

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Chimica-fisica. — *Contributo alla teoria delle soluzioni* (1).

Nota di OSCAR SCARPA, presentata dal Corrispondente M. CANTONE.

1. Uno dei cardini della mirabile teoria delle soluzioni diluite è la eguaglianza numerica fra i coefficienti di temperatura della pressione dei gas e della pressione osmotica. Ma Van't Hoff, che pur la dedusse genialmente con alcune considerazioni teoriche (2), la confermò soltanto con i risultati di poche misure di Pfeffer (3) riguardanti appena due sostanze e un intervallo di temperatura di soli 20° C.

Ed è notevole, come mi risultò da una accurata ricerca nel *Zeitschrift für Physikalische Chemie* e nei migliori e più estesi trattati (4), che nulla fu più tentato per estendere con misure dirette questa debole base sperimentale, sia nel senso di aumentare sufficientemente l'intervallo di temperatura, sia in quello di cambiare la natura della membrana semipermeabile.

Mi apparve quindi molto interessante di tentare una verifica della legge di Van't Hoff, indipendentemente dall'uso di qualunque membrana; anche perchè mi sembra ormai lecito di credere che la determinazione della pressione osmotica con le attuali membrane semipermeabili non corrisponde alla misura di un fenomeno meccanicamente simile a quello della pressione esercitata da un gas sulle pareti del recipiente, ma corrisponde invece alla determinazione di uno dei parametri di uno speciale equilibrio fra la soluzione, la membrana (nel suo complesso) e il solvente: equilibrio che è funzione della costituzione chimica e fisica della membrana (5).

(1) Lavoro eseguito nei Laboratori di Elettrochimica e di Fisica tecnica della R. Scuola Sup. Politecnica di Napoli.

(2) *Zeit. für Phys. Chem.*, I, 1887, 481. I risultati di Hamburger che spesso sono portati come conferma della teoria di Van't Hoff, dicono soltanto che alcune soluzioni hanno eguali i coefficienti di temperatura delle pressioni osmotiche, e non già che questi coincidono con quello dei gas.

(3) *Osmotische Untersuchungen*, Leipzig 1877.

(4) W. Ostwald, *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*. Leipzig 1903; W. Nernst, *Theoretische Chemie*, Stuttgart 1907 ecc. Il solo tentativo sperimentale che ho trovato è di Adie (*Journal of Chem. Soc.*, 59, 1891); esso riguarda una sola soluzione e l'intervallo di temperatura da 17° a 54° C. L'A. fa risaltare le difficoltà incontrate, per cui tale esperienza certamente fallì, difficoltà che non possono meravigliare chi ha avuto occasione di costruire accuratamente delle celle semipermeabili.

(5) Intendo con ciò indicare specialmente i fenomeni di veri e falsi equilibri che intervengono fra i coaguli delle sostanze colloidali e le soluzioni che li bagnano. Per la parte sperimentale vedi a tal proposito i numerosi lavori di Van Bemmelen nei *Zeit. für An. Chemie*, nei *Zeit. für Phys. Chemie*, ecc.

E per togliere ogni causa di equivoco, dichiaro che per pressione osmotica della sostanza disciolta io qui intendo, seguendo il concetto originale di Van't Hoff e di Nernst, una sua proprietà (ipotetica) il cui modello può corrispondere esattamente a quello della pressione nei gas; essa quindi esiste indipendentemente dalla natura delle pareti del recipiente in cui la soluzione è contenuta.

2. Consideriamo perciò una massa di un gas, che supponiamo perfetto, racchiusa in due recipienti A e B comunicanti fra loro.

Se la temperatura di questo sistema è uniforme, e il gas non è soggetto all'azione di forze esterne, esso sta in equilibrio <sup>(1)</sup> quando la concentrazione delle molecole gassose è la stessa in A e in B.

Ma se invece fra A e B esiste una differenza costante di temperatura, il gas raggiunge le condizioni di equilibrio quando il rapporto delle concentrazioni delle molecole gassose nei due recipienti è eguale al rapporto inverso delle rispettive temperature assolute.

Fin dallo scorso marzo (1907) ho iniziato delle esperienze con lo scopo di determinare se tale deduzione dalla teoria vale anche per le soluzioni diluite, come dovrebbe avvenire se esse effettivamente seguissero la legge di Van't Hoff.

3. Le sole esperienze che si collegano con le presenti sono dovute a Soret <sup>(2)</sup>; e datano da parecchi anni prima che Van't Hoff sviluppasse la sua teoria. Soret operò nel seguente modo: in alcuni tubi disposti verticalmente pose delle soluzioni saline (di KCl, NaCl, LiCl, KNO<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>) e le mantenne lungamente con la metà superiore a 78° e la metà inferiore a 18°. Dopo di che analizzando le due porzioni trovò la superiore più diluita, e la inferiore più concentrata della primitiva.

Soret si astenne da ogni spiegazione di questo fenomeno, ma le sue esperienze non sfuggirono a Van't Hoff <sup>(3)</sup>, sebbene, anche in causa dell'imperfetto metodo sperimentale, esse non costituiscono una buona conferma quantitativa della sua geniale teoria. Le misure di Soret caddero quindi nell'oblio, e, nei grandi trattati, solo l'Ostwald <sup>(4)</sup> ne dà un rapido cenno.

Prima ancora di conoscere la esistenza delle ricerche di Soret ho iniziato le esperienze con il seguente apparecchio:

R, S sono due termostati, e l'inferiore è mantenuto a una temperatura poco differente da quella dell'ambiente mediante il continuo ricambio dell'acqua

<sup>(1)</sup> Mi riferisco alla definizione di equilibrio di un gas data da Clausius, vedi: Chwolson, *Traité de Physique*, 1°, 483, Paris 1906; Wan der Waals, *La continuité des états liq. et gaz.*, Paris 1894. Il caso di un gas nel quale avvengono fenomeni di dissociazione, sarà particolarmente trattato in un'altra mia Nota.

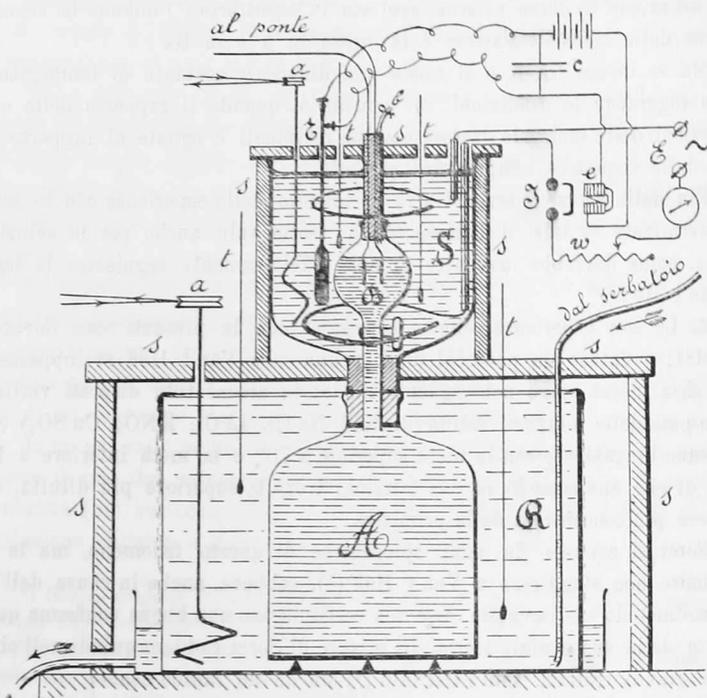
<sup>(2)</sup> Archives de Genève, 2, 1879.

<sup>(3)</sup> Zeit. für Phys. Chem. 1. 1887.

<sup>(4)</sup> Lehrbuch d. All. Ch. Leipzig 1903.

che esso contiene con l'acqua di un serbatoio a temperatura costante. Il superiore ha invece la temperatura di circa 70° C. ed è riempito con acqua acidulata con acido solforico (ricoperta da un sottile strato di vasellina) nella quale sono immersi due elettrodi anulari di rame sottoposti a una differenza di potenziale alternata (E).

La corrente che attraversa l'elettrolita riscalda quindi uniformemente il termostato, e ne mantiene invariata la temperatura essendo regolata da un termoregolatore (r) che comanda un interruttore a scatto elettromagnetico (I).



E siccome essa non altera di troppo nè gli elettrodi nè l'elettrolita, mi fu così possibile di mantenere la elevata temperatura di S costante entro al decimo di grado per più di 500 ore consecutive.

s, s, s s, sono schermi di legno e amianto, a, a agitatori con movimento dolcissimo, t, t, t, t, termometri in decimi di grado.

In R è immerso il recipiente A di circa cinque litri; attraverso a un tappo di gomma che chiude il suo collo passa l'appendice inferiore del recipiente B avente la capacità di circa 200 cme. Essa è lunga 12 cm., ha il diametro di 17 mm. e una chiavetta con la luce di 1 cm.

In B entrano dal collo, e son fissati con un solido manicotto, due elettrodi di platino platinato e un tubetto *b* che permette all'inizio e alla fine della esperienza di stabilire l'equilibrio fra il gas che rimane in B e l'atmosfera.

Le esperienze avvengono nel seguente modo: Mentre i termostati sono freddi si riempie A e circa tre quarti di B con la soluzione da studiare, si dispongono quindi gli elettrodi e il tubetto, e si riscalda S fino alla temperatura voluta. Questa, e quella del termostato inferiore, si mantengono invariate per circa 500 ore consecutive; quindi si chiude la chiavetta di B, si smonta l'apparecchio e si determinano le concentrazioni delle soluzioni contenute in A e in B. Per riprova si dosa pure la soluzione primitiva.

4. La teoria elementare della misura è la seguente: Si tratti di una soluzione diluita di un elettrolita binario, nella quale si possono trascurare i fenomeni di idrolisi e di associazione.

Il recipiente A sia mantenuto alla temperatura assoluta T, sia V la sua capacità, sia  $\gamma$  la concentrazione molecolare iniziale del corpo disciolto, e  $\alpha$  il suo grado di dissociazione.

Dopo riscaldato B e raggiunto il regime permanente, sia  $\frac{N_2}{V_2} = \gamma_2$  la nuova concentrazione e  $\alpha_2$  il nuovo grado di dissociazione della soluzione contenuta in A.

Nel recipiente B sieno invece  $V_1$  il volume della soluzione messa inizialmente e avente allora la concentrazione  $\gamma$  e il grado di dissociazione  $\alpha$ . Dopo portato alla temperatura assoluta  $\Theta$  e raggiunto il regime permanente sieno invece  $V'_1$  il nuovo volume occupato dalla soluzione,  $\frac{N'_1}{V'_1} = \gamma'_1$  la nuova concentrazione,  $\alpha_1$  il nuovo grado di dissociazione.

Dopo chiusa la chiavetta e riportato il vaso B alla temperatura iniziale T (che è circa quella dell'ambiente) sia  $V''_1$  il volume della soluzione in esso contenuta,  $\frac{N_1}{V''_1} = \gamma_1$  la sua concentrazione. Queste ultime sono le condizioni in cui si eseguono le analisi, ma evidentemente e con grande approssimazione  $V_1 = V''_1$ , e rigorosamente  $N_1 = N'_1$ .

Applicando la teoria di Van't Hoff alle condizioni del regime stabilito quando fra A e B esiste la differenza di temperatura  $\Theta - T$ , si deduce che in tali condizioni deve essere in tutto lo spazio comprendente A, B e il tubo di unione, eguale la pressione osmotica esercitata complessivamente da tutte le monadi presenti (molecole di sale non dissociate e ioni) <sup>(1)</sup>.

Inoltre se per le soluzioni sono pur valide le leggi di Dalton e di Henry, e se è possibile di raggiungere uno stato di vero equilibrio, dovranno

<sup>(1)</sup> Io faccio, in questa prima parte del lavoro, astrazione dalla presenza del solvente, come d'altra parte vuole la teoria del Van't Hoff.

pur essere rispettivamente eguali le pressioni osmotiche parziali esercitate dalle molecole non dissociate esistenti nei due recipienti, e da ogni specie di ioni.

Supponiamo che rispetto alla capacità di A sia trascurabile quella del piccolo tratto dell'appendice di B, che sta ben sotto alla chiavetta, in cui necessariamente la temperatura varia con continuità da  $\Theta$  a T; e calcoliamo separatamente le espressioni della pressione osmotica esercitata nelle condizioni di regime permanente dalle monadi presenti in A e in B.

Nel vaso B sono allora contenute:

$$N_1 - N_1 \alpha_1 + 2 N_1 \alpha_1 = N_1 (1 + \alpha_1)$$

monadi, e in A:

$$N_2 - N_2 \alpha_2 + 2 N_2 \alpha_2 = N_2 (1 + \alpha_2)$$

e quindi per la legge di Van't Hoff le pressioni osmotiche totali sono espresse rispettivamente da:

$$\frac{RT N_2 (1 + \alpha_2)}{V_2} \quad \text{e} \quad \frac{R \Theta N_1 (1 + \alpha_1)}{V_1}$$

Eguagliando queste due espressioni si ottiene la equazione:

$$(1) \quad \frac{\Theta}{T} = \frac{N_2 V_1' (1 + \alpha_2)}{N_1 V_2 (1 + \alpha_1)}$$

Se  $a$  è il coefficiente dilatazione termica della soluzione che esiste in B dopo raggiunto il regime permanente, si può scrivere:

$$V_1' = V_1 \{1 + a (\Theta - T)\}$$

e quindi sostituendo nella (1) questa espressione di  $V_1'$ , e i simboli delle concentrazioni, si ha l'equazione:

$$(2) \quad \frac{\Theta}{T} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cdot \frac{1 + \alpha_2}{1 + \alpha_1} \{1 + a (\Theta - T)\}$$

Tenendo conto delle leggi di Dalton e di Henry si deducono ancora le:

$$(3) \quad \frac{\Theta}{T} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_1} \{1 + a (\Theta - T)\}$$

$$(4) \quad \frac{\Theta}{T} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \{1 + a (\Theta - T)\}$$

che dovendo coesistere con la (2) indicano che nel supposto stato di equilibrio dovrebbe essere:

$$\alpha_1 = \alpha_2$$

condizione che conduce alla equazione:

$$(5) \quad \frac{\Theta}{T} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \{1 + a(\Theta - T)\}$$

È facile di dedurre pur l'equazione:

$$(6) \quad \gamma = \frac{\gamma_1 V_1 + \gamma_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

che deve essere verificata dai risultati delle analisi.

Le equazioni (2), (5), (6), permettono ancora di dimostrare che per ottenere con una data differenza di temperatura massima la variazione nella concentrazione della soluzione B, è necessario che il suo volume sia piccolissimo rispetto a quello di A. Condizione che ho praticamente soddisfatta.

5. Per confrontare razionalmente i risultati delle esperienze con le deduzioni teoriche, è però necessario di calcolare l'ordine di grandezza degli errori che è possibile di commettere sostituendo nei due membri delle equazioni (2) e (5) i dati sperimentali. Nelle mie condizioni l'errore massimo relativo del primo membro può raggiungere circa 1,5 per 1000, e quello del secondo membro il 19 per 1000 nel calcolo della equazione (2) e circa il 9 per 1000 nel calcolo della (5).

Ma è inoltre da considerare la possibilità di aver interrotta la esperienza prima di aver raggiunto il regime permanente, e il non esser trascurabile il volume del tratto di tubo con temperatura variabile rispetto a quello di A. Quest'ultima causa non ha però nel mio caso un'azione sensibile; e in quanto alla precedente io ho cercato di ovviarvi seguendo passo passo le variazioni della concentrazione della soluzione B determinando, con i due elettrodi di platino in essa immersi e con un eccellente ponte di Kohlrausch, le variazioni della sua conduttività; e chiudendo la chiavetta di B (dando termine all'esperienza) almeno 350 ore dopo che non mi fu più possibile di riconoscerne alcuna.

6. Ho scelto anzitutto degli elettroliti binari tali da non dar luogo a complessi nè ionici nè molecolari, e determinai i loro gradi di dissociazione col metodo elettrolitico operando sulle stesse soluzioni, e nelle condizioni di temperatura sperimentate.

Misurai quindi con il dilatometro il coefficiente di dilatazione delle soluzioni B fra le temperature T e  $\Theta$ , e, trattandosi di soluzioni neutre di cloruri alcalini, determinai tutte le concentrazioni titolando il cloro con il metodo volumetrico di Fr. Mohr, usando naturalmente tutte le necessarie precauzioni.

I sali provengono dalla Casa Kahlbaum e furono ricristallizzati; le temperature furono misurate con termometri campionati.

ESPERIENZA 1<sup>a</sup>.

Soluzione di cloruro di sodio in acqua, contenente 0,7598 mole-litro a 21°.

Durata dell'esperienza 480 ore.

$\theta = 273 + 64,5$	$T = 273 + 21,0$
$V_1 = 258$ cmc.	$V_2 = 2325$ cmc.
$\gamma_1 = 0,6980$ mole-litro	$\gamma_2 = 0,7660$ mole-litro
$\alpha_1 = 0,670$	$\alpha_2 = 0,703$
$a = 0,000421$	

$$\frac{1 + \alpha_2}{1 + \alpha_1} = 1,020 ; \gamma \text{ (calcolato)} = 0,7593 \text{ mole-litro } ^{(1)}$$

$$\frac{\theta}{T} = 1,148$$

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{1 + \alpha_2}{1 + \alpha_1} \{1 + a(\theta - T)\} = 1,139$$

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \{1 + a(\theta - T)\} = 1,117$$

ESPERIENZA 2<sup>a</sup>.

Soluzione di cloruro di potassio in acqua, contenente 0,8098 mole-litro a 31°.

Durata dell'esperienza 540 ore.

$\theta = 273 + 70,1$	$T = 273 + 31,0$
$V_1 = 132$ cmc.	$V_2 = 5250$ cmc.
$\gamma_1 = 0,7461$ mole-litro	$\gamma_2 = 0,8110$ mole-litro
$\alpha_1 = 0,693$	$\alpha_2 = 0,719$
$a = 0,000510$	

$$\frac{1 + \alpha_2}{1 + \alpha_1} = 1,015 \quad \gamma \text{ (calcolato)} = 0,8094$$

$$\frac{\theta}{T} = 1,128$$

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{1 + \alpha_2}{1 + \alpha_1} \{1 + a(\theta - T)\} = 1,126$$

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \{1 + a(\theta - T)\} = 1,109$$

ESPERIENZA 3<sup>a</sup>.

Soluzione di cloruro di potassio in acqua, contenente 1,928 mole-litro a 30°,5.

Durata della esperienza 444 ore.

$\theta = 273 + 73,0$	$T = 273 + 30,5$
$V_1 = 130$ cmc. (circa)	$V_2 = 5250$ cmc.
$\gamma_1 = 1,760$ mole-litro	$\gamma_2 = 1,930$ mole-litro
$\alpha_1 = 0,625$	$\alpha_2 = 0,642$
$a = 0,000566$	

$$\frac{\theta}{T} = 1,140$$

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{1 + \alpha_2}{1 + \alpha_1} \{1 + a(\theta - T)\} = 1,136$$

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \{1 + a(\theta - T)\} = 1,124$$

(<sup>1</sup>) La differenza dal valore sperimentale è specialmente imputabile alla cattiva misura di  $V_1$  e di  $V_2$ .

Da questi risultati appare come è ben verificata la equazione (2); e quindi quanto valida è questa nuova conferma della teoria di Van't Hoff (1).

È pur notevole che negli elettroliti che ho sperimentato, la solubilità del sale cresce (specialmente nel cloruro di potassio) col crescere della temperatura; e tuttavia il trasporto della sostanza disciolta avviene dalla soluzione calda alla fredda.

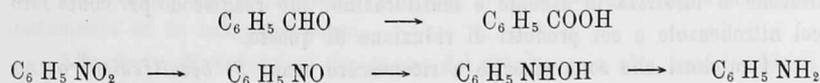
Ora ho in corso altre esperienze per esaminare dei casi in cui dovrebbe esser valida la equazione (5), e ho già preparato il materiale per cimentare con il presente metodo delle soluzioni di non elettroliti, e specialmente quelle di glucosio, di mannite e di salicina che tanto buoni risultati diedero nelle misure di pressione osmotica con le membrane semipermeabili (2).

Infine credo interessante di applicare questo metodo di ricerca pur ai casi in cui avvengono fenomeni di associazioni e di dissociazioni assai complicati, e mi propongo sopra tutto di studiare l'azione del solvente, e in special modo quella della sua eventuale polimerizzazione.

**Chimica.** — *Azione del nitrobenzolo sugli aldeidofenilidrazoni alla luce* (3). Nota di R. CIUSA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I brillanti risultati avuti da Ciamician e Silber nello studio dell'azione della luce sopra un miscuglio di aldeidi aromatiche e nitrobenzolo (4), mi fecero pensare a ripetere la stessa reazione sostituendo all'aldeide alcuni suoi derivati azotati: fenilidrazoni, ossime, basi di Schiff corrispondenti, ed azine. In questa Nota comunico i risultati ottenuti esponendo alla luce un miscuglio di benzalfenilidrazone e nitrobenzolo.

Nella reazione fra aldeide benzoica e nitrobenzolo sotto l'azione della luce si ha che l'aldeide si ossida ad acido benzoico, mentre il nitrobenzolo si riduce successivamente a nitrosobenzolo, fenilidrossilamina ed anilina.



(1) Osservando i risultati non può sfuggire che le differenze fra i valori numerici del 1° e del 2° membro dell'equazione (2) sono sempre di segno positivo. La causa dipende certamente dal non aver mai raggiunto il regime permanente, poichè non è probabile che in tutte le esperienze il segno dell'errore occasionale sia stato sempre lo stesso. Fu in causa di gravi dubbi di questa natura, e di incertezze nel valore del grado di dissociazione, che ho scartato tre esperienze eseguite prima delle qui riportate; ma pur esse verificavano meglio la (2), che la (5).

(2) Naccari, Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, 5, 6, 1° sem. 1897.

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Bologna.

(4) Ciamician e Silber, Gazz. Chim. Ital., 36, 2°, 172 (1906).