

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

dunque dire che nella disposizione 2<sup>a</sup> si hanno indifferentemente bolle alla strozzatura ed agli orifici, in quelle della 1<sup>a</sup> (una caduta per ogni  $\frac{1}{2}$  periodo) le bolle si formano alla strozzatura ed in quelle della 3<sup>a</sup> (3 cadute) agli orifici. Il fenomeno va ristudiato.

#### CONCLUSIONI.

Da quanto ho esposto, possono trarsi le seguenti conclusioni:

1. L'impiego nel tubo di Braun di un campo magnetico parallelo al flusso catodico rende molto più ristretta e luminosa la macchia facendola meglio adatta a fotografar le curve da essa descritte.

2. L'apparecchio di Wehnelt funziona bene anche colla corrente alternata e, contrariamente alla opinione del D'Arsonval dai più ammessa, in modo uguale, nei due mezzi periodi, purchè si dispongano opportunamente le cose.

3. Quando avvengono più variazioni della corrente per ogni  $\frac{1}{2}$  periodo, esse non sono distribuite uniformemente nel periodo stesso, ma tanto più raccolte verso la cresta della sinusoide quanto più bassa è l'intensità massima.

4. Il funzionamento provoca, come colle correnti continue, una sovrالعlevazione del potenziale agli estremi dell'apparecchio.

5. Anche con corrente alternata, come s'era trovato con la continua, la corrente traverso il W. mai s'interrompe completamente per azione di questo. Quindi non propriamente l'apparecchio vien chiamato *interruttore*.

6. Con apparecchio di tipo Simon simmetrico, avendosi qualche dissimmetria nel foro, si producono delle correnti di liquido indicanti modi differenti di produzione delle bolle aeriformi, a seconda delle circostanze.

**Chimica-fisica.** — *Nuove ricerche crioscopiche sopra soluzioni di gas in liquidi* (1). Nota di PIETRO FALCIOLA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota precedente dal titolo: *Ricerche crioscopiche sopra soluzioni di gas in liquidi* (2) insieme col prof. Garelli ho studiato come varia il punto di congelamento di alcuni fra i solventi più usati in crioscopia quando in essi si facciano passare i gas: *anidride carbonica, acido solfidrico, acetilene e protossido di azoto*

Risultò da quelle esperienze che i gas sopraddetti, gorgogliando attraverso il solvente contenuto nella provetta crioscopica, ne abbassano il punto di congelamento e si ottengono degli abbassamenti  $\Delta$  che corrispondono a

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica tecnologica della R. Scuola Superiore politecnica di Napoli.

(2) Rend. Acc. Lincei, XIII, 110, 1904. Gazz. chim. ital., 1904, pag. 1, II.

varie concentrazioni  $c$  di gas sciolto nel liquido; si possono inoltre ottenere degli abbassamenti  $\Delta$  *massimi* che corrispondono alla massima concentrazione  $c$  di gas sciolto nel solvente alla temperatura di congelamento di quest'ultimo. Ottenuto quindi il  $\Delta$  *massimo*, si può, in seguito, mediante la nota equazione:

$$c = \frac{m\Delta}{k}$$

calcolare la solubilità di un gas in un liquido a temperatura prossima a quella di congelamento del liquido stesso.

Venne così dimostrato che era possibile per via crioscopica determinare in modo abbastanza semplice l'assorbimento di gas in liquidi congelabili. Infatti la concentrazione  $c$  calcolata colla formula dianzi scritta, riesce ad un accordo soddisfacente colla concentrazione trovata con i comuni metodi, pur mancando i dati per fare tutte le correzioni che sarebbero necessarie ad un confronto rigoroso.

Ho creduto utile di estendere queste ricerche ad altri gas e ad altri solventi organici ed ho pertanto presi in esame l'*ossido di carbonio*, l'*azoto*, l'*idrogeno*, l'*ossigeno*, il *metano* e di nuovo il *protossido di azoto*. La solubilità di questi gas nei solventi *acqua* ed *alcool* è conosciuta per molte esperienze accurate e fu studiata anche da Just <sup>(1)</sup> per altri liquidi organici di cui alcuni vennero ora impiegati anche da me.

#### ESPERIENZE CON OSSIDO DI CARBONIO.

Il metodo operatorio di queste esperienze crioscopiche è il medesimo che viene descritto nelle citate ricerche di Garelli e Falciola. Il gas depurato ed essiccato si fa passare attraverso il solvente contenuto nella provetta crioscopica (del quale è stato preso prima il punto di congelamento) fino a tanto che il termometro segna delle temperature di congelamento concordanti. I risultati delle esperienze riassunte nella tabella I riuscirono in gran parte inattesi; difatti, solo nel caso dei solventi *acqua* ed *acido formico* si sono verificati degli abbassamenti del punto di congelamento; per tutti gli altri solventi questo venne invece innalzato.

(<sup>1</sup>) Zeit. f. phys. Chem., 1901, XXXVII, 361.

TABELLA I.

SOLVENTE	Costante $k$	Temperatura di congelamento	Abbassamento $\Delta_a$	Innalzamento $\Delta_i$
Acqua . . . . .	18,6	0,0	0,015	
Acido formico . . . . .	28	+ 7,5	0,060	
Acido acetico . . . . .	39	+ 16,7	—	0,020
Benzolo . . . . .	51	+ 5,5	—	0,090
Nitrobenzolo . . . . .	73	+ 5,28	—	0,425
Acido fenico . . . . .	76	+ 38	—	0,100
Acetofenone . . . . .	56	+ 19,5	—	0,855
p-xilene . . . . .	43	+ 14,0	—	0,040
Bromuro d'etilene . . . . .	118	+ 7,9	—	0,150
Bromoformio . . . . .	144	+ 7,8	—	1,540
p-biclorobenzolo . . . . .	74	+ 52,7	—	0,070

Il gas ossido di carbonio fu preparato decomponendo a debole calore l'acido ossalico in presenza di acido solforico e fu purificato mediante passaggi attraverso a soluzioni concentrate di potassa caustica; fu essiccato facendolo passare attraverso a cloruro di calcio e ad acido solforico concentrato.

Nel caso del bromoformio l'innalzamento sale a 1°,540 e può anche divenire maggiore se si fa prolungatamente gorgogliare il gas nel solvente. Nella tabella I e nelle susseguenti sono indicati con  $\Delta_a$  gli abbassamenti del punto di congelamento e con  $\Delta_i$  gli innalzamenti.

ESPERIENZE CON AZOTO, IDROGENO, OSSIGENO.

Esperienze analoghe a quelle sopra riportate per il gas CO, eseguiti anche per i gas  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ; i risultati sono riassunti nella tabella II. I numeri segnati coll'asterisco nelle tabelle II, III e IV indicano degli innalzamenti che non sono i massimi e che probabilmente possono divenire maggiori con ripetuti e prolungati passaggi di gas attraverso il solvente.

TABELLA II.

SOLVENTE	GAS		
	Azoto	Idrogeno	Ossigeno
Acqua . . . . .	$\Delta_a$ insensibile	$\Delta_a$ insensibile	$\Delta_a$ insensibile
Acido formico . . . . .	$\Delta_a$ 0°,495	$\Delta_a$ 0°,090	$\Delta_a$ 0°,180
Acido acetico . . . . .	$\Delta_a$ 0,125	$\Delta_a$ 0,080	$\Delta_a$ 0,200
Benzolo . . . . .	$\Delta_i$ 0,095*	$\Delta_i$ 0,220*	$\Delta_i$ 0,120*
Nitrobenzolo . . . . .	—	$\Delta_i$ 0,300	$\Delta_i$ 0,320*
Fenolo . . . . .	—	$\Delta_i$ 0,230*	—
Bromoformio . . . . .	$\Delta_i$ 1,110*	$\Delta_i$ 1,105*	$\Delta_i$ 0,570*

Questi gas furono preparati coi metodi consueti di laboratorio e convenientemente purificati ed essiccati.

ESPERIENZE CON METANO E PROTOSSIDO D'AZOTO.

Infine esegui altre ed analoghe esperienze con metano e con protossido di azoto; i risultati sono riassunti nella tabella III.

TABELLA III.

SOLVENTE	GAS	
	Metano	Protossido d'azoto *
Acqua . . . . .	$\Delta_a$ insensibile	$\Delta_a$ 0°,105
Acido formico. . . . .	$\Delta_a$ 0°,400	—
Acido acetico . . . . .	$\Delta_a$ 0,080	$\Delta_a$ 0,790
Benzolo . . . . .	$\Delta_a$ 0,130	$\Delta_a$ 0,725
Nitrobenzolo . . . . .	$\Delta_i$ 0,265	$\Delta_a$ 0,470
Fenolo . . . . .	$\Delta_i$ 0,420	—
Acetofenone . . . . .	—	$\Delta_a$ 0,255
Bromoformio . . . . .	$\Delta_i$ 0,365*	$\Delta_a$ 0,160

Il metano fu preparato decomponendo ad elevata temperatura acetato di sodio in presenza di calce sodata. Fu fatto passare attraverso a soluzione di soda caustica ed essiccato col cloruro di calcio e l'acido solforico.

Il protossido di azoto fu preparato come nelle esperienze citate di Garella e Falciola.

Il protossido di azoto nel bromoformio dà luogo ad un abbassamento di  $\Delta_a = 0°,160$ ; però insistendo nel passaggio del gas attraverso il solvente, si nota in seguito un innalzamento  $\Delta_i = 0°,125$  che non è probabilmente il  $\Delta_i$  massimo.

\* \* \*

Il fenomeno dell'innalzamento del punto di congelamento si manifesta dunque in modo certo per i gas CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>; non si verifica per i gas CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O; ha luogo in parte anche pel metano come risulterà evidente dalla tabella riassuntiva IV.

TABELLA IV.

Specchio riassuntivo sul comportamento crioscopico dei vari gas.

SOLVENTE	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S
Acqua . . . . .	$A_a$ insensibile	$A_a$ insensibile	$A_a$ insensibile	$A_a$ 0,015	$A_a$ insensibile	$A_a$ 0,080	$A_a$ 0,165	$A_a$ 0,105	$A_a$ 0,395
Acido formico . . .	$A_a$ 0,090	$A_a$ 0,180	$A_a$ 0,495	$A_a$ 0,060	$A_a$ 0,400	$A_a$ 0,402	$A_a$ 0,530	—	quasi nullo
Acido acetico. . .	$A_a$ 0,080	$A_a$ 0,200	$A_a$ 0,125	$A_i$ 0,020	$A_a$ 0,080	$A_a$ 1,048	$A_a$ 0,930	$A_a$ 0,790	si decompone
Benzolo. . . . .	$A_i$ 0,220*	$A_i$ 0,120*	$A_i$ 0,095*	$A_i$ 0,090	$A_a$ 0,130	$A_a$ 1,440	$A_a$ 0,770	$A_a$ 0,725	quasi nullo
Nitrobenzolo . . .	$A_i$ 0,300*	$A_i$ 0,320*	—	$A_i$ 0,425	$A_i$ 0,265	—	—	$A_a$ 0,470	—
Acetofenone . . .	—	—	—	$A_i$ 0,855*	—	$A_a$ 1,493	$A_a$ 0,560	$A_a$ 0,255	$A_a$ 0,500
Fenolo . . . . .	$A_i$ 0,230	—	—	$A_i$ 0,100	$A_i$ 0,420	—	—	—	—
p-xilene . . . . .	—	—	—	$A_i$ 0,040	—	—	—	—	—
Bromuro d'etilene .	—	—	—	$A_i$ 0,150*	—	—	—	—	—
Bromofornio . . .	$A_i$ 1,105	$A_i$ 0,570*	$A_i$ 1,110	$A_i$ 1,540*	$A_i$ 0,365	$A_a$ 0,581	$A_a$ 0,200	$A_a$ 0,160	quasi nullo

Dalle citate esperienze di Just risulta che il CO, l'N<sub>2</sub> e l'H<sub>2</sub> (i quali danno innalzamento  $\Delta_i$ ) differendo dal comportamento generale dei gas, sono, rispetto a certi liquidi, più solubili a 25° anzi che a 20°. Mentre la solubilità dell'ossido di carbonio in nitrobenzolo, benzolo, acido acetico e p-xilolo è rispettivamente, a 25°:

0,09366    0,1707    0,1714    0,1781

a 20° è invece:

0,09105    0,1645    0,1689    0,1744

verificandosi le diminuzioni sottoindicate dei coefficienti di solubilità:

0,00261    0,0062    0,0025    0,0037.

Anche per altri liquidi organici si verifica lo stesso e Just ha fatto notare che, nel caso in cui si adoperino come solventi il tetracloruro di carbonio e il cloroformio, *dopo che si è assorbita una maggior quantità di gas, in queste ricerche, a differenza delle altre, non viene raggiunto in seguito a frequenti agitazioni, uno stato di equilibrio ma il volume del gas diminuisce poco a poco sempre più. Fino a quando perduri questo fenomeno non fu ricercato* (<sup>1</sup>). L'autore ammette poi che lateralmente all'assorbimento del gas nel liquido sia possibile una reazione chimica lenta; rileva pure l'impossibilità di una sottrazione di cloro da parte dell'idrogeno, data la stabilità del solvente nelle condizioni di ricerca.

Nelle presenti esperienze non ho ottenuto sempre un innalzamento del punto di congelazione ad un primo passaggio del gas nel liquido; talora gli innalzamenti furono preceduti da lievi abbassamenti. Non ho potuto per ora stabilire quali siano gli abbassamenti massimi che si verificano prima che si incominci ad avere il  $\Delta_i$  e ricercare se si possa attenere un  $\Delta_i$  massimo nel caso in cui l'innalzamento del punto di congelazione ha dimostrato tendenza a crescere in seguito a prolungato passaggio di gas.

Il benzolo attraverso cui è passato l'ossido di carbonio e pel quale fu fatta la determinazione di un innalzamento  $\Delta_i$ , riprende il punto di congelazione del solvente puro dopo il riscaldamento e tende anche a riprenderlo, molto lentamente però, lasciandolo a sè, a freddo. Il bromoformio invece attraverso cui sono passati il CO e l'N<sub>2</sub>, lasciato a sè qualche giorno fuori contatto dell'aria e all'oscuro, manifesta di conservare inalterato l'innalzamento  $\Delta_i$  che si era prima verificato in conseguenza del passaggio del gas. Naturalmente si può supporre che nei casi in cui prima di ottenere i  $\Delta_i$  si ottengono dei lievi abbassamenti, avvenga, in un primo tempo, soluzione regolare del gas nel liquido; la quale però potrebbe anche sussistere in parte nel secondo tempo in cui si verifica il  $\Delta_i$ .

(<sup>1</sup>) Zeit. f. phys. Chem., 1901, 37, 359.

Risulta quindi evidente che la nota equazione  $c = \frac{m \cdot d}{k}$  è applicabile, secondo queste esperienze soltanto nei seguenti casi:

SOLVENTE	GAS SCIOLTO	$c = \frac{m \cdot d}{k}$
Acqua	Ossido di carbonio. . . . .	0,0222
Acido formico	Idrogeno . . . . .	0,0064
"	Ossigeno . . . . .	0,2057
"	Azoto . . . . .	0,495
"	Ossido di carbonio . . . . .	0,0600
"	Metano . . . . .	0,2285
Acido acetico	Idrogeno . . . . .	0,0041
"	Ossigeno . . . . .	0,164
"	Azoto . . . . .	0,1153
"	Metano . . . . .	0,0328
"	Protossido d'azoto . . . . .	0,891
Benzolo	Metano . . . . .	0,2286
Nitrobenzolo	Protossido d'azoto . . . . .	0,2926

Naturalmente il metodo crioscopico non è sufficientemente esatto per determinazioni rigorose di solubilità; infatti questa non è calcolata nel caso che sia piccolissima come è per esempio per l'ossigeno, l'idrogeno, l'azoto in acqua.

Quello che adunque rimane fin qui accertato è il fatto che molti gas, gorgogliando, attraverso il solvente, ne innalzano il punto di congelazione. In questi casi non sembra si tratti di azione chimica perchè gl'innalzamenti, in massima, tendono a scomparire col riscaldamento del solvente o col tempo. In base alla teoria generale delle soluzioni, questo fenomeno interessante condurrebbe ad ammettere che parte del gas rimanga aderente al solvente e si separi con essa allo stato solido. Forse si tratta qui di speciale assorbimento che i gas subiscono per parte dei cristalli del solvente. Si rientrerebbe quindi in questo caso nella teoria delle soluzioni solide delle quali gli *assorbimenti* (adsorptionen) sembrano essere un caso particolare.

Continuerò, addentrandomi in maggiori particolari, queste esperienze che sembrano molto interessanti per lo studio degli equilibri chimici eterogenei, estendendolo ad altri gas.