

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

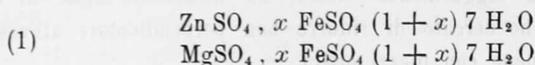
1912

Ho eseguito qualche esperienza anche con lamine cilindriche coassiali, una interna (o anche esterna), metallica fissata perpendicolarmente al disco rotante suddetto, l'altra esterna (o anche interna), di cartone sospesa al filo di torsione. Credo che questa disposizione, (cui sarebbe facile adattare cilindri di guardia) eviti in gran parte gl'inconvenienti che presenta l'uso dei due dischi suddetti; tuttavia ho trascurato di prender nota dei risultati ottenuti in una esperienza da lezione.

Chimica-fisica. — *Sulla dissociazione dei sali misti idrati.*
Nota di LUIGI ROLLA e GIOVANNI ANSALDO (1), presentata dal
Corrisp. A. GARBASSO.

1. La determinazione degli equilibri nei sistemi formati da sali misti idrati e dai prodotti della loro dissociazione è subordinata alla conoscenza della composizione di tutte le fasi che si trovano a coesistere.

Per questa considerazione, Ostwald non attribuisce alcun valore quantitativo alle esperienze di Hollmann (2), ma d'altra parte non sarebbe possibile coi metodi analitici diretti risolvere la quistione. Una via indiretta, almeno per alcuni casi particolari, può aversi studiando il comportamento nella dissociazione dei cristalli misti



alla temperatura, alla quale, secondo la teoria stabilita in una Nota precedente (3), le curve di tensione di vapore dei due sali si tagliano. È possibile infatti, a tale temperatura, avere un criterio, per lo meno qualitativo, sul grado d'idratazione del prodotto solido della dissociazione.

La condizione necessaria e sufficiente affinché in uno dei sistemi ternari (1) costituiti da tre fasi, una di queste, a temperatura costante, abbia una composizione tale che si possa esprimere linearmente in funzione di quella delle rimanenti, è che sia

$$dp = 0,$$

indicando con p la pressione a cui sistema è sottoposto (4).

Se si indica con

$$\begin{array}{l} m'_1, m'_2, m'_3; \\ m''_1, m''_2, m''_3; \\ m'''_1, m'''_2, m'''_3 \end{array}$$

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della R. Università di Genova.

(2) Lehrbuch der Allg. Ch. II, pag. 184.

(3) Questi Rendiconti, vol. XX (1911), ser. 5^a, 1^o sem., pag. 112.

(4) Roozeboom, *Heterogene Gleichgewichte*, III vol. (von F. A. H. Schreinemakers), pag. 285.

la massa dei componenti 1, 2, 3 rispettivamente nella prima, seconda e terza fase, e si pone

$$\begin{aligned} \frac{m_2'}{m_1'} &= c_2' , & \frac{m_3'}{m_1'} &= c_3' \\ \frac{m_2''}{m_1''} &= c_2'' , & \frac{m_3''}{m_1''} &= c_3'' \\ \frac{m_2'''}{m_1'''} &= c_2''' , & \frac{m_3'''}{m_1'''} &= c_3''' , \end{aligned}$$

nel nostro caso particolare, si ha

$$c_2''' = 0 \quad , \quad c_3''' = 0.$$

Quando la condizione sopra enunciata si verifica, si dovrà avere

$$(2) \quad \frac{c_2'}{c_3'} = \frac{c_2''}{c_3''}.$$

Fra i vari casi che si possono distinguere nello studio della dissociazione dalle miscele isomorfe c'è quello nel quale la curva di tensione si riduce a una retta che unisce i punti estremi nel diagramma (concentrazione, tensione), i quali rappresentano le tensioni dei sali semplici.

Ammettere queste ipotesi equivale a generalizzare la legge di Wüllner valida per le soluzioni e per le miscele binarie, per es., di benzolo e di cloruro di etilene e di bromuro di propilene, di tetracloruro di carbonio e toluolo, di acido carbonico e di cloruro di metile (¹).

Quando la tensione dei componenti, è identica, la retta diventa parallela all'asse delle concentrazioni, e dunque per ogni punto è valida la (2).

L'esperienza dice che per i sali monoclinali che possono riguardarsi come soluzioni solide di $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ nel $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, esiste realmente una temperatura alla quale la tensione del vapore è indipendente dalla concentrazione. Abbiamo dunque un sistema monovariante ternario e trifasico.

Anche nella teoria delle miscele binarie si considera il caso che la curva di tensione si riduca a una parallela all'asse delle ascisse (²), sebbene non vi sia ancora alcuna determinazione sperimentale in proposito (³).

Il risultato della teoria formulata dapprima da Gibbs (⁴) e generalizzata poi da Saurel (⁵) si può riassumere dicendo che la « condizione neces-

(¹) Roozeboom, loc. cit., vol. II, pag. 21.

(²) Ostwald, *Lehrbuch*, II, 2, pp. 589 e 614; Roozeboom, loc. cit., II vol., pag. 10; Planck, *Zeitschr. f. phyt. ch.*, 2, 404.

(³) Roozeboom, loc. cit., II vol., pag. 23.

(⁴) Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances*, pag. 156; Duhem, *Traité de Mécanique Chimique*, vol. IV, pp. 329 segg.

(⁵) Journ. of phys. chem. 5, 35.

saria e sufficiente affinché un sistema ternario costituito da tre fasi possa essere solo monovariante è che in esso avvenga una *reazione di fase*, ossia nel nostro caso, che si verifichi la (2).

2. La temperatura alla quale l'esperienza doveva essere eseguita fu determinata col metodo esposto nella Nota già citata.

È difficile ottenere per due misure consecutive esattamente lo stesso valore della temperatura alla quale il dislivello nelle due branche del manometro è nullo; e ciò si comprende quando si pensi alle numerose cause d'errore che non è facile eliminare.

Per otto esperienze successive si ebbero i seguenti valori:

16°,6; 16°,3; 16°,4; 16°,5; 16°,8; 16°,5; 16°,4; 16°,3.

In media, dunque, 16°,4 $[\theta = 289,49]$.

Se si calcola colla formola (13) della Nota più volte citata, ponendo

	Q ₀	C	A	
ZnSO _n , 7 H ₂ O	— 256	— 55,96	— 351,19	[T = 291,11]
FeSO _n , 7 H ₂ O	1100	— 60,46	— 229,4	[T = 303,77],

si ottiene

$$\theta = 303,1 \text{ (calcolato).}$$

I valori sperimentali introdotti in questo calcolo sono quelli di Frowein e di Cohen: la differenza notevole che si riscontra tra il valore della temperatura calcolata e, misurata quella si spiega osservando che troppo pochi sono i punti determinati della curva di tensione del ZnSO_n. 7 H₂O, troppo basso essendo il punto di trasformazione di questo sale. D'altra parte, un errore di una unità nella prima cifra decimale nel denominatore della (13), porta già ad errori notevoli nel calcolo di θ .

I cristalli misti venivano preparati con ogni cura a fine di evitare la facile ossidazione del sale ferroso. Si scioglievano a bagno maria, adoperando acqua distillata bollita, leggermente acidificata con H₂SO₄, quantità variabili di solfato ferroso e solfato di zinco purissimi, in una bevuta chiusa dalla quale era stata aspirata l'aria sostituendola con gas illuminante che aveva attraversato un grande tubo a U pieno di pomice imbevuta di una soluzione di pirogallolo e potassa. La temperatura, finchè la soluzione non era completa, si manteneva di qualche grado al di sotto del punto di trasformazione del ZnSO₄. 7H₂O, indi si abbassava fino a circa 14°, per non meno di 12 ore.

I cristalli misti che si formavano, raccolti rapidamente, venivano asciugati su carta bibula, compressi, polverizzati ed analizzati mediante una soluzione titolata di permanganato di potassio.

Pesando eguali quantità di una certa miscela di ZnSO₄. 7H₂O e di FeSO₄. 7H₂O, aggiungendo la stessa quantità di acqua e lo stesso numero

di centimetri cubici di H_2SO_4 normale e facendo la soluzione alla stessa temperatura (nello stesso termostato), e lasciando poi cristallizzare i sali misti a temperature diverse, si può misurare la solubilità del $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ nel solfato ferroso. I risultati di quattro determinazioni sono riassunte nella seguente tabella:

TABELLA I.

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Soluzione $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	acqua	H_2SO_4N	Temperatura di cristallizzazione	Sale misto $ZnSO_4 \cdot 7H_2O\%$
gr. 3,7	gr. 50	cc. 60	cc. 3	18°,0	4,627
				28°,0	3,718
gr. 3,0	gr. 45	cc. 45	cc. 3	19°,0	2,531
				25°,0	1,701

Queste misure possono dare un'idea, per lo meno qualitativa, del calore di solubilità del solfato di zinco nel solfato ferroso.

Le misure di tensione di vapore erano eseguite ponendo in una boccia del tensimetro differenziale un po' di solfato di zinco eptaidrato purissimo e nell'altra una certa quantità di sale misto. Il termostato era mantenuto almeno per 24 ore alla temperatura alla quale si faceva la lettura dell'altezza della paraffina sulle due branche del manometro. Il controllo si aveva ripetendo l'esperienza col solfato ferroso.

La seguente tabella riproduce i risultati di otto misure. La seconda colonna dà le temperature centigrade alle quali la tensione del sale misto e di quelli semplici è uguale.

TABELLA II.

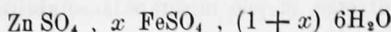
$FeSO_4 \cdot 7H_2O\%$ nel sale misto	Temperatura
96,28	16,35
95,37	16,30
93,13	16,4
89,47	16,5
74,75	16,5
66,20	16,4
55,09	16,1
37,46	16,4

È raggiunta così la prova che la dissociazione dei sali misti



monoclini è « normale », ossia ciascun sale componente vi si disidrata come

quando è isolato. La fase solida che prende origine è una soluzione solida a cui spetta la composizione

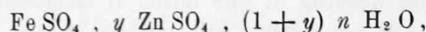


conservando x lo stesso valore che ha nel sale più idratato.

Ciò equivale d'altra parte a dire che il sale misto si comporta come la miscela greggia dei due solfati.

3. Secondo le esperienze di Hollmann, le curve di tensione di vapore dei sali misti idrati giacciono sempre al disotto della retta che congiunge le tensioni dei due componenti col diagramma (x, p) . Che anzi, secondo Hollmann, « l'aggiunta di piccole quantità di un sale isomorfo abbassa la tensione di quell'idrato che si trova in quantità preponderante (solvente solido), anche quando la tensione di vapore del sale aggiunto sia da sè più grande di quella dell'altro » (1).

Quando noi consideriamo i sali $\text{Fe SO}_4 , x \text{ Zn SO}_4 (1 + x) 7\text{H}_2\text{O}$, se l'isoterma ($T = \theta$) di tensione, al variare di x , non è rettilinea, bisogna necessariamente ammettere che il sale meno idratato, se è un sale misto, sia rappresentabile col simbolo



essendo $n < 7$, $y \neq x$.

Ciò si verifica per le soluzioni solide di $\text{Fe SO}_4 , 7\text{H}_2 \text{ O}$, ossia per i sali misti rombici. Ma se il risultato di Hollmann fosse generale, si escluderebbe senz'altro la possibilità che la curva sia ascendente, mentre che l'esperienza afferma che la tensione, al crescere di x , cresce sempre fino a che non sia raggiunto il limite della lacuna di miscibilità.

Qui la linea comincia a correre parallela all'asse delle ascisse, e il valore costante della tensione è quello che spetta al sale misto la cui composizione corrisponde a quella del limite dei sali rombici. C'è dunque una discontinuità, giacchè, se si assume come asse delle ascisse la retta congiungente i valori della tensione dei sali semplici e come origine quello corrispondente al solfato di zinco, ogni punto della curva relativo ai sali rombici rappresenta la differenza fra la tensione di questi e quella dei sali monoclinali.

Le misure, eseguite col tensimetro differenziale, non possono avere la precisione di quelle che si riferiscono ai sali monoclinali, perchè si tratta qui di apprezzare delle differenze, anzichè delle eguaglianze di tensione. L'esperienza, anche in questo caso era eseguita ponendo in una boccia del tensimetro alquanto solfato ferroso e nell'altra il sale misto. Mantenuto il termostato a $16^{\circ},4$ per almeno 24 ore, si ripeteva la misura sostituendo al solfato ferroso

(1) Hollmann, *Zeitschr. f. phys. Chemie.* 37, 195. Cfr. Bruni, *Feste Lösungen u. Isomorphismus*, pag. 15 e nota 23.

il solfato di zinco, e i risultati dovevano coincidere, almeno dentro certi limiti. I valori riportati nella tabella sono la media di parecchie determinazioni. Le letture si facevano con un buon catetometro Soleil. Gli ultimi numeri si riferiscono ai sali misti compresi nella lacuna di miscibilità, costituiti dunque da una miscela di cristalli delle due forme, rombica e monoclina.

TABELLA III.

(Fe SO ₄ , 7 H ₂ O) % nel sale misto	Differenza di tensione in mm. di paraffina (d = 0,80)
1,74	1,7
3,71	4,17
4,26	4,56
7,83	5,65
9,99	6,75
14,60	9,2
17,11	8,6
24,3	8,9
29,76	8,6

La conseguenza che si può trarre immediatamente da queste misure e da quelle riportate nella Tabella II è che la quantità relativa dei due solfati nel sale misto influisce sul grado di idratazione della soluzione solida che prende origine dal processo dissociativo. Ma il fenomeno non è continuo: i sali rombici solo danno luogo a una fase solida la cui idratazione non può essere determinata. La discontinuità nella curva di tensione permette di concludere che questo prodotto della dissociazione è una soluzione solida.

Sismologia. — Sul violento terremoto a Zante nel pomeriggio del 24 gennaio 1912. Nota di G. AGAMENNONE, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

Sebbene fino ad oggi siano pervenute, e soltanto per mezzo dei giornali politici, poche notizie su questo nuovo disastro che viene a colpire così inaspettatamente la bella isola di Zante alla distanza di soli 19 anni dall'ultimo e terribile periodo sismico che si scatenò nel 1893 sulla disgraziata isola, pure credo utile di riferire senza ritardo sulle registrazioni avutesi in questa occasione a Rocca di Papa ed a Roma ed in altri pochi osservatori italiani ed esteri, di cui finora si hanno notizie precise. Premetterò tuttavia un breve cenno dei principali risultati che dal chiarissimo professore comm. A. Issel, unitamente allo scrivente, furono dedotti da uno studio particolareggiato, eseguito in parte sul posto, in occasione del lungo periodo