

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

Chimica fisica. — *Contributo allo studio dell'idrolisi. I. Idrolisi dei carbonati* (1). Nota preliminare di F. AGENO e E. VALLA, presentata dal Socio R. NASINI.

I carbonati in soluzione acquosa si presentano dissociati idroliticamente, tanto più quanto più è debole la base e dalle costanti di dissociazione idrolitica si può trarre qualche conclusione sulla forza relativa delle basi stesse. Infatti nella soluzione di un sale idrolizzato AB esistono gli equilibri

$$k_1 = \frac{[A'] [B \cdot]}{[AH] [BOH]} \quad k_2 = \frac{[A'] [H \cdot]}{[AH]} \quad k_3 = \frac{[B \cdot] [OH']}{[BOH]} \quad k_4 = [H \cdot] [OH']$$

ammettendo che per la dissociazione dell'acido e della base valga la legge di diluizione di Ostwald. La costante k_1 non è altro che la costante d'idrolisi e si può ottenere dalle altre $k_1 = \frac{k_2 k_3}{k_4}$. $RT \log k_1$ è la misura della affinità dell'acido e della base

$$RT \log k_1 = RT \log k_2 + RT \log k_3 - RT \log k_4 .$$

Inversamente quando siano note le costanti d'idrolisi e dell'acido essendo k_4 noto, potremo calcolare le costanti delle varie basi e quindi confrontarne la energia.

Al grado d'idrolisi dei carbonati si può giungere in vari modi, come fu dimostrato dai vari sperimentatori che si occuparono della questione, sia studiando l'equilibrio in soluzione fra carbonati, bicarbonati, anidride carbonica ed acqua, per via analitica sia mediante misure della concentrazione degli ioni CO_3'' per via elettrometrica, sia mediante misure della concentrazione degli ioni OH' liberi nella soluzione servendosi per es. della loro azione catalitica. Seguì la prima via Bodländer (2) che calcolò il grado d'idrolisi dei carbonati di Ca Ba Sr e Mg dai dati della solubilità in acqua a diverse pressioni di anidride carbonica di Schloesing (3) e di Engler (4). Così pure Herbert e Mac Coy (5) studiano analiticamente questo equilibrio per il carbonato sodico per il quale non valgono più le ipotesi di Bodländer, data la sua solubilità molto forte. Gli autori stabiliscono per questo caso la formola

$$K = \frac{2x^2 C}{kP(1-x)} \quad \text{dove } x \text{ indica la parte di sodio presente come bicarbonato,}$$

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

(2) Zeit. f. phys. Ch., 35, 23 (1900).

(3) Comp. rend., 74, 1552 (1872); 75, 70 (1872).

(4) Comp. rend., 100, 144 (1885); Ann. Chim. Phys. (6), 13, 349 (1888).

(5) Amer. Chem. F., 29, 437 (1903).

C la concentrazione totale del sodio P la pressione parziale dell'anidride carbonica nella soluzione, k la sua solubilità nell'acqua. Gli autori trovano $K = 53 \cdot 10^2$ da cui calcolano l'idrolisi del carbonato in soluzione 0,5 n 6,2%. Questo valore appare troppo forte in confronto a quelli trovati da Shield ⁽¹⁾ col metodo della catalisi dell'etilacetato. Per concentrazioni da 0.19 n a 0,0238 n. Shield trova percentuali d'idrolisi da 2.12 a 7.10.

Misure elettrometriche della concentrazione degli ioni CO_3'' nelle soluzioni di carbonato d'argento furono eseguite da Spencer e Le Pla ⁽²⁾; gli autori misurano i potenziali di elettrodi a concentrazione nota di ioni CO_3'' e dai valori così ottenuti e dai potenziali di elettrodi a carbonato d'argento, calcolano la concentrazione degli ioni CO_3'' in questi ultimi; essi calcolano così per una soluzione contenente $7.22 \cdot 10^{-4}$ equivalenti di argento un grado d'idrolisi uguale a 96,6 %.

Scopo del presente lavoro è quello di determinare e confrontare fra loro l'energia delle basi dei metalli pesanti bivalenti e trivalenti nei diversi gradi di ossidazione, partendo da misure di idrolisi. Per questo abbiamo scelto due vie diverse: da un lato abbiamo studiato i carbonati che per la loro solubilità in generale assai piccola si prestano bene alle misure di solubilità secondo il metodo di Bodländer e alle misure elettrometriche.

D'altra parte abbiamo studiato l'idrolisi di sali di acidi più forti come il solforico ed il cloridrico, mediante misure della concentrazione degli ioni H^+ in soluzione, dalla decomposizione catalitica dell'estere diazoacetico. Tali misure verranno riportate in una Nota successiva. In questa Nota preliminare riportiamo i risultati ottenuti dallo studio delle solubilità dei carbonati di Si Mn Im e Ni col metodo di Bodländer, riservandoci di tornare sull'argomento, essendo in corso nuove misure d'idrolisi basate sul metodo catalitico della dissociazione del diacetonalcool ad acetone sia sui metodi elettrometrici che conducono mediante misure di potenziali alla determinazione della concentrazione degli ioni CO_3'' in modo analogo a quello di Spencer e Le Pla per il carbonato d'argento. Le misure di solubilità furono eseguite agitando per lungo tempo il carbonato con acqua in recipiente chiuso, in atmosfera di anidride carbonica, a 25°. Si misurava poi la pressione della anidride carbonica e la concentrazione del carbonato in soluzione per analisi.

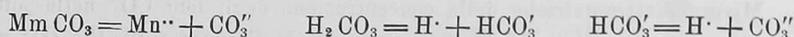
Per i carbonati di Mn, Ni e Zn il calcolo è stato fatto basandosi sulle seguenti osservazioni. (V. Bodländer luogo citato).

Consideriamo p. es. la soluzione satura di carbonato di manganese in acqua sotto la pressione di CO_2 di anidride carbonica. Essendo soluzione la soluzione molto diluita si può ammettere completa la dissociazione elettrolitica tanto del carbonato che del bicarbonato formatosi per azione dell'ani-

⁽¹⁾ Zeit. f. phys. Ch., 12, 174 (1893).

⁽²⁾ Zeit. f. anorg. Ch., 65, 10 (1903).

dride carbonica. Inoltre la concentrazione del carbonato come tale sarà uguale alla sua concentrazione nell'acqua pura, poichè esso è presente come corpo di fondo. D'altra parte l'acido carbonico, in equilibrio con l'anidride carbonica secondo la legge di Henry sarà dissociato elettroliticamente, sebbene in in piccola misura. Gli equilibri in soluzione saranno quindi retti dalle seguenti equazioni:



Applicando la legge dell'azione di massa si ha

$$\text{Mn}'' \cdot \text{CO}_3'' = k_1 \quad k_2 \text{H}_2 \text{CO}_3 = \text{H} \cdot \cdot \text{HCO}_3' \quad k_3 \cdot \text{HCO}_3' = \text{H} \cdot \cdot \text{CO}_3''$$

e per la legge di Henry

$$\text{H}_2 \text{CO}_3 = k_4 \text{CO}_2.$$

Inoltre essendo completa la dissociazione elettrolitica del bicarbonato,

$$\text{Mn}'' = \frac{1}{2} \text{HCO}_3'.$$

Moltiplicando fra loro le equazioni sopra scritte e sostituendo ad Mn'' il suo valore, si ottiene

$$2k_1 k_2 k_4 \text{CO}_2 = k_3 (\text{HCO}_3')^3$$

ossia

$$\sqrt[3]{k_1} = \sqrt[3]{\frac{k_3}{2 k_2 k_4}} \frac{(\text{HCO}_3')}{\sqrt[3]{\text{CO}_2}}.$$

Dalle misure di conducibilità delle soluzioni di anidride carbonica Walker e Cormack (1) hanno determinato

$$k_2 = 3.04 \cdot 10^{-7}.$$

Dalle misure d'idrolisi del carbonato sodico di Shield (2) Bodländer calcola $k_3 = 1.295 \cdot 10^{-11}$. Dalla solubilità dell'anidride carbonica in acqua a 25° si calcola $k_4 = 0.03388$ e quindi

$$\sqrt[3]{k_1} = \sqrt[3]{\frac{1.295 \cdot 10^{-11}}{2 \cdot 3.04 \cdot 10^{-7} \cdot 0.03388}} \frac{\text{HCO}_3'}{\sqrt[3]{\text{CO}_2}} = 0,08566 \frac{\text{HCO}_3'}{\sqrt[3]{\text{CO}_2}} \quad (2)$$

HCO_3' si ottiene dalla solubilità del carbonato, moltiplicandola per il grado di dissociazione, nei casi in cui non si possa ammettere completa la dissociazione elettrolitica come abbiamo supposto per il carbonato di Mn e di Zn, mentre per quello di Ni, molto più solubile abbiamo posto $\alpha = 0.6$ per analogia col solfato di Ni.

La costanza presentata da $\sqrt[3]{k_1}$ è abbastanza soddisfacente nei tre casi considerati, quando si pensi alle varie ipotesi introdotte per semplicità.

(1) Journ. of the chem. Soc., 77, 8 (1900).

(2) Z. f. phys. Ch., 12, 174 (1893).

Solubilità del carbonato di manganese.

CO ₂ in atmosfere	$\frac{\text{Mn CO}_3}{2}$	HCO ₃ '	$\sqrt[3]{k_1}$
0.8217	0.003103	0.003103	10 ⁻⁴ · 2.838
0.6367	0.002647	0.002531	10 ⁻⁴ · 2.636
0.5298	0.002531	0.002531	10 ⁻⁴ · 2.677
0.5228	0.002240	0.00224	10 ⁻⁴ · 2.381
0.3277	0.002171	0.002171	10 ⁻⁴ · 2.697
0.3296	0.002255	0.002255	10 ⁻⁴ · 2.551

In media si può porre $\sqrt[3]{k_1} = 10^{-4} \cdot 2.630$.

Solubilità del carbonato di Nickel.

CO ₂ in atmosfere	$\frac{\text{Ni CO}_3}{2}$	HCO ₃ '	$\sqrt[3]{k_1}$
0.9613	0.03731	0.02239	10 ⁻³ · 1.943
0.7762	0.03358	0.02015	10 ⁻³ · 1.878
0.5842	0.03008	0.01805	10 ⁻³ · 1.85
0.5531	0.02933	0.01760	10 ⁻³ · 1.84
0.4055	0.02700	0.01620	10 ⁻³ · 1.875

In media $\sqrt[3]{k_1} = 10^{-3} \cdot 1.872$.

Solubilità del carbonato di zinco.

CO ₂ in atmosfere	In CO ₃	HCO ₃ '	$\sqrt[3]{k_1}$
0.9506	0.00552	0.01104	10 ⁻⁴ · 9.616
0.7295	0.00545	0.01090	10 ⁻⁴ · 10.37
0.5199	0.00441	0.00883	10 ⁻⁴ · 9.402
0.3641	0.00368	0.00736	10 ⁻⁴ · 8.831

In media $\sqrt[3]{k_1} = 10^{-4} \cdot 9.55$.

Dalla conoscenza di k_1 e dalla solubilità in acqua pura si può calcolare il grado d'idrolisi in soluzione acquosa, nel modo seguente. La solubilità del carbonato di manganese in acqua è 10⁻⁴ · 5.659 . molecole per litro, ossia Mn⁺⁺ = 10⁻³ · 1.132 *m* equivalenti e $k_1 = 10^{-11} \cdot 1.8212$

$$\text{CO}_3'' = \frac{k_1}{\text{Mn}^{++}} = \frac{10^{-11} \cdot 1.8212}{10^{-3} \cdot 1.132} = 10^{-8} \cdot 1.609$$

$$\text{HCO}_3' = 10^{-3} \cdot 1.132 - 10^{-8} \cdot 1.609 = 10^{-3} \cdot 1.1319$$

$$\frac{\text{HCO}'_3}{\text{Mn}''} = \frac{10^{-3} \cdot 1.1319}{10^{-3} \cdot 1.132} = 0.9999 \quad \text{e' quindi la percentuale d'idrolisi}$$

$$p = 99.99 .$$

In modo analogo per il carbonato di Ni

$$k_1 = 10^{-9} \cdot 6.565 \quad \text{solubilità nell'acqua} = 10^{-4} \cdot 7.789 \text{ mol.}$$

$$\text{e } p = 98.92$$

e per il carbonato di zinco

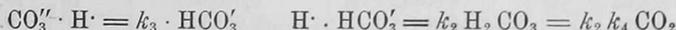
$$k_1 = 10^{-10} \cdot 8.723 \quad \text{solubilità nell'acqua} = 10^{-4} \cdot 1.64 \text{ mol.}$$

$$\text{e } p = 96.75 .$$

Per il carbonato di litio molto più solubile non valgono più le ipotesi fatte. Essendo il litio monovalente in modo analogo a quello usato per determinare la formola (1) si giunge all'altra

$$\sqrt{k_1} = \sqrt{\frac{k_3}{k_2 k_4}} \cdot \frac{\text{HCO}'_3 \cdot \text{Li}'}{\sqrt{\text{CO}_2}} = 0,03546 \frac{\text{HCO}'_3 \cdot \text{Li}'}{\sqrt{\text{CO}_2}} .$$

In questo caso non si può più ammettere totale la dissociazione del bicarbonato di litio e quindi HCO'_3 ed Li' non sono in quantità equivalenti. Per calcolare la concentrazione del catione Li' bisogna pensare che essendo sempre presente il carbonato di litio come corpo di fondo, deve essere costante la sua concentrazione come sale indissociato. Nell'acqua pura si sciolgono 0.1722 mol. in 1000 cc. di cui l'87.8 % è dissociato elettroliticamente. La parte indissociata è quindi $0.1722 \times 12.2 = 0.02101$ che deve rimanere la stessa nelle soluzioni in presenza di anidride carbonica. Per avere Li' basterà quindi dalla concentrazione della soluzione togliere 0,02101 moltiplicare la differenza per il grado di dissociazione α a quella concentrazione di un altro sale di litio paragonabile al bicarbonato, per es. del cloruro. La concentrazione degli ioni HCO'_3 si può calcolare nel modo seguente. Dalle due equazioni



dividendo l'una per l'altra si ottiene:

$$(3) \quad \frac{\text{CO}''_3}{\text{HCO}'_3} = \frac{k_3 \cdot \text{HCO}'_3}{k_2 k_4 \text{CO}_2} \quad \text{o anche} \quad \frac{\text{CO}''_3}{(\text{HCO}'_3)^2} = \frac{k_3}{k_2 k_4 \text{CO}_2} .$$

Ma ad ogni ione Li' corrisponderà o un mezzo ione CO''_3 o uno HCO'_3 non essendo più possibile l'idrolisi che renderebbe liberi anche ioni OH' , per la presenza dell'anidride carbonica, e quindi si ha

$$\frac{\text{Li}'}{2} = \text{CO}''_3 + \frac{\text{HCO}'_3}{2} \quad \text{ossia} \quad \text{CO}''_3 = \frac{\text{Li}' - \text{HCO}'_3}{2} .$$

Quindi sostituendo nella (3)

$$\frac{\text{Li} \cdot \text{HCO}_3'}{2(\text{HCO}_3')^2} = \frac{k_3}{k_2 k_4 \text{CO}_2} = \frac{0.001257}{\text{CO}_2}$$

da cui

$$\text{HCO}_3' = \frac{\sqrt{\text{CO}_2 + 0.01006 \text{Li} \cdot \text{CO}_2}}{0.005029} - \text{CO}_2.$$

I risultati sono riportati nella tabella seguente; α è il grado di dissociazione elettrolitica calcolato dalla conducibilità del cloruro di litio a 25°.

Solubilità del carbonato di litio.

CO ₂	Li ₂ CO ₃	α	Li	HCO ₃ '	$\sqrt[3]{k_1}$
0.2595	0.4073	0.75	0.5794	0.5767	10 ⁻² · 2.325
0.3733	0.4095	0.75	0.5827	0.5787	10 ⁻² · 1.957
0.5136	0.4497	0.70	0.6002	0.5967	10 ⁻² · 1.772
0.5439	0.5277	0.66	0.6688	0.6662	10 ⁻² · 2.142
0.8253	0.6112	0.64	0.7554	0.7557	10 ⁻² · 2.228

In media $\sqrt[3]{k_1} = 10^{-2} \cdot 2.085$ e $k_1 = 10^{-4} \cdot 4.347$.

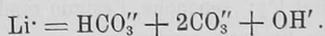
La solubilità nell'acqua è di 0.1722 mol. per litro, il grado di dissociazione elettrolitica 0.878 quindi

$$\frac{\text{Li} \cdot}{2} = 0.172 \times 0.878 = 0.15124 \quad \text{Li} \cdot = 0.3025$$

ed essendo

$$k_1 = \text{Li} \cdot^2 \cdot \text{CO}_3'' \quad \text{CO}_3'' = \frac{k_1}{\text{Li} \cdot^2} = \frac{10^{-4} \cdot 4.347}{(0.3025)^2} = 0.004751.$$

Nell'acqua i cationi Li \cdot devono essere in equilibrio anche con gli ioni OH' e quindi per la elettroneutralità



Inoltre si dovrà avere $\text{HCO}_3' = \text{OH}'$ e quindi $\text{Li} \cdot = 2\text{CO}_3'' + 2\text{HCO}_3'$ e quindi

$$\text{HCO}_3' = \frac{\text{Li} \cdot - 2\text{CO}_3''}{2} = \frac{0.3025 - 0.009502}{2} = 0.1465$$

$$\frac{2\text{HCO}_3'}{\text{Li}_2\text{CO}_3} = \frac{0.1465}{0.3444} = 0.4253.$$

E la percentuale d'idrolisi $p = 42.53$.

Veramente tale percentuale appare troppo forte in confronto a quella del carbonato di magnesio e di sodio. Infatti Bodländer calcola, per la soluzione satura di carbonato di magnesio (contenente 0.0115 mol. per litro) il grado d'idrolisi 38.1 %, minore di quella del carbonato di Li, mentre si poteva presumere il contrario dalla energia relativa delle due basi. Probabilmente questo dipende dall'incertezza della conoscenza del grado di dissociazione α e anche forse dalla tendenza del carbonato di litio corpo di fondo a trasformarsi anch'esso in bicarbonato.

Chimica. — *Relazioni fra la costituzione e la fototropia.*
Nota di M. PADOA e F. BOVINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Il comportamento alla luce degli osazoni preparati in precedenza ⁽¹⁾ ha dimostrato che la fototropia si riscontra, oltre che negli osazoni provenienti da fenilidrazine sostituite nel nucleo aromatico in posizione *para* e *meta*, anche in quelli derivanti da fenilidrazine ortosostituite (ortotolilidrazina). Si è rilevato altrove che in ciò il comportamento degli osazoni differisce da quello degli idrazoni, nei quali la sostituzione in posizione *orto* impedisce la fototropia.

Proseguendo nello studio degli osazoni abbiamo rilevato i seguenti fatti, che sono in buon accordo con le osservazioni precedenti:

- I. Su tre α -naftilosazoni da noi preparati, due sono fototropi.
- II. Nessuno dei nuovi α -naftilidrazoni che abbiamo ottenuti era fototropo, come non lo era nessuno di quelli già noti.
- III. Di quattro 1-3-4-xililosazoni ottenuti da noi, tre sono fototropi, mentre non lo era nessuno degli idrazoni provenienti dalla stessa idrazina ⁽²⁾.

Preparazione degli α -naftilosazoni. Il solo metodo finora accessibile per ottenere tali sostanze ⁽³⁾, consiste nel far reagire direttamente l' α -naftilidrazina coi vari dichetoni.

Preparammo dapprima questa base per diazotazione della α -naftilamina col metodo di E. Fischer ⁽⁴⁾: senonchè, l'esiguo rendimento che si otteneva anche facendo uso di un prodotto purissimo, e principalmente la difficoltà di avere della base pura, ci distolsero ben presto da questa via.

Potemmo infatti persuaderci che è condizione assolutamente necessaria per ottenere gli α -naftilosazoni, di poter disporre di α -naftilidrazina purissima.

⁽¹⁾ M. Padoa e L. Santi, questi Rendiconti 1910, II, 302; 1911, I, 675.

⁽²⁾ M. Padoa e F. Graziani, *ibid.*, 1910, I, 490.

⁽³⁾ Tutti gli osazoni da noi preparati appartengono alla forma β . (Vedi in proposito M. Padoa e L. Santi, questi Rendiconti 1910, II, 302).

⁽⁴⁾ Liebig's Annalen, 232, 236.