

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

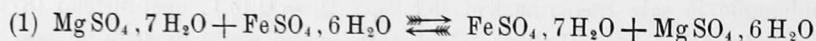
Matematica. — *Sulla formola di Stokes che serve a determinare la forma del Geoide.* Nota di A. SIGNORINI, presentata dal Socio P. PIZZETTI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisico-Chimica. — *Su la dissociazione dei sali idrati* (1). Nota di LUIGI ROLLA, presentata dal Corrispondente A. GARBASSO.

1. La determinazione di certi equilibri che si formano fra coppie di sali idrati quando le loro curve di tensione di dissociazione hanno un punto di incontro ha un notevole interesse non solo per la teoria generale dell'affinità ma anche per lo studio della dissociazione dei sali misti.

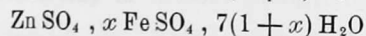
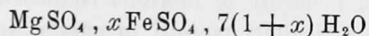
Da vecchie esperienze di Wiedemann (2) si deduceva che al disotto di una certa temperatura θ la tensione di dissociazione del solfato di magnesio eptaidrato è minore di quella del solfato ferroso eptaidrato, mentre che, a temperature superiori, i rapporti s'invertono. Esiste dunque un equilibrio:



alla temperatura θ , mentre che a temperature inferiori si ha l'idratazione del $\text{MgSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ e a quelle superiori l'idratazione del solfato ferroso esaidrato.

Le misure di Frowein (3) e Cohen (4) permettono di determinare, per interpolazione, la θ , e di prevedere che un equilibrio simile a (1) si verifica anche per il solfato di zinco eptaidrato a una temperatura τ .

Io mi sono proposto dapprima di determinare colla massima precisione queste temperature di trasformazione e di ricercare con quanta approssimazione esse possano venir calcolate colle formole fondamentali della termodinamica. Indi ho studiato le curve di tensione di dissociazione dei sali misti



(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Genova diretto dal prof. Guido Pellizzari.

(2) Cfr. Cohen e Van't Hoff, *Studien zur Chemischen Dynamik*, pag. 244.

(3) *Zeitschrift f. phys. Ch.* I (1887), 1.

(4) Landolt-Börnstein, pag. 149 (1905).

alle temperature θ e τ , affine di poter ricavare qualche proposizione che interessi la teoria generale.

2. Quando il $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ è in presenza del $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$, nel vuoto, alla temperatura T , avviene un trasporto di vapor d'acqua dal sale di ferro a quello di magnesio ($T < \theta$), o dal sale di magnesio a quello di ferro ($T > \theta$). Quando una molecola-grammo di acqua viene trasportata dal solfato di ferro a quello di magnesio, si fa un lavoro

$$(2) \quad A = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

se p_2, p_1 sono le tensioni rispettive del solfato ferroso e del solfato di magnesio. Alla temperatura θ , è

$$A = 0.$$

Ma l'applicazione del principio dell'equilibrio mobile porta senz'altro all'espressione (1):

$$(3) \quad A = Q \left(\frac{\theta - T}{\theta} \right)$$

dove Q indica la differenza dei calori d'idratazione (per l'ultima molecola di acqua) dei due sali. L'integrazione viene eseguita ammettendo che q (calore d'idratazione di ciascun sale) si mantenga costante entro limiti sufficientemente ristretti di temperatura. La (3) contiene le tre condizioni fondamentali che caratterizzano il realizzarsi della (1) e cioè

$$\begin{aligned} \text{per } T = \theta & , \quad A = 0 \\ \text{per } T = 0 & , \quad A = Q \end{aligned}$$

e infine

$$(4) \quad T \frac{dA}{dT} = A - Q.$$

Le determinazioni sperimentali possono dirci quale espressione di Q si deve assumere per integrare la (4).

Consideriamo uno dei due sali, per es. il solfato di magnesio e sostituiamo nella (4) il calore q sviluppato quando 18 grammi di acqua si uniscono a $\text{MgSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ senza produzione di lavoro esterno. Ammettendo che i volumi specifici del $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ siano trascurabili per rapporto al volume specifico del vapore; che i calori specifici a pressione costante degli stessi sali siano indipendenti dalla temperatura, e che infine

(1) Studien zur Chemischen Dynamik, pag. 247.

il vapor d'acqua possa trattarsi come un gas perfetto, si giunge mediante l'applicazione delle formule generali ⁽¹⁾ all'espressione

$$(5) \quad \ln p_1 = \frac{M}{T} + N \ln T + Z$$

dove p_1 è la tensione di dissociazione del $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ e M, N, Z sono delle costanti.

Che se poi si ammette che il volume specifico dell'acqua liquida sia trascurabile per rapporto a quello del vapore; che il calore specifico (a pressione costante) dell'acqua sia indipendente dalla temperatura e che il potenziale termodinamico totale ⁽²⁾ del vapore possa calcolarsi colla formola che serve per i gas perfetti, si esprime la tensione di vapore dell'acqua colla formola:

$$(6) \quad \ln p = \frac{a}{T} + b \ln T + c$$

essendo a, b, c delle costanti.

Se ora si sostituisce nell'equazione fondamentale

$$(7) \quad q = -RT^2 \frac{d}{dT} \ln \frac{p_1}{p}$$

per $\ln p_1$ e $\ln p$ i loro valori dati dalle (5) e (6) si ha

$$(8) \quad q = -R[(N - b)T - M + a].$$

Le ipotesi restrittive che hanno servito per dedurre le (5) e (6) fanno ritenere che queste non siano rigorose, ma l'esperienza dimostra che, almeno per intervalli non troppo grandi di temperatura, esse sono sufficientemente approssimate.

E infatti i calcoli di Nernst e Levy ⁽³⁾, portano a concludere che il grado di dissociazione γ delle molecole doppie dell'acqua liquida in molecole semplici varia assai poco colla temperatura e si può ritenere, in via di approssimazione, che, per limiti sufficientemente ristretti, si mantenga costante. La formola calcolata da Nernst ⁽⁴⁾ per esprimere la tensione di vapore delle molecole semplici assume la forma:

$$[a] \quad \log p' = \log p - \log \frac{1 + \gamma}{2\gamma} = -\frac{2936,39}{T} - 4,94 \log T + 23,44837$$

⁽¹⁾ Duhem, *Traité de Mécanique Chimique*, vol. II, pag. 81.

⁽²⁾ Duhem, loc. cit., vol. II, pag. 14.

⁽³⁾ Verh. d. deutschen phys. Gesell. 15, 313 e segg.

⁽⁴⁾ Ibid., pag. 319.

e, ammessa la costanza di γ nell'intervallo tra 20° e 50°,

$$[a \text{ bis}] \quad \log p = \frac{-2936,39}{T} - 4,94 \log T + 23,44946.$$

In questa formula si è posto $\log \frac{1+\gamma}{2\gamma} = 0,00109$ (per T compreso tra 293,09 e 323,09). Colla [a bis] si calcola la seguente tabella:

T	p calcolato		p trovato (Holborn e Henning)
	formula [a]	formula [a bis]	
293,09	17,506	17,517	17,51
303,09	31,775	31,78	31,71
313,09	55,251	55,19	55,13
323,09	92,39	92,47	92,30

L'esperienza insegna che nella (5) deve essere N tanto piccolo da potersi trascurare il prodotto $N \ln T$ in confronto agli altri due termini. Si arriva così all'espressione ricavata da Van't Hoff ⁽¹⁾ e verificata da Frowein:

$$(9) \quad \log p_1 = X - \frac{Y}{RT}$$

con X e Y costanti.

La formula approssimata di Nernst ⁽²⁾ avendo due costanti indipendenti dalla natura del sale non si presta evidentemente al calcolo dell'equilibrio definito dalla (1).

Infatti essa si scrive

$$\log p_1 = -\frac{q_1}{4,571 T} + 1,75 \log T + 3,65$$

dove q_1 , è il calore di dissociazione del sale a temperatura ordinaria e 3,65 la « costante chimica » dell'acqua.

Per il solfato ferroso si avrebbe

$$\log p_2 = -\frac{q_2}{4,571 T} + 1,75 \log T + 3,65$$

e la condizione perchè alla temperatura assoluta θ si abbia $p_1 = p_2$ sarebbe $q_1 = q_2$ e le curve dovrebbero senz'altro coincidere.

La (8) si trasforma dunque nella

$$(10) \quad q = 4,571 (Y - 2936,39 + 4,94 \times 0,4343 T) \\ = 4,571 Y - \lambda$$

essendo λ il calore di vaporizzazione dell'acqua.

⁽¹⁾ Vorlesungen (1901), pag. 53.

⁽²⁾ Applications of thermodynamics to chemistry, pag. 101.

Ma $\frac{dq}{dT}$ è allora una costante e quindi, sostituendo nella (4) scritta sotto la forma

$$A = -T \int \frac{-e - \sigma T}{T^2} dT - cT$$

(con e, σ, c costanti) e integrando si ha ⁽¹⁾

$$(11) \quad A_1 = -4,571 [Y_1 - 2936,39] + 4,94 \times 4,571 T \log T + C_1 T.$$

Ma

$$(12) \quad A = RT \ln \frac{p_1}{p}$$

e da un valore di A si può calcolare la costante d'integrazione C , quando si conosca Y per mezzo della (9).

Per una coppia di sali per cui si abbia

$$A_1 = -4,571 [Y_1 - 2936,39] + 4,94 \times 4,571 T \log T + C_1 T$$

$$A_2 = -4,571 [Y_2 - 2936,39] + 4,94 \times 4,571 T \log T + C_2 T$$

sarà

$$(13) \quad \theta = \frac{Q'_0 - Q''_0}{C_1 - C_2}$$

ponendo

$$Q'_0 = -4,571 [Y_1 - 2936,39]$$

$$Q''_0 = -4,571 [Y_2 - 2936,39].$$

Dunque la temperatura alla quale si verifica la (1) è proporzionale alla differenza dei calori d'idratazione dei due sali allo zero assoluto. Infatti per $T = 0$ si ha

$$A = -4,571 [Y - 2936,39] = Q_0.$$

θ sarà positiva e quindi avrà un senso fisico, solo se $Q'_0 - Q''_0$ e $C_1 - C_2$ saranno diversi da zero e dello stesso segno.

La (10) poi permette di calcolare i calori d'idratazione.

3. Se si ammette che il calore specifico dei sali diversamente idratati e quello della forma di condensazione del vapor d'acqua (supponiamo che si tratti di ghiaccio) siano una funzione lineare della temperatura assoluta, ferme restando le ipotesi che hanno condotto alle (5) e (6), si ha per q una espressione della forma:

$$q = q_0 + \eta T + T^2$$

con q_0, η, ζ costanti.

⁽¹⁾ Cfr. Van't Hoff, Boltzmann's Festschrift (1904), pag. 234.

L'ipotesi che costituisce il « Wärmethorem » di Nernst permette allora di far scomparire il termine in T , e si ha

$$(11 \text{ bis}) \quad \begin{cases} q = q_0 + \zeta T^2 \\ A = q_0 - \zeta T^2 \end{cases}$$

e dunque

$$(13 \text{ bis}) \quad \theta = \sqrt{\frac{q'_0 - q''_0}{\zeta' - \zeta''}}$$

dove i simboli hanno significati ovvii.

Dal punto di vista dell'equilibrio che ci occupa, gli idrati possono dunque essere classificati fondandosi sul valore relativo di ζ e di q_0 per ciascuna coppia che si considera.

Nernst ⁽¹⁾ distinse, in base alla sua teoria, tre specie di idrati a seconda che è $\zeta \geq 0$. Nel primo caso, $q > A$; (per es. $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$); nel secondo $q = A$; [$(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} = (\text{COOH})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$]; nell'ultimo $q < A$; [$\text{K}_2 \text{Fe Cy}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2 \text{Fe Cy}_6 + 3 \text{H}_2\text{O}$].

La (13 bis) dice che l'equilibrio (1) si verifica per quelle coppie di sali che perdono lo stesso numero di molecole d'acqua dissociandosi, e per cui $(q'_0 - q''_0)$ e $(\zeta' - \zeta'')$ sono dello stesso segno.

Bisogna naturalmente restringersi ai valori di θ compresi nel campo di esistenza degli idrati che si considerano.

E, in particolare, un sale della terza serie darà luogo alla (1) con ciascuno di quelli della seconda e della prima, purchè il suo calore d'idratazione allo zero assoluto sia inferiore a quello che compete agli altri. Questa condizione si verifica per il solfato ferroso esaidrato in confronto a molti idrati, giacchè secondo una tabella calcolata da Schottky ⁽²⁾ esso si combina totalmente col ghiaccio con reazione endotermica ($A > q$).

Ma i dati sperimentali per verificare queste conseguenze della teoria mancano quasi totalmente. I valori calcolati da Schottky, dalle misure di Frowein, Cohen e Lescoeur portano ad errori enormi nel calcolo di θ per mezzo della (13 bis).

4. Ho verificato la (13) facendo delle misure col tensimetro differenziale del Van't Hoff ⁽³⁾. In una boccia mettevo del solfato ferroso eptaidrato purissimo e nell'altra del solfato di magnesio pure a sette molecole di acqua, e, fatto il vuoto con una buona pompa a mercurio, e dopo essere stato lasciato in riposo in posizione orizzontale, per parecchie ore, l'apparecchio ve-

⁽¹⁾ Journal de Chimie Physique, VIII, 246; Sitzungsberichte der preuss. Akad. 12, 247-282 (1910).

⁽²⁾ Zeitschrift f. phys. Ch. (1908) 64, 619.

⁽³⁾ Vorlesungen über Spaltung u. Bildung von Doppelsalzen, pag. 95.

niva immerso in un termostato colle pareti frontali di cristallo. La temperatura θ , alla quale il livello della paraffina delle due branche del manometro è eguale, veniva misurata con un termometro a mercurio, controllato, capace di dare il decimo di grado, ed era raggiunta per tentativi, lasciando trascorrere però di volta in volta il tempo necessario per il raggiungimento della *tensione massima* (una giornata).

La riprova della giustezza dell'osservazione si aveva innalzando o abbassando, di una frazione di grado, la temperatura. Si osservava allora un dislivello nella paraffina, o in un senso o nell'altro, apprezzabile assai bene col catetometro.

La discordanza, benchè lieve, delle diverse misure può spiegarsi secondo Le Chatelier ⁽¹⁾ coll'ammettere che i fenomeni capillari non siano del tutto trascurabili.

Per la coppia $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ si raggiunse la stessa altezza nelle branche del manometro in sette esperienze successive alle seguenti temperature:

43°,95 ; 44°,0 ; 44°,10 ; 44°,0 ; 45°,05 ; 43°,90 ; 44°,1.

In media: 44°,01. $\theta = 317,10$.

Dalle misure di Frowein e di Cohen si deduce, per mezzo della (11):

	q_0	C	A	
$\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	1108	— 60,544	255,07	(T=303,77)
$\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	— 1129	— 53,527	488,38	(T=293,15),

e da questi valori, si calcola colla (13)

$$\theta = 318°,80.$$

5. Ponendo in una boccia del tensimetro una miscela di $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ e nell'altra uno di essi, per es. il solfato ferroso, si nota che la differenza di tensione, considerevole a temperatura ordinaria, va di mano in mano diminuendo fino alla temperatura θ . Allora si ha l'uguaglianza di livello della paraffina nelle due branche del manometro, e si può controllare di volta in volta il risultato dell'esperienza diretta descritta nel paragrafo precedente.

La differenza nei valori di θ trovati per questa via è sempre compresa nei limiti degli errori sperimentali inerenti a questo genere di misure. Intanto si può escludere che a quella temperatura possano i due sali reagire in un modo qualunque fra di loro, e ciò legittima la ricerca della tensione di dissociazione dei sali misti $\text{MgSO}_4, x\text{FeSO}_4, 7(1+x)\text{H}_2\text{O}$ al variare di x , per la temperatura alla quale $p_1 = p_2$.

⁽¹⁾ Zeitschrift für phys. Ch. LXIX, 90 (1909).

Le misure ebbero per risultato di stabilire con certezza che nel caso dei cristalli rombici (nei quali si può concepire il $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ come solvente) il sale misto ha una tensione maggiore dei suoi componenti; per i cristalli monoclini invece i rapporti s'invertono.

Le esperienze furono condotte in modo da eliminare per quanto era possibile le numerose cause d'errore: non è possibile però attribuire ad esse, come a tutte quelle dello stesso genere, un valore rigorosamente quantitativo.

I risultati di esse insieme con quelli di alcune misure di solubilità e di calore di soluzione che possono avere un interesse per la teoria verranno esposti in una prossima Nota.

Chimica. — *Nuovi composti di sali metallici idrati con l'esametilentetrammina. (Forme labili di idratazione fissate mediante una base organica)* ⁽¹⁾. Nota II di G. A. BARBIERI e F. CALZOLARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Abbiamo descritto nella Nota I ⁽²⁾ una serie di composti formati da sali metallici con l'esametilentetrammina e corrispondenti alla formula generale $M''X_2 \cdot 10H_2O \cdot 2C_6N_4H_{12}$, in cui M'' significa Magnesio, Manganese, Cobalto, Nickel e $X =$ Cloro, Bromo, Jodio.

Se si confrontano questi composti con i corrispondenti sali metallici idrati che si possono ottenere cristallizzati allo stato libero, si constata che ad eccezione del cloruro di Magnesio che può dare un idrato con 12 molecole di acqua ⁽³⁾ (stabile però soltanto sotto -16°) tutti gli altri sali alogenati dei metalli suddetti presentano negli idrati liberi un grado d'idratazione ch'è generalmente inferiore, di rado eguale a quello che raggiungono nei composti con l'esametilentetrammina. Infatti per i cloruri di Manganese, Cobalto e Nickel, per i bromuri di Manganese e Cobalto e per il joduro di Nickel l'idratazione massima è rappresentata da sei molecole di acqua: per il bromuro di Nickel e per i joduri di Manganese e Cobalto si conoscono idrati con nove molecole di acqua e soltanto per il bromuro e il joduro di Magnesio sono stati descritti idrati con dieci molecole di acqua.

Nella previsione che l'azione fissatrice dell'esametilentetrammina sulle forme d'idratazione avrebbe potuto esplicarsi oltre che nei sali alogenati, in altre sorta di sali, abbiamo fatto reagire l'esametilentetrammina sui solfo-cianuri, nitrati, perclorati di Magnesio, Manganese, Cobalto, Nickel e sul

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della L. Università di Ferrara.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, 1910, II, 584.

⁽³⁾ Van't Hoff, Meyerhoffer Ch. C. Bl., 1898, II, 915; Bogodoroski, Ch. C. Bl., 1899, I, 246.