

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

un piccolo eccesso di residuo ossalico oltre quello equivalente al calcio presente.

Trattando il titanossalato sodico $+ H_2O_2$ con acetato di piombo si può ottenere allo stesso modo un precipitato giallo, contenente piombo, titanio, acido ossalico e ossigeno attivo, ma dato i risultati ottenuti coi sali di bario e calcio, e considerando inoltre la tendenza che ha il piombo a dare sali basici, non si è ritenuto per ora conveniente farne l'analisi.

In una Nota successiva si esporranno alcune considerazioni generali sui composti sopra descritti.

Chimica. — *Costituzione dell'acido fluoridrico* ⁽¹⁾. Nota di G. PELLINI e L. PEGORARO presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'acido fluoridrico nel suo comportamento chimico e fisico si differenzia in modo evidente dagli altri tre acidi alogenici. Particolarmente interessante è la capacità dell'acido fluoridrico di formare coi metalli alcalini i cosiddetti fluoridrati, ragione per cui noi possiamo essere indotti a ritenere che esso possieda una costituzione differente dagli altri acidi alogenici — HCl , HBr , HI — e si comporti come un acido bibasico H_2Fl_2 formando sali acidi del tipo $M'HF l_2$ e sali neutri del tipo M'_2Fl_2 .

Numerose sono state le ricerche per stabilire se il suo peso molecolare debba essere uguale a 20 oppure a 40 e si debba perciò scrivere HFl oppure H_2Fl_2 .

Le determinazioni di densità di vapore eseguite dal Gore ⁽²⁾ alla temperatura di 100° e da Thorpe e Hambly al di sopra di 88° ⁽³⁾ conducono ad un valore corrispondente alla formola semplice HFl , mentre che quelle eseguite dal Mallet ⁽⁴⁾ alla temperatura di 25° , conducono alla formola raddoppiata H_2Fl_2 .

Nel comportamento termochimico l'acido fluoridrico si diversifica notevolmente dagli acidi cloridrico, bromidrico e iodidrico. Dalle misure di Thomsen ⁽⁵⁾ risulta che il calore di neutralizzazione dell'acido fluoridrico è più grande che quello degli altri tre acidi (circa 18-19 % in più) e più elevato del 4 % di quello dell'acido solforico: inoltre per azione dell'acido fluoridrico sul fluoruro sodico si avverte uno sviluppo considerevole di calore, mentre che gli altri acidi alogenici agendo sui corrispondenti sali sodici

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

(2) *Philosophical Magazine*, 1869 e seg.

(3) *Journ. Chem. Soc.*, 55, 103.

(4) *Amer. Chem. Journ.*, 3, 189 (1881).

(5) *Therm. Untersuch.*, 1, 158; *Guntz, Ann. chim. phys.*, 3, 5 (1884).

danno luogo ad uno sviluppo di calore traseurabile: infine l'avidità dell'acido fluoridrico è assai piccola in confronto di quella dell'acido cloridrico.

In seguito Thomsen (1) ha misurato le quantità di calore che si sviluppano per aggiunta progressiva di acido fluoridrico all'acido silicico e conclude dalle sue misure che all'acido fluoridrico in soluzione acquosa compete la formola doppia $H_2 Fl_2$ e può dar luogo a sali acidi del tipo $R^n \cdot n (Fl_2 H)$ ed a sali neutri del tipo $R^n n Fl$.

Sull'acido libero e sui sali esistono le misure elettriche di Ostwald (2), di Walden (3), di Kohlrausch e Steinwehr (4), di Fox (5) e quelle recentissime di Deussen (6).

L'Ostwald ha misurato la conduttività degli acidi alogenici liberi trovando pure una notevole differenza fra il comportamento dell'acido fluoridrico e quello degli altri tre acidi.

	H Fl	H Cl	H Br	HI
ν	μ_{25}°	μ_{25}°	μ_{25}°	μ_{25}°
4	29.6	366	377	376
32	59.5	393	398	397
1024	224	—	405	404

Esso però differisce per i valori della conducibilità molecolare anche dagli acidi bibasici.

Recentemente Deussen ha studiato l'energia dell'acido fluoridrico misurando la velocità d'inversione dello zucchero di canna. La costante di inversione per l'acido fluoridrico è all'incirca 17 volte più piccola che quella trovata da Ostwald per l'acido cloridrico. Quando una molecola di acido fluoridrico è sciolta in 1000 litri l'acido è circa per metà dissociato. La costante di dissociazione dell'acido fluoridrico messa in confronto con quella dell'acido acetico (acido debole e contenente in soluzione concentrata molecole doppie) con quella di un acido bibasico debole come l'acido succinico e di un acido bibasico forte come l'acido fumarico, non fornisce nessun dato positivo per decidere se l'acido fluoridrico sia bibasico o possedga molecola doppia.

	Ac. acetico	ac. succinico	ac. fumarico	ac. fluoridrico
ν	$k \cdot 10^4$	$k \cdot 10^5$	$k \cdot 10^5$	$k \cdot 10^5$
8	0.180	—	—	117
16	0.179	6.62	—	98.7
32	0.182	6.62	93	88.8
1024	0.178	6.68	110	78.2

(1) Therm. Untersuch., 2, 415 ff.

(2) Journal für. prak. Chemie, 32, 302 (1885).

(3) Zeit. phys. Chemie, 2, 58 (1888).

(4) Landolt, Phys. chem. Tabellen, 1905.

(5) Zeit. anorg. Chemie, 35, 135.

(6) Zeit. anorg. Chemie, 44, 300 (1905).

Secondo Ostwald e Deussen la conduttività dell'acido fluoridrico è più piccola di quella dell'acido monocloracetico, mentre che la costante d'inversione per $\text{H Fl} \frac{N}{1}$ è un po' più grande di quella dell'acido monocloracetico ed un po' più piccola di quella dell'acido fosforico

$$4.76 - 5.7 - 6$$

avvicinandosi più a quest'ultimo acido e molto meno all'acido arsenico che alla stessa normalità possiede una costante d'inversione di 4.65.

Per l'acido fluoridrico esiste perciò un parallelismo completo fra la velocità d'inversione e la conduttività.

Inoltre Deussen studiando la velocità d'inversione delle soluzioni diluite di acido fluoridrico trova che essa non può paragonarsi a quella di un acido monobasico come il formico nè a quella di un acido bibasico come l'acido solforico, ma rappresenta un termine intermedio fra un acido monobasico ed uno bibasico.

Interessante è pure il fatto studiato da Deussen della influenza dei sali neutri sopra il processo di inversione con l'acido fluoridrico. È noto che l'aggiunta di sali neutri ad acidi di diversa energia accelera o ritarda la velocità di inversione, e precisamente per gli acidi forti monobasici avviene una accelerazione, per gli acidi deboli una diminuzione. L'acido solforico acido bibasico tipico si comporta come un acido debole. Aggiungendo all'acido fluoridrico quantità crescenti di fluoruro potassico la velocità d'inversione viene ritardata per cui sicuramente esso si comporta come un acido debole ma anche come un acido bibasico.

Le misure di conduttività dei fluoruri vennero eseguite da Walden e da Kohlrausch e Steinwehr.

Dai valori di Walden per la conduttività equivalente delle soluzioni acquose si deduce:

	v	μ_{25°	
Na Fl	1024	104.0	} $A = 11.0$
	32	93.0	
K Fl	1024	126.1	} $A = 11.4$
	32	114.7	

Dai valori della conduttività equivalente delle soluzioni acquose a 18° di Kohlrausch e Steinwehr si deduce:

	v	μ_{18°
Na Fl	1000	87.86
	200	77.03
K Fl	1001	108.89
	200	97.73

Dai valori tanto di Walden come di Kohlrausch e Steinwehr risulta per i fluoruri neutri di soda e potassa un comportamento perfettamente analogo a quello dei cloruri corrispondenti: e l'acido fluoridrico si comporta come un acido monobasico.

Per studiare la costituzione dell'acido fluoridrico vennero eseguite anche alcune determinazioni di punto di congelamento delle soluzioni acquose, tanto dell'acido, quanto dei sali. I punti di congelamento delle soluzioni acquose dell'acido vennero eseguite già da tempo da Paternò e Peratoner (1). Confrontando i valori dell'abbassamento molecolare dell'acido cloridrico e quelli dell'acido fluoridrico ed avendo trovato per il primo valori di circa 36 e per il secondo di circa 20 giudicarono in base alla legge di Raoult che all'acido fluoridrico dovesse appartenere la formola doppia $H_2 Fl_2$. Ora però dopo lo sviluppo della teoria di Arrhenius noi dobbiamo dare ai valori di Paternò e Peratoner un significato diverso, e cioè, mentre l'acido cloridrico è praticamente del tutto dissociato, l'acido fluoridrico non lo è che in piccola parte e quindi appunto da dette esperienze si deduce che all'acido fluoridrico spetta in soluzione acquosa la formola $H Fl$. Appare perciò strano che la conclusione suaccennata di Paternò e Peratoner, che si poteva perfettamente comprendere all'epoca delle loro esperienze, sia riportata senza critica in trattati recenti come nel Moissan, *Traité de Chimie minérale* e nel Dammer, *Handbuch der anorganische Chemie* Band IV. Anzi se si calcolano i valori di i dalle esperienze crioscopiche di Paternò e Peratoner e si confrontano con quelli ricavati a concentrazioni uguali dalle determinazioni della conduttività elettrica di Ostwald si trovano numeri perfettamente concordanti.

Recentemente W. Biltz e I. Meyer (2) esaminando il comportamento crioscopico del fluoruro potassico in soluzione acquosa trovano che esso è dissociato secondo l'equazione $K Fl = K' + Fl'$, perchè il peso molecolare dedotto dall'abbassamento del punto di congelamento è quasi la metà del calcolato. Infine Eggelins e I. Meyer (3) hanno trovato che il fluoruro di rubidio $Rb Fl$ è dissociato abbastanza in soluzione ed il peso molecolare dedotto dal punto di congelamento è all'incirca la metà del teorico: mentre che il fluoridrato è dissociato secondo lo schema $Rb' + H Fl'_2$ ed il peso molecolare calcolato dal punto di congelamento oscilla fra i valori di 63 — 65,5, mentre che il teorico è 124. Da ciò questi autori deducono che il fluoridrato di rubidio si comporta come l'acido fluoridrico bimolecolare.

Da uno sguardo generale alla letteratura riguardante la costituzione dell'acido fluoridrico si vede che la questione della grandezza molecolare di questo acido non è ancora risolta in modo completo.

(1) Atti dell'Acc. dei Lincei (4) 6, 306 (1890).

(2) Zeit. phys. Chemie, 40, 202 (1902).

(3) Zeit. anorg. Chemie, 46, 174 (1905).

Per consiglio del prof. G. Bruni, Direttore dell'Istituto chimico dell'Università di Padova, noi abbiamo cercato di risolvere la questione seguendo il metodo fondato sulle variazioni della conduttività elettrica di una determinata quantità di acido fluoridrico durante la neutralizzazione con le basi: metodo usato da diversi autori e specialmente da Miolati e Mascetti ⁽¹⁾ per precisare la costituzione di parecchi acidi inorganici polibasici.

Le determinazioni vennero eseguite alla temperatura di 25°. Il recipiente contenente gli elettrodi platinati e le soluzioni da esaminarsi era costituito da un bicchiere fatto completamente in paraffina. 2 cc³ di acido fluoridrico purissimo misurati con apposita pipetta paraffinata venivano introdotti in un palloncino paraffinato e dopo aggiunta di quantità variabili di alcali si portava il volume a 50 cc^m. La determinazione del titolo della soluzione di acido venne eseguita per via volumetrica usando come indicatore la fenoltaleina e seguendo esattamente le indicazioni del Traedwell.

2 cc^m. di acido fluoridrico contengono gr. 0,00578 di H Fl e vengono neutralizzati da cc^m. 14,5 di KOH, Na OH, NH₃ $\frac{H}{50}$. Da cui risulta $\nu = 173$; $\mu_{25^\circ} = 120,2$.

Numero dei cc ^m . ³ di alcali $\frac{N}{50}$	KOH $\times 10^3$	Na OH $\times 10^3$	NH ₃ $\times 10^3$	Molecole di alcali per una di acido
0	0,695	0,695	0,695	0,00
2	0,616	0,598	0,598	0,277
4	0,569	0,539	0,563	0,554
6	0,543	0,493	0,554	0,832
7	0,540	—	—	0,970
7,25	0,538	0,482	0,553	1,00
8	0,558	0,489	0,559	1,109
10	0,575	0,511	0,577	1,386
12	0,613	0,527	0,624	1,664
14	0,660	0,565	—	1,941
14,5	0,676	0,574	0,703	2,00
16	0,752	0,614	0,725	2,219
18	0,900	0,759	0,739	2,496
20	1,085	0,923	0,755	2,774

⁽¹⁾ Gazz. chim., 1901 a, pag. 93.

Per consiglio del prof. G. Bernal, Direttore dell'Istituto chimico dell'Università di Padova, noi abbiamo studiato il metodo di misura della conducibilità elettrica di una soluzione di un elettrolita, quando il metodo indicato nella letteratura di riferimento è applicabile.

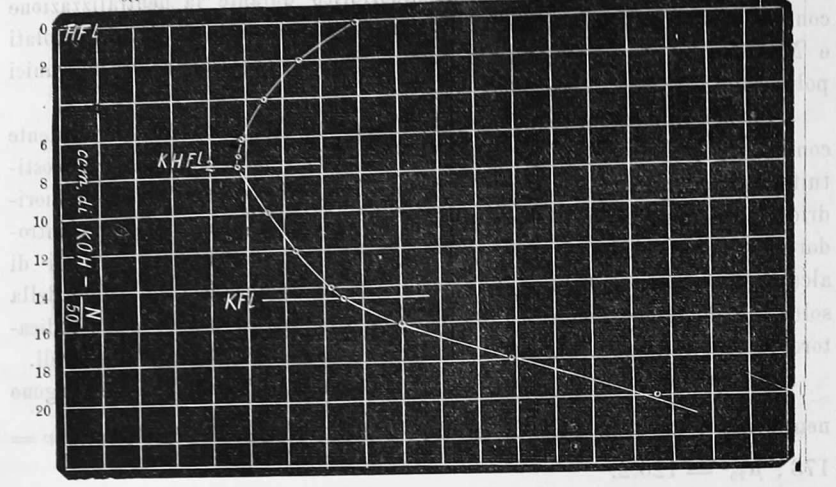


Fig. 1.

Numero dei centimetri di elettrolita

100 x

100 x

100 x

50

Conducibilità specifiche

0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 1.1

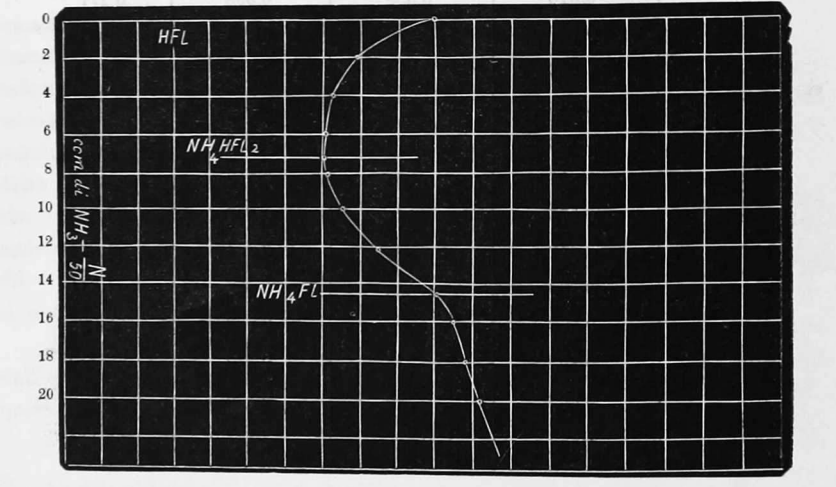


Fig. 2.

100 x

100 x

100 x

50

100 x

100 x

100 x

50

Per i sali neutri si calcolano le seguenti conduttività molecolari: KFl — 117; $NaFl$ — 98,3; cifre che stanno in accordo assai soddisfacente con quelle di Walden.

Dall'esame dei valori dati nella tabella e dalla rappresentazione grafica di essi appare evidente che l'acido fluoridrico si comporta come un acido bibasico a funzione mista cioè come formato da un acido monobasico forte e da un acido monobasico debole: esso assomiglia all'acido solforoso, selenioso, cromatico, arsenico, fosforoso studiati dal Miolati.

Per calcolare le frazioni di molecola richieste per neutralizzare una molecola di acido noi abbiamo dovuto introdurre nel calcolo il peso molecolare corrispondente a H_2Fl_2 .

Allora si vede che quando si aggiunge per una mol. di H_2Fl_2 una molecola di alcali si ha un minimo nel valore della conduttività specifica, corrispondente alla formazione di $K \cdot HFl_2$: ed un'altra variazione brusca dei valori di conduttività quando è raggiunta la neutralizzazione completa.

Il sale acido conduce meno del sale neutro almeno nelle soluzioni piuttosto concentrate con le quali noi abbiamo operato.

Fisiologia. — *Gli ordegni nervosi periferici del ritmo respiratorio nei pesci teleostei: Ricerche anatomiche e sperimentali* (1).
Nota del dott. UMBERTO DEGANELLO, già Aiuto nel R. Istituto Fisiologico di Padova, ora Assistente volontario nella R. Clinica Medica di Roma, presentata dal Socio L. LUCIANI.

La presente Nota è il breve riassunto di una serie sistematica di ricerche anatomiche e sperimentali, da me eseguite, sull'innervazione respiratoria dei pesci ossei: quanto prima sarà pubblicato il lavoro completo, cui questa Nota si riferisce.

Tale lavoro ho diviso in due parti. Nella *prima* mi sono occupato, dal punto di vista anatomico, dei singoli *muscoli* che effettuano i diversi movimenti respiratori (origine, inserzione, innervazione, funzione di detti muscoli); indi dei *nervi*, centrifughi e centripeti, capaci di influenzare il ritmo respiratorio (loro decorso, rapporti topografici, tecnica per ricercarli nelle diverse regioni). Nella *seconda parte* ho notato (valendomi della *registrazione grafica*) come avvengono, ed eventualmente come si modificano, i movimenti respiratori (della mandibola e dell'opercolo) in seguito alla recisione dei singoli nervi centrifughi e centripeti.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Fisiologico della R. Università di Roma (diretto dal prof. L. Luciani).