

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCLXXXIX.

1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

PUBBLICATI PER CURA DEI SEGRETARI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

Fisica. — *Sulle tensioni parziali e sulle pressioni osmotiche delle miscele di due liquidi volatili.* Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio BLASERNA.

Dalla diminuzione di tensione di vapore che subisce un liquido volatile per effetto di un corpo disciolto si deduce facilmente la pressione osmotica di questa soluzione rispetto ad un diaframma che lasci passare le molecole del solvente e non quelle del corpo disciolto.

Considerando quest'ultimo come un gaz, considerando la pressione osmotica come la pressione da esso esercitata e supponendo che si verifichi per esso la legge dello stato aeriforme, inclusa la legge di Avogadro, si può dalla suddetta diminuzione di tensione dedurre il peso molecolare del corpo disciolto.

Raoult aveva già trovato indipendentemente da ogni teoria che le soluzioni diluite contenenti per cm^3 un ugual numero di molecole del corpo disciolto hanno uguali tensioni di vapore.

Ragionamenti ed esperienze però furono fatte fin adesso ⁽¹⁾ solo nel caso di una sostanza fissa disciolta in un liquido volatile. È facile dimostrare che i ragionamenti possono esser resi validi anche nel caso delle mescolanze di due liquidi volatili e che quindi sono valide anche in questo caso le conseguenze che se ne deducono.

Considero nel modo proposto da Svante Arrhenius ⁽²⁾ un tubo contenente una miscela di due corpi A e B di cui solamente A sia volatile; il tubo sia chiuso in fondo da un diaframma permeabile per le molecole di A e non per quelle di B e peschi nel liquido A puro.

Essendo impossibile il moto perpetuo, dopo un tempo sufficiente si stabilirà l'equilibrio, ed il livello nell'interno del tubo sarà considerevolmente più alto del livello esterno. Perché l'equilibrio sussista è necessario che la tensione di vapore del liquido A sia uguale a quella della soluzione, più la pressione esercitata dalla colonna di vapore che sta fra i livelli della soluzione e del liquido A.

Questo ragionamento ben noto, che stabilisce una relazione fra la pressione esercitata sul fondo del tubo e la differenza di tensione di vapore del liquido A e della miscela, suppone che B non sia volatile; altrimenti esso distillerebbe nel liquido A e l'equilibrio sarebbe raggiunto quando la miscela fosse identica e ad uguale altezza all'interno e all'esterno del tubo.

⁽¹⁾ Leggendo gli ultimi fascicoli dei giornali, trovo, nel fascicolo di luglio del Zeitschrift für physik. Chemie una Memoria di Nernst nella quale si stabilisce, in modo diverso da quello da me seguito, una formula per le tensioni delle miscele di liquidi volatili. Le mie esperienze, eseguite in massima parte nel 1889 e 1890, furono calcolate nel modo indicato in questa Nota, nell'aprile del 1891 dal prof. Boggio Lera dell'Istituto tecnico di Sassari.

⁽²⁾ Zeitschrift für phys. Chemie, III, 115.

• Se però supponiamo che il tubo sia chiuso anche superiormente da un diaframma il quale lasci passare le molecole di vapore di A e non quelle di B, il vapore di B non potrà uscire dal tubo, il vapore di A avrà uguale tensione ai due lati del diaframma e per l'equilibrio dovrà essere la tensione di vapore di A uguale alla tensione parziale di A nel vapore emesso dalla miscela, più la pressione della colonna interposta, fra i livelli della miscela e del liquido A.

• Se quindi determiniamo la tensione parziale suddetta potremo dedurne la pressione osmotica della miscela, e nel caso che la proporzione di B rispetto ad A sia molto piccola e che sia applicabile a B la legge dello stato aeriforme, potremo dedurre il peso molecolare del corpo B.

• Osservo che possiamo immaginare il tubo contenente la soluzione chiuso in fondo e in cima da diaframmi permeabili per B e non per A, e che esso peschi nel liquido B, e quindi determinando la tensione parziale di B nel vapore emesso dalla miscela, potremo dedurne la pressione osmotica di questo rispetto al nuovo diaframma.

• Quest'ultima pressione è rigorosamente definita dalla suddetta relazione, tuttavia è prevedibile che la legge dello stato aeriforme non si verificherà se non per quello dei due componenti che trovasi molto diluito.

• Le esperienze sono state da me eseguite per soluzioni che spesso sono poco diluite; perciò nel calcolo della pressione osmotica non sono applicabili le formule approssimate che valgono per le soluzioni molto diluite, poichè s'introdurrebbero errori non lievi senza neppure giovare alla semplicità.

• Occorre anzitutto osservare che, come è noto, la concentrazione delle soluzioni varia coll'altezza e per altezze osmotiche considerevoli bisogna tener conto che la soluzione di cui si determina la pressione osmotica e che trovasi in fondo del tubo è diversa da quella che trovasi alla sommità e di cui si considera la tensione di vapore.

• Si abbia un tubo chiuso alle due basi (!) da diaframmi permeabili alle molecole di A e non a quelle di B; esso sia ripieno d'una miscela dei corpi A e B e sia immerso per intero ed in posizione verticale nel liquido A. Supponiamo raggiunto lo stato d'equilibrio e siano rispettivamente p e p' le pressioni esterne sul diaframma inferiore e su quello superiore, P e P' le pressioni interne, e Π e Π' le pressioni osmotiche, che sono uguali a $P - p$ e $P' - p'$. Sia inoltre d la densità del liquido A, D quella della miscela, ed h l'altezza del tubo. Le pressioni esterna ed interna sul diaframma inferiore saranno uguali a quelle sul diaframma superiore, più la pressione idrostatica dovuta alla colonna di liquido A all'esterno e di miscela all'interno; sarà dunque

$$p = p' + \frac{hd}{13,6}, \quad P = P' + \frac{hD}{13,6}$$

$$\Pi' = \Pi - \frac{h(D-d)}{13,6}$$

(1) Zeitschrift für phys. Chemie, VII, 36.

• Ritornando ora alla determinazione della pressione osmotica, questa per la soluzione in fondo del tubo sarà $H = \frac{hD}{13,6}$, ma per la soluzione che trovasi alla sommità e di cui nel ragionamento sopraesposto si considera la tensione di vapore sarà $H' = \frac{hd}{13,6}$. h è l'altezza che deve avere una colonna di vapore del corpo affinché la tensione che è H alla base sia H' alla sommità, essendo H' la tensione di A nel vapore emesso dalla miscela.

• La formula barometrica che è di ben poco più complicata di quella approssimata da:

$$h = \frac{13,59,0,76}{0,434,0,001293,273} \frac{T}{\delta} \log \frac{H}{H'}$$

dove δ è la densità di vapore del corpo A .

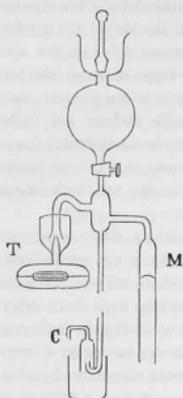
• Per determinare per le mescolanze di liquidi volatili, la pressione osmotica rispetto ad un diaframma semipermeabile (o applicare ad esse la legge di Raoult purchè il corpo che non può attraversare il diaframma sia sufficientemente diluito), occorre conoscere la tensione di vapore del corpo capace di attraversare il diaframma, quando esso è puro e quando è mescolato all'altro componente. Quest'ultima tensione si deduce facilmente quando siano note la tensione di vapore totale della miscela, la composizione del vapore da essa emesso, e la densità di vapore dei singoli componenti.

• Teoricamente le condizioni migliori per determinare la composizione del vapore emesso dalla miscela sarebbero quelle di quiete e di equilibrio tra vapore e liquido. La composizione del vapore potrebbe dedursi misurandone l'indice di rifrazione, o p. es. la densità di vapore. Per una determinazione sufficientemente esatta della prima costante sarebbe occorso un rifratometro interferenziale che non avevo a mia disposizione; riguardo alla seconda costante non credetti di poter evitare varie cause d'errore.

• Dopo vari tentativi con vari metodi più o meno complicati che ritengo possibili ma che credo inutile descrivere, adottai il metodo seguente cercando di eliminare le cause d'errore.

• Una pompa di Sprengel faceva il vuoto in un recipiente T contenente la miscela ed in un tubo M che pescava nel mercurio e che funzionava da manometro. Il vapore emesso dalla miscela e trascinato fra le gocce di mercurio veniva raccolto allo stato liquido in una campanella C all'estremità del tubo d'efflusso del mercurio. Dalla densità di questo liquido deducevo la sua composizione. Con un catetometro Perrault misuravo il dislivello del mercurio nel manometro, determinavo la pressione atmosferica e deducevo quindi la tensione di vapore della miscela.

• Venendo a maggiori particolari osserverò che per comodità e per diminuire la fragilità dell'apparecchio, il recipiente T ed il tubo M non erano saldati alla pompa ma vi si adattavano mediante due superficie coniche



smerigliate, e la chiusura era resa perfetta con mercurio.

• Per evitare che la miscela per effetto dell'evaporazione cambiasse sensibilmente di composizione nello strato superficiale, anzitutto il recipiente T era costituito da un grosso tubo orizzontale di 30 mm. di diametro e 150 di lunghezza, dimodochè la superficie libera della miscela era relativamente grande. Di più entro questo tubo si trovava un tubetto di vetro a pareti sottili, chiuso alla lampada e contenente alcune sbarrette di acciaio, magnetizzate e di peso tale che il tubetto galleggiasse in tutte le miscele. Mediante una calamita a ferro di cavallo, cui veniva impresso un moto di va e vieni al disotto del tubo T, si spingeva vivamente il tubetto galleggiante da un'estremità all'altra del tubo T, e si produceva così nel liquido una viva agitazione. Finalmente

l'aspirazione procedeva molto lentamente, dimodochè impiegavo circa due ore per raccogliere 3,5 cm³ di liquido distillato nel modo descritto, quantità occorrente per la determinazione della densità.

• Il tubo T era contenuto in una scatola di zinco di 2 litri di capacità, piena d'acqua e con agitatore e termometro, affinchè s'avesse nel tubo una temperatura determinata e sufficientemente costante.

• La campanella destinata a raccogliere il liquido condensato pescava in un bicchierino un po' profondo, con beccuccio e ripieno di mercurio. Questo si versava pel beccuccio in un bicchiere sottostante che si poteva facilmente togliere per versare il mercurio nell'imbuto della pompa. Ciò del resto occorreva due o tre volte in tutta la durata dell'aspirazione; perchè questa avvenendo lentissimamente, le gocce di mercurio erano molto distanti, e con poco mercurio veniva trascinata una grande quantità di vapore.

• La campanella superiormente non era chiusa, ma terminava invece con un tubo da termometro, aperto e ricurvo all'ingiù; nel punto ove esso era saldato alla campanella, avevo soffiato un piccolo rigonfiamento ove ponevo una pallottolina di cotone idrofilo sufficientemente compresso, che rendeva insensibile l'evaporazione del liquido già raccolto e che poscia faceva da filtro.

• La campanella essendo aperta, l'aria aspirata nella prima fase dell'esperienza poteva sfuggire liberamente; allorchè giudicavo sufficiente la quantità di liquido raccolto, adattavo all'estremità del tubo da termometro l'imbuto del dilatometro, chiudevo il vano fra tubo e imbuto con cotone o con un tappo che chiudeva un po' imperfettamente, e sollevando il bicchierino che faceva da vaschetta, facevo andare il liquido dalla campanella nell'imbuto.

Per far passare il liquido dall'imbuto nel bulbo del dilatometro non credetti opportuno di scaldare, perchè la mescolanza di liquidi volatili avrebbe potuto facilmente cambiar composizione. Mi servii invece del seguente artificio assai semplice: chiudevo l'imbuto con un buon tappo di sovero che però vi scorreva facilmente; spingendo rapidamente il tappo si comprimeva notevolmente l'aria dell'imbuto e buona parte del liquido andava nel bulbo, estraendo rapidamente il tappo si produceva una notevole rarefazione, e buona parte dell'aria usciva dal bulbo; ripetendo l'operazione, riuscivo in brevissimo tempo a riempire il bulbo finchè non rimaneva che una bolla d'aria che scacciavo scaldando colla mano.

Una causa d'errore possibile è che la composizione del vapore variò colla rapidità dell'evaporazione. Che il vapore si formi con una composizione tale da essere in equilibrio col liquido che lo ha prodotto mi pare evidente, ma questo potrebbe cambiare sensibilmente di composizione negli strati superficiali e dare un vapore diverso da quello che darebbe il liquido inalterato. Ho già esposto le precauzioni che ho preso per diminuire tale causa d'errore. Aggiungo che per assicurarmi che essa fosse sensibilmente eliminata, feci delle esperienze con uno stesso liquido rinnovato in ciascuna di esse e facendo variare il tempo occorrente per raccogliere 3,5 cm³ di liquido distillato da mezz'ora a 4 ore. La composizione del liquido risultò sensibilmente identica quando l'aspirazione del vapore durava 2 ore o 4 ore, risultò una differenza minima quando la distillazione durava un'ora; quindi credetti sufficiente la durata di un'ora e mezzo o due ore.

Un'altra causa d'errore potrebbe sospettarsi nella possibile alterazione del liquido trascinato dal mercurio per effetto del prolungato contatto con quest'ultimo, ciò che appare tanto più probabile perchè talora il liquido aspirato è un po' torbido e nerastro. Per verificare se tale alterazione si produceva, lasciai per parecchie ore a contatto col mercurio varie miscele di cui avevo precedentemente determinata la densità. Di tanto in tanto scuotevo fortemente il tutto, ed in tal modo si formò una polvere nerastra che però non era altro che mercurio molto diviso; la densità della miscela risultò diversa dalla primitiva di quantità trascurabile.

Per mettermi meglio nelle condizioni delle esperienze che volevo eseguire, misi nel tubo T liquidi puri, p. es. etere ecc., aspirai il vapore nel modo solito o lo raccolsi condensato nella campanella. La densità del liquido così ottenuto risultò spesso un po' minore di quella del liquido iniziale; probabilmente questo non era del tutto puro; di queste differenze benchè minime tenni conto, ammettendo che esse si presentassero nelle miscele in proporzione della quantità del componente relativo.

Un'altra causa d'errore sta in ciò che in principio dell'operazione parte del vapore trascinato dall'aria si perde, mentre un'altra parte alla fine rimane nel tubo d'efflusso del mercurio in colonnette liquide. La prima parte essendo più ricca del componente più volatile, l'ultima meno che non il liquido

raccolto nella campanella, si può ammettere che questi due errori si compensino; il primo potrebbe esser calcolato, il secondo no.

• Usai le solite cure nella determinazione della tensione di vapore. Nelle due ore d'aspirazione l'aria era stata in massima parte scacciata, ed il vapore che si sviluppava per ultimo certo non ne conteneva tracce sensibili, tuttavia ebbi cura di ripetere la determinazione alcune ore, talora 12 o 15 dopo; scacciando l'aria che poteva essersi sviluppata nel frattempo mediante una aspirazione che durava due o tre minuti e che non poteva alterare sensibilmente la composizione del liquido del tubo T.

• Ebbi cura che la temperatura del bagno si mantenesse costante per un tempo sufficientemente lungo; essa doveva essere un po' inferiore alla temperatura dell'ambiente, altrimenti le pareti interne della pompa si sarebbero ricoperte di liquido, di composizione diversa da quello del tubo T. Riscaldavo però l'acqua del bagno finchè la sua temperatura fosse inferiore solamente di circa 0,2 a quella dell'ambiente. La temperatura del bagno era data da un termometro Baudin diviso in $\frac{1}{10}$ o da un termometro diviso in $\frac{1}{5}$ di grado, entrambi confrontati con un termometro campione di Baudin.

• Le mescolanze da me studiate furono fatte con solfuro di carbonio, etere, cloroformio, benzina, bromuro di metile, alcool, forniti come puri dalla casa Trommsdorff. Il solfuro di carbonio fornito di recente come bisrettificato era di color giallognolo, ed evaporato lasciava un abbondante deposito; lo distillai due volte fino ad $\frac{1}{4}$ del volume primitivo. L'etere fu lasciato vari giorni sul cloruro di calcio anidro, quindi distillato e lasciato con sodio metallico finchè non si svilupparono più bolle d'idrogeno, e finalmente distillato fino ad $\frac{1}{4}$ del volume. Gli altri corpi furono solamente distillati.

• Come esempio del metodo seguito, descriverò anzitutto un'esperienza con una miscela di etere e solfuro di carbonio.

• Preparai questa miscela pesando un palloncino prima pieno d'aria, poi colla quantità conveniente di solfuro di carbonio ed aria satura di vapore del solfuro, poi con quella di etere e aria satura di vapore della miscela. Feci la correzione importante dovuta all'aria pura o satura di vapori, e tenni pur conto della perdita di peso che subiva il palloncino per il solo fatto dello sturarlo allorchè vi era già il solfuro di carbonio. Questa correzione però risultò solo di 2 mgr. circa, quindi affatto trascurabile.

• Introdussi 70 cm³ della mescolanza nel tubo T. Adattai questo alla pompa che feci agire lentamente finchè dopo circa due ore non ebbi raccolto nella campanella circa 3,5 cm³ di liquido, del quale determinai la densità. Misurai la tensione, feci rientrar l'aria nella pompa; staccai il tubo T, e toltone quel tanto di liquido occorrente per determinarne la densità col dilatometro, lo riadattai alla pompa ripetendo quindi le operazioni ora descritte. Nelle tabelle queste miscele sono indicate con iniz., evap', resid'. evap'', resid''.

• Allorchè ebbi preparato un numero sufficiente di miscele di cui conoscevo la composizione ed avevo determinato la densità che ridussi ad una

temperatura media, segnai sopra un foglio di carta millimetrata di 1 metro di lato i punti corrispondenti, prendendo come ordinata la densità, come ascissa la quantità d'uno dei componenti per cento di miscela (l'uno per cento era rappresentato da 1 cm.). Costruii la curva che passava per questi punti aiutandomi con una lunga lama di ferro che obbligavo a passare per certi punti convenientemente scelti e fissati da dischi di ottone carichi di pesi, piegando o tentendo la lama secondo i casi. Da questa curva dedussi le composizioni delle mescolanze residue, e di quelle ottenute dall'aspirazione. La necessità di determinar la densità del primo liquido residuo, obbliga a far rientrar l'aria nella pompa, ciò che è incomodo, ed introduce una perturbazione ed una causa d'errore. Usando una campanella della forma qui rappresentata si può far evaporare un volume noto di liquido e quindi noti il peso e la composizione del liquido iniziale e di quello evaporato, se ne può dedurre il peso e la composizione del liquido residuo. Si possono così fare parecchie determinazioni successive della composizione del vapore, senza far rientrar l'aria nella pompa, contentandosi solamente di determinare per verifica la densità dell'ultima miscela residua. La tensione delle varie miscele residue darebbe anche un mezzo di verifica.



• Nelle seguenti tabelle trovansi esposti i risultati di una serie di esperienze su varie soluzioni diluite in solfuro di carbonio, etere, benzina. Le prime furono eseguite a temperature poco differenti (in più o in meno) da 13°, le seconde a circa 10°, le ultime a circa 12°,5; le densità e le tensioni furono rispettivamente ridotte a queste temperature.

• Feci la riduzione delle tensioni graficamente, basandomi sul fatto che la variazione della tensione per 1° di temperatura, approssimativamente dipende solo dal valore della tensione e non dalla natura del liquido (almeno nei limiti dei liquidi e delle tensioni su cui sperimentai).

• Per ciascuna mescolanza la 1ª tabella dà le densità e le quantità del componente più diluito in 100 di miscela, per le miscele iniziali, evaporata e residua 1ª, evaporata e residua 2ª, e le tensioni di vapore per le miscele residue 1ª e 2ª.

• La 2ª tabella dà le tensioni parziali H' e H'' , le pressioni osmotiche Π' e Π'' , e le densità rispetto all'aria δ' e δ'' per il corpo indicato in principio di linea e per le miscele che danno un vapore avente la composizione della miscela evaporata 1ª e 2ª rispettivamente, ossia per le miscele aventi una composizione uguale alla media di quelle della iniziale e residua 1ª, e della residua 1ª e residua 2ª.

• Le tensioni parziali si ottengono facilmente dalla tensione totale e dalla composizione del vapore, perchè in una data quantità di questo vapore i pesi dei componenti stanno fra loro come i prodotti delle densità di vapore per le tensioni parziali rispettive.

• Per pressione osmotica p. es. dell'etere intesi la pressione osmotica della miscela rispetto ad un diaframma permeabile solo all'altro componente.

• Per densità riferita all'aria intesi il rapporto fra il peso di un componente in 1 cm³ di miscela ed il peso di 1 cm³ di aria ad ugual temperatura e ad una pressione uguale alla pressione osmotica di questo componente, supponendo che anche a tal pressione si verifichi per l'aria la legge dello stato aeriforme.

Solfuro di carbonio puro.

	iniz.	resid.	evap.
Densità a 13°	1,2738	1,2738	1,2734
Tensione . . .	—	223,8	—

Miscela di solfuro di carb. e brom. d'etile.

	H'	H''	H'''	H''''	d'	d''
Bromuro . . .	25,7	25,6	12,31	13,28	4,88	4,25
Solfuro . . .	214,7	214,0	513	514	1,43	1,43

Miscela di solfuro di carbonio ed etere a 20°.

% di etere . . .	iniz.	evap.	resid.	evap.	resid.
Densità . . .	6,55	15,38	5,95	14,45	5,53
Tens. . .	1,2129	1,172	1,2181	1,1451	1,2224
	—	—	251,8	—	249,2

Etere puro a 10°.

	iniz.	evap.	resid.
Densità . . .	0,72470	—	0,72347
Tensione . . .	—	0,72347	0,72470
			292,8

	H'	H''	H'''	H''''	d'	d''
Etere . . .	39,7	37,3	14,12	14,39	3,31	3,00
Solfuro . . .	213,4	213,2	364,6	375,3	1,92	1,89

Miscela di etere e solfuro di carbonio a 10°.

% di solfuro . . .	iniz.	evap.	resid.	evap.	resid.
Densità . . .	7,15	7,67	7,18	7,74	7,19
Tens. . .	0,7475	0,7481	0,7479	0,7484	0,7482
	—	—	296,3	—	295,4

Miscela di solfuro di carbonio e benzina a 15°

% di Benzina . . .	iniz.	evap.	resid.	evap.	resid.
Densità . . .	4,74	1,88	4,54	1,87	4,70
Tens. . .	1,2431	1,2616	1,2444	1,2617	1,2434
	—	—	217,4	—	216,8

	H'	H''	H'''	H''''	d'	d''
Solfuro . . .	22,3	22,1	11,0	11,5	2,96	2,86
Etere . . .	274,5	273,8	641	644	1,05	1,06

	H'	H''	H'''	H''''	d'	d''
Benzina . . .	3,92	3,87	13,56	14,39	2,62	2,46
Solfuro . . .	213,8	213,2	508	510	1,436	1,431

Miscela di etere e clorofornio a 10°.

% di clorof. . .	iniz.	evap.	resid.	evap.	resid.
Densità . . .	7,82	0,55	8,32	1,07	9,00
Tens. . .	0,7570	0,7286	0,7590	0,7291	0,7618
	—	—	279,3	—	277,5

Miscela di solfuro di carbonio e bromuro d'etile.

% di bromuro . . .	iniz.	evap.	resid.	evap.	resid.
Densità . . .	7,88	14,5	7,31	14,54	6,98
Tens. . .	1,2834	1,2915	1,2827	1,2915	1,2823
	—	—	240,0	—	239,3

	H'	H''	H'''	H''''	d'	d''
Clorof. . .	1,68	1,88	8,55	9,78	4,36	4,10
Etere . . .	278,5	276,5	914	888	0,433	0,476

• Queste esperienze su soluzioni diluite furono eseguite recentemente; esse furono precedute da altre in gran numero sopra serie complete di mescolanze di benzina e solfuro di carbonio, etere e solfuro di carbonio etere e clorofornio, le quali saranno oggetto d'un'altra Nota .