizione nor-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della L. Università di Ferrara.

(2) Z. f. anorg. Ch. 19, pag. 72 (1899).

(3) Z. f. anorg. Ch. 22, pag. 304 (1900).

(4) Bull. Soc. Ch. (3), 17, pag. 679 (1897).

(5) Ber. 33, pag. 3005 (1900).

(6) Z. f. anorg. Ch. 27, pag. 362 (1900).

(7) Z. f. anorg. Ch. 25, pag. 384 (1900).

(8) Z. f. anorg. Ch. 22, pag. 304 (1900).