

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata:

Sostanza gr. 0,1672 : CO₂ gr. 0,3618 ; H₂O gr. 0,0827.

Donde per cento, trovato : C 59,01 ; H 5,49.

Per C₉H₁₀O₄, calcolato : C 59,34 ; H 5,49.

La sua soluzione acquosa si colora in rosso col cloruro ferrico.

Acetilderivato. — Fu purificato facendolo cristallizzare più volte dall'acqua bollente. Lunghi aghi bianchi, fusibili a 127°-128°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata.

Sostanza gr. 0,2242 : CO₂ gr. 0,4830 ; H₂O gr. 0,1065.

Donde per cento, trovato : C 58,75 ; H 5,27.

Per C₁₃H₁₄O₆, calcolato : C 58,64 ; H 5,26

Questa sostanza, oltre che per il punto di fusione, si differenzia nettamente anche per l'aspetto cristallino dal suo isomero, il derivato biacetilico del 2-5-diossi-4-metossi-acetofenone.

Chimica fisica. — *Numeri di trasporto e complessità molecolare* (¹). Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Si sa l'uso che dei numeri di trasporto elettrolitico può farsi negli studi sulla costituzione dei composti inorganici o sulle loro condizioni di esistenza. Colla presente Nota si mostrerà come, secondo i risultati di alcune recenti teorie, essi possono prestarsi pure a risolvere alcune questioni relative alla polimerizzazione di certi elettroliti.

È ben noto quel che si intende per numero di trasporto: dal punto di vista sperimentale esso esprime il rapporto fra la quantità di anione migrata verso il polo corrispondente sotto l'influenza di una data corrente, e la quantità di elettrolito (per lo più, nitrato di argento) che questa corrente ha decomposto nello stesso tempo (esprimendo, naturalmente, l'una e l'altra in equivalenti), mentre secondo la teoria molecolare esso rappresenta il rapporto fra la mobilità dell'ione a cui il numero si riferisce, e la somma delle mobilità dei due ioni. Se quindi indichiamo con n il numero di trasporto dell'anione, con Q gli equivalenti di argento deposti nel voltmetro, con g gli equivalenti di anione immigrato, che sono poi dati dal quoziente fra i grammi g di anione immigrato, e il suo equivalente e , con l_a ed l_c le mobilità rispettive dell'anione del catione, avremo le due relazioni:

$$(1) \quad n = \frac{q}{Q} = \frac{g}{eQ},$$

$$(2) \quad n = \frac{l_a}{l_a + l_c}.$$

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

L'equivalente che qui figura è l'equivalente elettrochimico, cioè la quantità che, nella soluzione, è unita alla stessa quantità di elettricità di un ione monovalente, e questo non sempre coincide collo stechiometrico ma ne è qualche volta un multiplo, nel caso di ionizzazione parziale. Se quindi noi, basandoci sulle sole formule stechiometriche, gli attribuiamo un valore minore del vero, otterremo un numero di trasporto troppo elevato di altrettanto, ovvero, dal punto di vista della teoria molecolare, verremo ad attribuire all'ione in questione una mobilità troppo grande, che non sarà difficile a riconoscere in seguito alle relazioni che gli studi del Kohlrausch, del Bredig e di tanti altri hanno permesso di stabilire fra mobilità e costituzione.

Sino a poco tempo fa, questo criterio puramente qualitativo era il solo a cui si potesse ricorrere per giudicare se il valore della mobilità di un ione stava in relazione colla complessità della sua formula, ma in questi ultimi anni si è trovato il modo di farsi una idea, almeno approssimata, della mobilità di un dato ione dalle sole proprietà intrinseche della sostanza che lo fornisce e del solvente, e da considerazioni fisiche di carattere generale, senza bisogno di ricorrere a criteri di analogia. Alludo ai lavori di Einstein ⁽¹⁾ il quale ha mostrato che la mobilità delle molecole, quale risulta dai fenomeni della diffusione e della conducibilità elettrolitica, può calcolarsi con discreta approssimazione applicando loro la formula che lo Stokes trovò per rappresentare il movimento di una sfera entro un liquido viscoso, ed attribuendo loro la stessa densità che ha allo stato puro la sostanza che si trova in soluzione (o, nel caso di ioni, una di composizione simile). Anche ultimamente ne è stata data una nuova prova dal Lorenz ⁽²⁾ il quale, ricalcolando, inversamente, dalla mobilità degli ioni monoatomici il loro diametro, ha trovato, come media, un valore poco diverso da quello che indica la teoria cinetica dei gas. In formule, la mobilità sarebbe data da

$$(3) \quad l = \frac{F}{N \cdot 6\pi\eta e}$$

dove F è la forza che agisce su una gr. molecola, N il numero di Avogadro (quantità di molecole contenute in una gr. molecola), η il coefficiente di attrito interno del liquido, e il raggio della molecola, supposta sferica, che, se è M il peso di una gr. molecola (o gr. ione) e S il suo peso specifico, è dato, come è ovvio, da

$$(4) \quad e = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{M}{SN}}$$

⁽¹⁾ Se ne può vedere un riassunto elementare nella *Z. f. Elektroch.*, X, 236.

⁽²⁾ *Z. f. phys. Chem.*, 73, 1910, 252.

Se, per tal modo, la (1) e la (2) vengono a stabilire una relazione fra il peso equivalente attribuito ad un ione e la sua mobilità relativa, cioè riferita a quella dell'altro ione (da cui poi la assoluta), e d'altra parte le (3) e (4) stabiliscono una relazione fra la mobilità dell'ione e il suo peso molecolare, allora è ovvio che dall'insieme delle quattro equazioni potremo dedurre una relazione fra il peso molecolare e l'equivalente dell'ione in questione, cioè dedurre il grado di polimerizzazione.

Precisiamo tutto ciò con formule, supponendo anzitutto che sia conosciuta con un certo grado di sicurezza la valenza dell'ione, ma non ne sia noto il peso molecolare e perciò l'equivalente elettrochimico. Il caso è meno paradossale di quanto aparisce a prima vista: considerando infatti un acido debole e polimerizzato, in grado non precisato, come sarebbe l'acido metafosforico, molibdico, poliaspartico, potrà presupporci, almeno in via preliminare e come ipotesi di lavoro, che nelle soluzioni più concentrate, per analogia con quanto si è osservato per gli acidi organici polibasici, sia dissociato un solo ione idrogeno, o al più due (come, nel caso dell'ac. molibdico, appare più probabile). Per fissare le idee, ammetteremo un ione solo. Se indichiamo allora con a il grado di polimerizzazione, e con e il peso equivalente minimo, quale può dedursi per via chimica, il peso molecolare dell'ione sarà $M = ae$, onde il raggio dell'ione secondo la (4) diviene

$$e = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{ae}{SN}}$$

e questo valore sostituito nella (3) ci dà per la mobilità

$$l_a = \frac{F}{N \cdot 6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{ae}{SN}}}$$

Con F si intende qui la forza da cui è sollecitato un gr. ione monovalente che si trovi in un campo elettrico della intensità di un Volta.cm⁻¹ (se l'ione fosse 2—, o in generale v -valente occorrerebbe porre $2F$ o rispettivamente vF). Con ciò è definita la mobilità calcolata a priori: per quanto concerne quella sperimentale, essa è data, secondo la (2), in funzione della mobilità l_c del catione (qui, idrogeno) e del numero di trasporto anodico mediante la formula

$$l_a = l_c \frac{n}{1-n},$$

ma il valore di questo ultimo dipende dal valore assegnato all'equivalente elettrochimico, che qui, supponendo trattarsi di un ione monovalente, coincide col peso molecolare ϵa , cioè dipende, in ultima analisi, dal valore del

grado di polimerizzazione a , secondo la formula (che risulta direttamente dalla (1))

$$n = \frac{g}{Qa\varepsilon}.$$

Questo valore sostituito nella equazione precedente dà

$$l_a = l_c \frac{g}{Qa\varepsilon - g}$$

e uguagliando le due espressioni di l_a si ha infine

$$\frac{F}{N \cdot 6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{a\varepsilon}{SN}}} = l_c \frac{g}{Qa\varepsilon - g},$$

da cui può ricavarsi a . Se infatti scriviamo, per semplificare,

$$\frac{F}{N \cdot 6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon}{SN}}} = D, \quad l_c g = L, \quad Q\varepsilon = G$$

abbiamo:

$$\frac{D}{a^{\frac{1}{3}}} = \frac{L}{G - a}$$

ovvero

$$GDa - Dg = La^{\frac{1}{3}}$$

equazione di terzo grado rispetto a $a^{\frac{1}{3}}$, da cui si ottiene a . E non è neppure necessario di eseguire la serie un po' lunga di calcoli che ogni equazione di terzo grado richiede: basta infatti tener presente che secondo la teoria molecolare a non può essere che un numero intero (e anzi, nel caso dell'acido molibdico, un numero pari), per vedere che possiamo limitarci a dare nella equazione numerica

$$GDa - Dg - La^{\frac{1}{3}} = b$$

successivamente ad a i valori $1, 2, \dots, n$, per dedurne che quel valore di a che rende b 0 (o piuttosto, per tener conto dell'incertezza dovuta agli errori sperimentali, e alla semplificazione delle premesse, che dà per b il valore minimo in misura assoluta) rappresenta la soluzione fisica di questa equazione, cioè il grado di polimerizzazione cercato. In pratica poi il grado di sicurezza con cui potrà accertarsi a dipenderà oltre che dalla precisione della determinazione sperimentale di n , dalla approssimazione con cui si verificano le altre premesse: esistenza quasi esclusiva di ioni mono- o biva-

lenti, coincidenza del volume dell'ione con quello calcolato, che di necessità si basa sempre su considerazioni un po' elastiche, ecc. Ma non è inutile notare che, in circostanze favorevoli, quando cioè intorno a una data concentrazione esistano in misura preponderante ioni di una sola valenza v , e in un'altra diversa, ma ancora accessibile alle misure sperimentali, di valenza v_1 , le formule precedenti danno il modo di riconoscere anche queste valenze. Infatti nel primo caso le formule precedenti divengono, come è facile riconoscere,

$$n = \frac{gv}{Qa\varepsilon} \quad , \quad l_a = l_c \frac{gv}{Qa\varepsilon - gv} \quad , \quad l_a = \frac{Fv}{N \cdot 6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{a\varepsilon}{SN}}} \quad ,$$

e analoghe espressioni si avrebbero per gli anioni di valenza v_1 , e dall'insieme di queste formule, utilizzando ovvie relazioni stechiometriche fra v , v_1 , a , sarà possibile dedurre i valori di tutti e tre, con procedimenti algebrici analoghi a quello sopra riportato e che è inutile stare a svolgere per esteso, perchè non presentano difficoltà generali, e nei singoli casi sono ancora suscettibili di ulteriori semplificazioni.

Piuttosto, merita di esser considerato l'altro caso limite, in cui l'equivalente elettrochimico e dell'anione sia noto, ma non se ne conosca la valenza a , o se vuolsi il peso molecolare. Tale sarebbe il caso per un sale alcalino di un acido polimerizzato, dove per lo più si ritiene che tutti gli atomi metallici si dissocino contemporaneamente. In questo caso la formula di Stokes-Einstein diviene

$$l_a = \frac{aF}{N \cdot 6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{ae}{SN}}} \quad ,$$

poichè qui il peso molecolare è $M = ae$, mentre il fattore a si trova anche al numeratore perchè qui la valenza elettrochimica coincide con quella chimica, cioè col grado di polimerizzazione. Per la stessa ragione il numero di trasporto è qui dato direttamente dalla (1) senza bisogno di precisare a , e da essa deduciamo

$$l_a = l_c \frac{n}{1-n}$$

e infine

$$l_c \frac{n}{1-n} = \frac{aF}{N \cdot 6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{ae}{SN}}} \quad .$$

La formula è del tipo $A = Ba^{\frac{2}{3}}$, ove A, B sono grandezze numeriche, onde facilmente può ricavarsene a , con maggiore o minor precisione, al solito, a seconda delle circostanze.

Le considerazioni qui esposte potranno trovare applicazione specialmente nel caso di acidi deboli e fortemente polimerizzati, cioè a peso molecolare assai elevato, anche se dovesse esser tale da impartire all'ione il carattere colloide (¹) che nel caso attuale, nonchè una difficoltà, deve anzi costituire un vantaggio, poichè l'applicazione della formula di Stokes diventa tanto più legittima e meno soggetta a obiezioni, quanto maggiori sono le dimensioni della particella sospesa nel liquido. Ciò soprattutto per quanto concerne il primo caso, di ioni monovalenti o almeno a valenza bassa, mentre nel caso di ioni polivalenti si può fino da ora prevedere che le relazioni saranno meno semplici di quanto è sopra accennato, e massime là dove il peso molecolare non è molto alto. Infatti già da tempo il Wegscheider (²) ha fatto osservare che nel caso degli acidi organici la mobilità degli ioni n -valenti non è superiore di n volte a quella degli ioni monovalenti di ugual numero di atomi, ma di molto meno, quasi che coll'entrata di nuove cariche si aumenti il volume dell'ione (forse, come suppone il Wegscheider, per ripulsione elettrostatica fra gli atomi a cui sono uniti i nuovi elettroni). Ad ogni modo, un paragone fra i valori dati dalla esperienza e quelli previsti dalla formula di Stokes-Einstein non sarà privo di interesse.

Alcune applicazioni di questi concetti a casi determinati saranno rese note in seguito.

Mineralogia. — *Baddeleyite e pirrite del Monte Somma* (³).

Nota preliminare di FERRUCCIO ZAMBONINI, presentata dal Socio G. STRUEVER.

In un blocco di sanidinite particolarmente ricca in zirconio ed interessante per la presenza di bei cristallini di ortite, ho recentemente rinvenuto due minerali, notevoli per la loro composizione e la loro rarità, la baddeleyite e la pirrite, finora non osservati nè al Monte Somma, nè al Vesuvio, e nemmeno, anzi, in altre località italiane (⁴). Nella presente Nota preliminare darò un cenno brevissimo di questi due minerali, allo scopo di pren-

(¹) *Sopra la esistenza di ioni colloidali*, vedasi Biltz, Z. f. phys. Chem., 73, 1910, 481-512.

(²) Monatsh., 23, 1902, 610.

(³) Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia della R. Università di Palermo.

(⁴) La pirrite dell'Elba fu riconosciuta per microlite dal Corsi.