

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

L'analisi mostrò che il sale bianco era un composto basico contenente nitrato e nitrito in proporzioni variabili, a seconda della preparazione. I cristalli giallo-arancio sembravano costituiti di un composto puro, non si riuscì però ad eliminare completamente la sostanza bianca. Si analizzarono due sali ottenuti separatamente:

I	gr. 0,7118	diedero	gr. 0,6384	PbO	83,25 %	Pb	89,69 %	PbO
	" 0,5420	"	" 0,0668	NO ₂	12,33	NO ₂	10,18 %	.N ₂ O ₃ Pb:NO ₂ = 1:0,666 =
	" 0,9733	"	" 0,8730	PbO	83,25 %	Pb	99,87	= 3:1,998

II	gr. 0,8686	diedero	gr. 0,1089	NO ₂	12,65 %	NO ₂	10,45 %	NO ₃ Pb:NO ₂ = 3:2,04
	" 0,6107	"	" 0,5470	PbO	83,14 %	Pb	89,57 %	PbO
							100,02	

Calcolato per 3PbO.N₂O₃ 83,34 % Pb 12,36 % NO₂

Il sale I si separò dalla soluzione di 25 gr. di Pb(NO₃)₂ in 1500 cm³ di H₂O bollita per 5 ore con 31 gr. di Pb. Il sale II si ottenne pure in modo analogo, ma usando una quantità un po' più forte di piombo. Pare dunque che in queste condizioni si formi il composto definito 3PbO.N₂O₃ preparato già da Bromeis in aghi sottili rosso mattone o verdi, forse identico al sale cui Lorenz attribuì la formola 11PbN₂O₄.Pb(OH)₂.20PbO, e poscia preparato anche dal Peters nella forma verde. L'aspetto però poco omogeneo della sostanza da me analizzata non permette di concludere con certezza si trattasse di un composto definito.

Chimica. — *Contributi allo studio dei fenomeni di salificazione dal punto di vista chimico-fisico* (1). Nota di G. BRUNI e A. AITA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Mi propongo di esporre in una serie di Note i risultati di ricerche sperimentali abbastanza estese che ho intraprese da circa un anno insieme col dott. C. Sandonnini e con i laureandi in chimica A. Aita e G. Nadalini. Nelle prime Note verrò esponendo puramente i metodi seguiti ed i dati sperimentali, riservandomi di discutere in una Nota riassuntiva l'interpretazione da darsi ai risultati ottenuti e le conseguenze di natura generale che se ne possono trarre.

In una prima serie di lavori si determinò la variazione della conduttività elettrica di numerosi acidi durante la neutralizzazione con idrato sodico o potassico. Questo metodo fu già usato da vari autori e principalmente da D. Berthelot (2), da Miolati e Mascetti (3), e da Küster e Grütters (4).

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

(2) Ann. de chimie et phys. (6), 24, 19 (1891).

(3) Gazz. chim. ital. 31, 1, 93 (1901).

(4) Zeitschr. f. anorg. Chemie, 35, 454 (1903); 42, 225 (1904).

Soprattutto Miolati riconobbe ed espose chiaramente l'importanza che tale metodo può avere per lo studio della natura dei vari acidi e principalmente per determinare la loro basicità; e nel lavoro su citato ed in alcuni altri lo applicò con fortuna alla risoluzione di alcuni casi speciali.

Küster e Grütters invece pensarono di applicare questo metodo alla determinazione del punto di neutralizzazione di vari acidi. Nel modo di procedere di questi diversi autori si nota però una differenza sostanziale su cui importa d'insistere. Infatti, Küster e Grütters, come già Berthelot, si limitano a misurare la conduttività della soluzione acida dopo l'aggiunta di un certo volume di una corrispondente soluzione basica; è chiaro che così facendo si viene man mano diluendo la soluzione, e che la concentrazione raggiunge un minimo appunto alla neutralizzazione completa, per tornare ad aumentare appena si aggiunga un eccesso di base. Per lo scopo speciale che K. e G. si proponevano, questa circostanza è vantaggiosa; quando invece si voglia studiare l'andamento della conduttività durante la salificazione, è più opportuno operare su soluzioni veramente corrispondenti, e che cioè contengano nello stesso volume quantità uguali di molecole di acido, libere o salificate. A tale scopo Miolati, dopo aver preso ogni volta un ugual volume di soluzione acida ed averla neutralizzata parzialmente o totalmente, portava sempre il liquido ad un volume uguale.

Si vengono così a determinare le conduttività di soluzioni contenenti miscele di acidi e dei loro sali alcalini in tutti i rapporti, ma contenenti tutte un ugual numero di molecole. Anche qui però il numero di molecole aumenta appena si aggiunga un eccesso di base. Diciamo subito che noi abbiamo seguito sempre questo ultimo procedimento.

In tutte le ricerche degli autori precedenti fu eseguita una sola serie di determinazioni per ogni acido ad una sola concentrazione; in generale tutte le misure erano compiute su soluzioni diluite. Veniva così ad esser trascurata completamente la influenza della concentrazione che a priori si può prevedere non esser indifferente; è noto infatti che molti acidi di media energia presentano a forte concentrazione un potere conduttore *minore* dei sali alcalini corrispondenti, mentre in soluzione molto diluita hanno una conduttività *maggiore*. Anche l'influenza della energia dell'acido sull'andamento delle singole curve era bensì stata studiata da Miolati, ma non in modo così esauriente come a noi sembrava utile.

Per queste ragioni e per altre che saranno ampiamente esposte nella discussione teorica, abbiamo riputato necessario di studiare l'andamento della conduttività durante la neutralizzazione per numerosi acidi rappresentanti tutti i diversi gradi di energia e tutti i diversi tipi di basicità, e per ognuno di questi eseguire misure a tutte le possibili diluizioni.

Il lavoro del sig. Aita riguarda gli acidi organici monobasici, mentre al dott. Sandonnini furono affidati gli acidi bibasici e tribasici.

Quanto ai metodi sperimentali seguiti, essi furono i soliti; si adoperò un eccellente ponte a rullo (Walzenbrücke) del tipo Kohlrausch modificato: così questo come gli altri strumenti ed accessori impiegati erano stati forniti da Fritz Köhler di Lipsia. La temperatura veniva mantenuta rigorosamente costante a 25° mediante un grande termostato di Ostwald.

Di ogni acido si faceva una soluzione due volte o cinque volte normale; di questa si prendeva ogni volta un certo numero di centimetri cubici, ai quali si aggiungeva il volume di una soluzione di idrato potassico corrispondente al grado di neutralizzazione che si voleva sperimentare e si portava quindi mediante diluizione al volume occorrente; per alcuni acidi come per l'acido ossalico si fecero serie parallele di misure a scopo di controllo, usando oltre questo procedimento, quello di impiegare miscele in proporzioni opportune di soluzioni di acido e del sale corrispondente, preparate partendo dai sali solidi cristallizzati. Si ebbero sempre risultati completamente coincidenti.

Per ogni acido furono eseguite *undici* serie di misure, e cioè a tutte le diluizioni corrispondenti a

$$V = 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512, 1024.$$

Per ogni misura venivano fatte tre letture indipendenti, riferendosi a resistenze differenti nella cassetta di confronto.

G. BRUNI.

I. — ACIDI ORGANICI MONOBASICI.

Per avere una serie di acidi monobasici che rappresentassero i diversi gradi di energia, si dovette ricorrere alla chimica organica e si scelsero i seguenti acidi di cui si riportano le costanti di dissociazione K:

Acido acetico	K = 0,00180
" formico	" 0,214
" monocloroacetico	" 0,155
" cianacetico	" 0,37
" dicloroacetico	" 5,1
" tricloroacetico	K superiore a 15.

In questa prima Nota si danno i risultati ottenuti coi primi tre di questi acidi.

Di ognuno di essi si danno due tabelle, la prima contenente i valori delle conduttività specifiche, la seconda quelli delle conduttività molecolari; su questo punto occorrerà soffermarsi brevemente. Gli autori precedenti indicavano sempre le sole conduttività specifiche, ciò che operando ad una sola

concentrazione era perfettamente sufficiente. Siccome noi ci proponiamo soprattutto di confrontare gli andamenti alle diverse concentrazioni, era necessario di ricorrere a valori paragonabili; noi adoperiamo quindi le conduttività molecolari, indicando con ciò le conduttività di quel volume che contiene una grammi-molecola dell'acido, libero o salificato, in cui cioè la somma delle grammi-molecole di acido e di sale è = 1. Naturalmente i valori per le soluzioni contenenti un eccesso di base si trovano solamente nelle tabelle delle conduttività specifiche. I valori delle conduttività molecolari sono espressi dai diagrammi in cui sulle ascisse sono portate le proporzioni fra acido e base e sulle ordinate le conduttività in unità Ohm reciproche.

Per gli acidi e per alcuni sali neutri sono riportati fra parentesi i valori precedentemente trovati da Ostwald, che come si vede concordano sempre bene coi nostri.

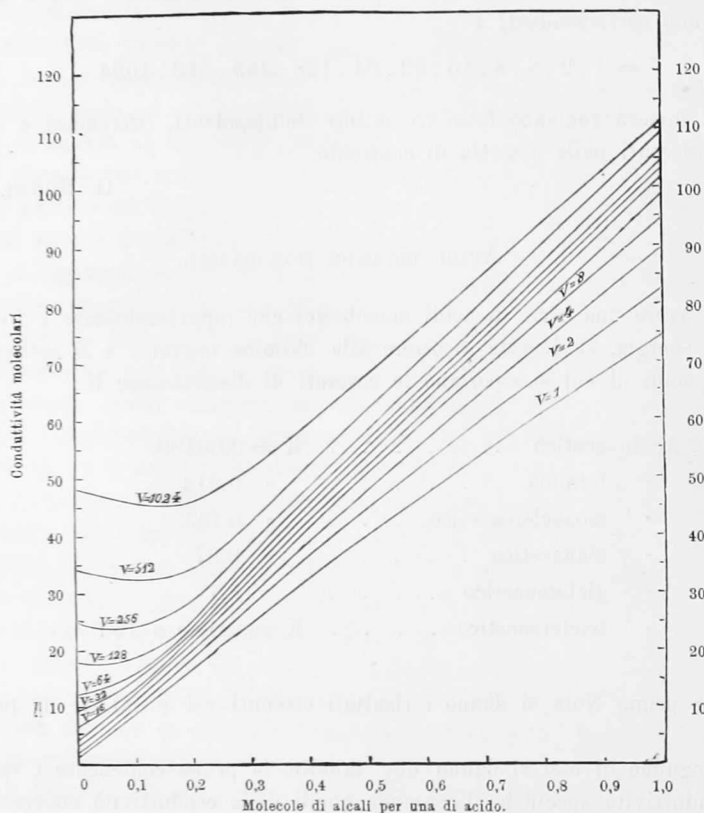


FIG. 1. — Acido acetico + KOH.

TABELLA I.

Acido acetico + KOH

Conduttività specifiche. Temperatura: 25°.

molecole di alcali per una d'acido	V = 1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
0,0	1,48	1,13	0,82	0,58	0,41	0,29	0,19	0,14	0,098	0,067	0,047
0,1	8,90	4,98	2,64	1,40	0,75	0,41	0,24	0,15	0,095	0,064	0,044
0,2	16,8	9,16	5,06	2,62	1,37	0,70	0,36	0,19	0,112	0,067	0,045
0,4	32,5	18,4	9,81	5,01	2,62	1,33	0,69	0,33	0,172	0,101	0,058
0,6	47,6	26,8	14,5	7,52	3,83	1,93	0,99	0,56	0,26	0,14	0,073
0,8	60,2	34,2	18,3	9,71	4,99	2,56	1,30	0,66	0,34	0,18	0,093
1,0	74,7	41,3	22,4	11,8	6,18	3,18	1,62	0,82	0,41	0,21	0,109
1,2	93,5	53,7	29,3	15,2	7,87	4,06	2,08	1,06	0,54	0,27	0,14

Conduttività molecolari. Temperatura: 25°.

0,0	1,48	2,26	3,28	4,64 (4,63)	6,50 (6,50)	9,28 (9,20)	12,2 (12,9)	17,9 (18,1)	25,1 (25,4)	34,3 (34,3)	48,1 (49,0)
0,1	8,90	9,96	10,5	11,2	12,1	13,3	15,6	19,0	24,5	32,9	45,8
0,2	16,8	18,3	20,2	20,9	21,9	22,5	23,5	25,0	28,8	34,4	46,0
0,4	32,5	36,8	39,2	40,1	41,9	42,7	44,4	45,7	48,7	51,3	59,5
0,6	47,6	53,6	58,0	60,2	61,3	62,1	63,3	66,5	67,8	71,7	75,2
0,8	60,2	68,3	73,4	77,6	79,8	82,0	83,2	84,4	87,0	92,1	95,2
1,0	74,7	82,7	89,7	94,7	98,9	102,0 (98,8)	103,9 (101,4)	104,8 (104,3)	106,7 (106,6)	109,5 (109,5)	111,6 (111,7)

TABELLA II.

Acido formico + KOH

Conduttività specifiche. Temperatura: 25°.

molecole di alcali per una d'acido	V = 1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
0,0	5,8	3,95	2,75	1,95	1,46	0,95	0,643	0,46	0,312	0,216	0,137
0,05	7,3	4,44	2,82	1,86	1,20	0,89	0,635	0,43	0,302	0,205	0,133
0,1	11,7	6,52	3,67	2,16	1,32	0,86	0,606	0,41	0,288	0,191	0,127
0,15	16,5	8,99	4,87	2,90	1,53	0,90	0,601	0,40	0,280	0,182	0,123
0,2	20,2	11,2	6,00	3,27	1,72	0,96	0,644	0,41	0,268	0,173	0,116
0,3	29,0	16,0	8,45	4,47	2,34	1,25	0,776	0,45	0,276	0,167	0,106
0,4	38,8	21,4	11,0	5,74	3,02	1,60	0,90	0,51	0,281	0,169	0,100
0,5	45,9	25,3	13,4	7,12	3,74	1,95	1,03	0,57	0,31	0,177	0,102
0,6	55,1	29,8	16,1	8,30	4,24	2,33	1,21	0,64	0,35	0,186	0,106
0,8	71,5	39,8	20,8	10,9	5,64	2,97	1,54	0,79	0,40	0,211	0,114
1,0	88,5	47,8	25,6	13,2	6,93	3,63	1,85	0,95	0,48	0,245	0,124
1,2	119,1	62,4	33,8	17,5	8,91	4,62	2,39	1,23	0,63	0,343	0,177

Conduttività molecolari. Temperatura: 25°.

0,0	5,8	8,0	11,3	16,4 (16,2)	23,1 (22,6)	31,8 (31,2)	43,8 (43,2)	59,7 (59,2)	81,5 (80,6)	110,0 (108,8)	141,5 (143,6)
0,05	7,3	8,8	11,4	14,9	19,3	28,6	40,7	55,4	77,4	105,3	136,6
0,1	11,7	12,0	14,7	17,3	21,2	27,5	38,8	52,3	73,3	98,0	132,0
0,15	16,5	17,9	19,5	21,5	24,5	29,5	39,4	50,9	71,7	92,3	126,7
0,2	20,2	22,4	24,1	26,2	29,5	31,7	41,2	52,5	67,6	88,7	121,2
0,3	29,0	32,0	33,8	35,8	37,5	40,2	49,5	57,6	69,8	85,5	108,3
0,4	38,8	42,9	44,1	45,9	48,3	51,2	57,6	65,3	73,0	86,5	102,0
0,5	45,9	50,3	53,6	57,0	59,8	62,4	66,1	72,4	80,5	90,7	104,6
0,6	55,1	59,6	64,5	66,0	68,6	74,4	77,2	80,6	88,4	95,6	108,9
0,8	71,5	79,6	83,4	87,6	90,4	95,5	98,8	101,6	103,8	108,2	117,2
1,0	88,5	95,6	102,4	106,0	111,1	116,5 (112,8)	118,9 (115,8)	121,8 (119,9)	124,6 (122,3)	125,8 (124,8)	126,8 (127,6)

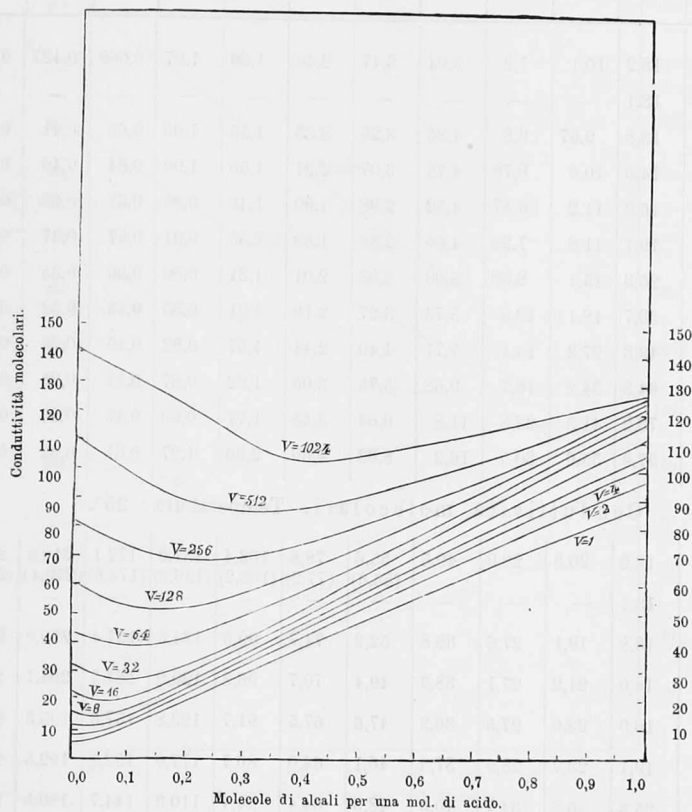


FIG. 2. — Acido formico + KOH.

TABELLA III.
Acido monocloroacetico + KOH
 Conduttività specifiche. Temperatura: 25°.

molecole di alcali per una d'acido	V = 1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
0,0	13,2	10,1	7,2	5,04	3,47	2,46	1,60	1,07	0,669	0,427	0,257
0,025	13,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,05	13,8	9,57	6,8	4,85	3,25	2,33	1,55	1,05	0,65	0,41	0,250
0,1	14,0	10,6	6,78	4,75	3,07	2,21	1,50	1,00	0,64	0,40	0,241
0,15	16,9	11,2	6,87	4,52	2,98	1,99	1,43	0,96	0,61	0,38	0,233
0,2	19,1	11,8	7,28	4,66	2,88	1,88	1,35	0,91	0,57	0,37	0,220
0,3	25,3	15,1	8,68	5,06	3,03	2,01	1,31	0,86	0,56	0,35	0,212
0,4	33,7	18,1	10,3	5,73	3,27	2,10	1,31	0,83	0,53	0,32	0,201
0,6	49,3	27,3	15,1	7,71	4,40	2,44	1,37	0,82	0,45	0,28	0,173
0,8	64,3	34,2	18,7	9,68	5,75	3,05	1,62	0,87	0,44	0,25	0,142
1,0	73,2	41,3	22,8	11,8	6,64	3,45	1,77	0,90	0,46	0,23	0,120
1,2	97,9	55,6	30,5	16,2	8,63	4,60	2,36	1,27	0,61	0,32	0,170

Conduttività molecolari. Temperatura: 25°.

0,0	13,2	20,3	28,9	40,5	55,6 (56,6)	78,8 (77,2)	103,4 (103,2)	137,2 (136,2)	172,1 (174,8)	218,9 (219,4)	263,4 (265,7)
0,025	13,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,05	13,8	19,1	27,6	38,8	52,2	74,7	99,6	134,5	167,4	210,0	256,4
0,1	14,0	21,2	27,1	38,0	49,4	70,7	96,3	129,0	164,5	204,1	246,9
0,15	16,9	22,6	27,5	36,3	47,6	67,5	91,7	123,8	157,6	195,3	238,3
0,2	19,1	23,7	28,9	37,3	46,1	64,6	86,7	117,0	152,8	192,5	233,3
0,3	25,3	30,2	34,7	40,5	48,5	64,4	84,4	110,3	144,7	180,5	218,2
0,4	33,7	37,0	41,3	45,8	52,7	67,2	84,3	105,5	134,6	168,1	205,9
0,6	49,3	54,6	58,4	61,7	70,4	78,0	88,1	106,2	126,1	147,7	177,7
0,8	64,3	68,4	75,0	78,3	92,0	97,8	104,1	112,4	121,2	128,0	145,1
1,0	73,2	82,6	91,3	94,5	106,3	110,4	113,6	115,4	117,7	118,5	122,8

Nel periodo di tempo intercorso fra la presentazione di questa Nota (2 Agosto) e la sua pubblicazione è comparso nella Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd., 63, Heft 6 (21 Agosto) un lavoro di A. Thiel e H. Roemer contenenti interessanti ricerche sullo stesso argomento qui trattato. Essi hanno fra altro trovato alcuni esempi dei minimi di conduttività che si riscontrano in molte delle nostre curve. Delle loro conclusioni mi occuperò nella annunciata nota teorica.

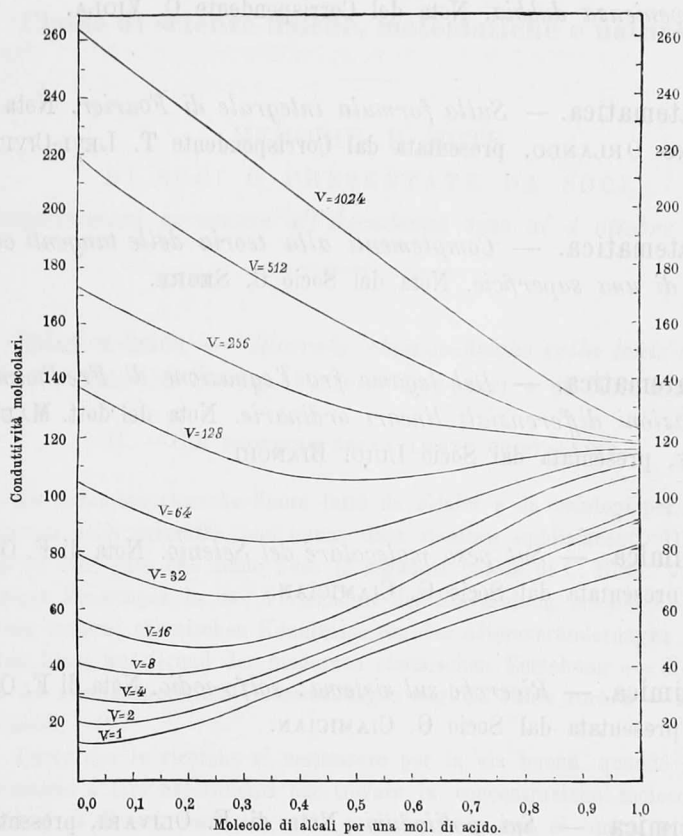


FIG. 3. — Acido monocloroacetico + KOH.