

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica fisica. — *Sul calore specifico dei sali idrati* (1). Nota di LUIGI ROLLA e LUIGI ACCAME, presentata dal Corrispondente A. GARBASSO (2).

1. Gli equilibri nei sistemi eterogenei aventi una fase gassosa, si calcolano, in base al principio di Nernst, colla formola:

$$(1) \quad \ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\sum v \varphi(T) dT}{T^2} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{\sum n f(T) dT}{T^2} + \sum v_i,$$

dove K , Q_0 , R sono rispettivamente la costante di equilibrio, la tonalità termica della reazione per $T=0$, la costante dei gas = 1.985;

$\frac{d\varphi(T)}{dT}$, $\frac{df(T)}{dT}$ rappresentano rispettivamente i calori molecolari a pressione costante dei gas e dei corpi che costituiscono le fasi condensate; per $\sum v$, $\sum n$ s'intendono le somme algebriche delle molecole condensate e gassose che si formano e che scompaiono nelle reazione:

e le i sono le « costanti chimiche » dei corpi che costituiscono la fase gassosa.

La (1) si può scrivere

$$(2) \quad \ln K = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\sum v C_p + \sum n c) dT + \sum v_i,$$

dove $\sum C_p$ è la forma algebrica dei calori molecolari a pressione costante dei corpi gassosi, e $\sum n c$ è la somma algebrica dei calori molecolari dei corpi solidi.

Nel caso della dissociazione dei sali idrati, il calcolo numerico presuppone la conoscenza della variazione del calore molecolare del vapor d'acqua e della sua forma di condensazione colla temperatura, nonchè la conoscenza dei calori molecolari dei due sali idrati coesistenti col vapor d'acqua.

Ora, dalle misure di Dieterici (3), si deduce che il calore molecolare medio, tra 0° e 80°, dell'acqua, è precisamente 18; e dunque, ponendo, con Nernst (4),

$$\lambda = 13422 - 9,806 T,$$

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

(2) Pervenuta all'Accademia il 25 luglio 1913.

(3) Ann. d. Phys. (4), 16, 610 (1905).

(4) Verh. d. d. phys. Gesell. (1909), pag. 313.

essendo λ il calore molecolare di vaporizzazione dell'acqua, si ha

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_p - c = -9.806,$$

e, quindi,

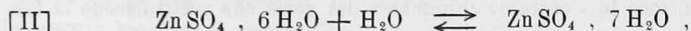
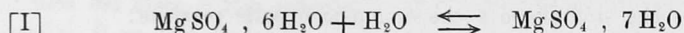
$$C_p = 8,19.$$

Nernst suppone altresì che la differenza tra il calore molecolare, a pressione costante, del vapore e della sua forma di condensazione, allo zero assoluto, sia eguale a 3,5: cosicchè il calore di vaporizzazione molecolare del ghiaccio venga espresso dalla relazione

$$q = 11938 + 3,5 T - 0,0096 T^2.$$

Quest'ipotesi è solo approssimata e provvisoria, e dunque c'è un'incertezza sul valore della « costante chimica » dell'acqua. La quale, se si dovessero generalizzare i risultati di certe esperienze sui gas biatomici ⁽¹⁾, dovrebbe avere un valore più piccolo di quello calcolato da Nernst ⁽²⁾.

2. Se si considerano due sali, per esempio il solfato di magnesio e quello di zinco eptaidrati, per cui si abbiano gli equilibri



alla temperatura assoluta T , alla quale il primo ha una tensione di dissociazione p e l'altro p' , si ha, per la (2),

$$(3) \quad \log p = -\frac{Q_0}{RT} + 1,75 \log T + \frac{B}{R} T + i$$

$$(4) \quad \log p' = -\frac{Q'_0}{RT} + 1,75 \log T + \frac{B'}{R} T + i,$$

essendo

$$R = 4,571$$

$$Q'_0 = Q' - 3,5 \times 290 - B \cdot 290^2$$

$$Q_0 = Q - 3,5 \times 290 - B' \cdot 290^2,$$

(dove Q, Q' è il calore molecolare d'idratazione a temperatura ordinaria),
e

$$B = \beta + (b - b_1) = \frac{C_p - \Sigma C_{\text{MgSO}_4} - 3,5}{2 \times (273,1 + t)}$$

$$B' = \beta' + (b' - b'_1) = \frac{C_p - \Sigma C_{\text{ZnSO}_4} - 3,5}{2 \times (273,1 + t)},$$

⁽¹⁾ Eucken, Preuss. Akad. d. Wiss., 1912, pag. 141.

⁽²⁾ loc. cit., pag. 325.

dove C_p è il calore molecolare del vapore a temperatura T ;

ΣC_{MgSO_4} , ΣC_{ZnSO_4} rappresentano le differenze dei calori molecolari delle due forme d'idratazione del solfato di magnesio e del solfato di zinco rispettivamente;

e t è la temperatura centigrada alla quale si fanno le misure calorimetriche.

Sottraendo la (4) dalla (3), si ha

$$RT \log \frac{p}{p'} = Q' - Q + (B - B')(T^2 + 290^2),$$

ossia

$$(5) \quad (B - B') = \frac{RT \log \frac{p}{p'} - (Q' - Q)}{T^2 - 290^2}.$$

Così è possibile di calcolare la differenza dei calori specifici dell'ultima molecola di acqua di cristallizzazione nei due sali alla temperatura t . Intanto, siccome nel nostro caso è $Q > Q'$ e, alle temperature alle quali sono valide simultaneamente le [I] e le [II],

$$p' > p,$$

dal lato qualitativo, senza fare calcoli, la semplice ispezione della (5) fa vedere che il calore specifico dell'ultima molecola del solfato di zinco eptaidrato supera quello della settima molecola del solfato di magnesio. Questo risultato, che impone un limite alla validità della legge di Garnier-Kopp, opportunamente generalizzato, può condurre a deduzioni interessanti sulla costituzione degli idrati, specialmente quando ci si ponga dal punto di vista della teoria werneriana.

La verifica sperimentale fu eseguita usando un calorimetro a toluolo ⁽¹⁾. La temperatura di questa era quella del ghiaccio fondente; e il sale, polverizzato, veniva messo in un cucchiaino di platino di circa 4 centimetri cubici di capacità, il quale era poi immerso in una grande provetta, in fondo alla quale si trovava un po' di mercurio, posta in un termostato a 18°. La tara dell'apparecchio fu fatta coll'acqua e, come media di parecchie determinazioni, tutte concordanti, si trovò che un grado della scala corrispondeva a 1,037 calorie.

I sali venivano analizzati di volta in volta. Provenivano dalla fabbrica Merck. Il solfato di zinco a sei molecole di acqua veniva preparato facendo la soluzione satura del sale eptaidrato e mantenendola a una temperatura di circa 45° per almeno una giornata.

⁽¹⁾ Vedi Schottky, Phys. Zeit. 10, 634 (1909).

La seguente tabella dà i risultati ottenuti:

Solfato di zinco.

Peso del sale adoperato	Molecole d'acqua di cristall.	Gradi della scala (1)	Calore molecolare
3,2331	6,84	18,1	91,824
3,2269	6,83	18,3	92,783
2,0774	6,87	11,6	91,768
2,6576	6,34	14,5	84,540
2,8950	6,33	15,7	85,617

Siccome ciascuno di questi rappresenta una miscela di sale epta- ed esa-idrato, dai valori di questa tabella, stabilendo dei sistemi di equazioni lineari a due incognite, e poi prendendo la media dei valori ottenuti, si ricava, per $t = 9^\circ$,

$$\text{Calore molecolare del } \text{ZnSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O} = 93,66$$

$$\text{ " " " } \text{ZnSO}_4, 6 \text{H}_2\text{O} = 80,75 .$$

Cosicchè l'ultima molecola di acqua nel solfato di zinco eptaidrato ha un calore molecolare uguale a 12,91 calorie.

Quanto al solfato di magnesio, l'esperienza fu condotta in modo identico; solo si preparava il sale meno idratato formando la soluzione satura di quello con sette molecole d'acqua di cristallizzazione e mantenendolo per una giornata alla temperatura di circa 60° , e cioè al di sopra del punto di trasformazione. Bastava per ciò scaldare, in una stufa o in un termostato, a questa temperatura, il sale eptaidrato in un vaso chiuso, e poi asciugarlo rapidamente su carta bibula.

La seguente tabella dà i risultati ottenuti:

Solfato di magnesio.

Molecole d'acqua di cristallizzazione	Calore specifico
6,00	0,357
5,96	0,341
5,95	0,351
6,03	0,353
6,1	0,350

Dai numeri dell'ultima colonna si deduce che, in media, il calore molecolare del solfato di magnesio esaidrato è da porsi uguale a 79.657 calorie.

Prendendo come base il valore trovato da Kopp (*), il calore molecolare del solfato di magnesio eptaidrato sarebbe 88,97. Allora quello dell'ultima molecola d'acqua di cristallizzazione sarebbe 9,31.

(1) Ogni numero rappresenta la media di parecchie determinazioni.

(*) Landolt-Börnstein, Meyerhoffer, ed. 1913, pag. 309.

Dalla (5), ponendo

$$Q' = 14026$$

$$Q = 14576$$

$$T = 291,1$$

$$\log \frac{p}{p'} = 0,1732$$

e

$$\Sigma C_{ZnSO_4} = 12,91$$

si calcola

$$\Sigma C_{MgSO_4} = 10,09$$

Senonchè, esperienze accurate sul sale di magnesio eptaidrato ci hanno dimostrato che il calore specifico di questo si avvicina assai a quello dell'esaidrato, sicchè la differenza tra il valore teorico e quello sperimentale crescerebbe ancora.

Questa asserzione è dimostrata dai numeri seguenti:

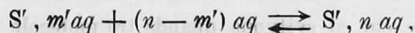
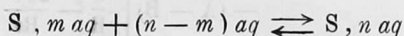
Solfato di magnesio.

Molecole d'acqua	Calore specifico
6,96	0,348
6,78	0,357
6,82	0,349

Dai quali risulta che la differenza dei calori molecolari del sale eptaidrato ed esaidrato scenderebbe a 6,86 calorie.

3. Per il calcolo dei calori molecolari dei sali idrati è interessante di considerare il caso in cui $p = p_1$.

In base alle (2), per due sali che dessero luogo agli equilibri



si avrebbe

$$\log p^{(n-m)} = -\frac{Q_0}{RT} + (n - m) 1,75 \log T + \frac{A}{R} T + (n - m) i$$

$$\log p^{(n-m')} = -\frac{Q'_0}{RT} + (n - m') 1,75 \log T + \frac{A'}{R} T + (n - m') i$$

$$(m - m') \log p = \frac{Q_0 - Q'_0}{RT} + (m - m') 1,75 \log T + \frac{(A - A')}{R} T + (m - m') i$$

essendo

$$Q = Q^0 + (n - m) \times 3,5 \times 290 - A \cdot 290$$

$$Q' = Q'_0 + (n - m') \times 3,5 \times 290 - A' \cdot 290$$

con

$$A = \frac{(n - m) \beta - \Sigma c - (n - m) 3,5}{2 \times (273,1 + t)},$$

$$A' = \frac{(n - m') \beta - \Sigma c' - (n - m') 3,5}{2 \times (273,1 + t)},$$

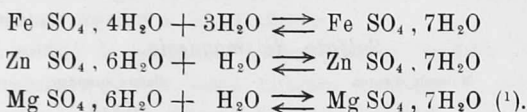
dove Σc , $\Sigma c'$ significano rispettivamente le differenze dei calori molecolari dei due sali $S, n aq$; $S, m aq$ e $S', n aq$; $S', m' aq$.

Si otterrebbe infine

$$(6) \quad - (m - m') \log p = \frac{Q - Q'}{RT} - \frac{(m - m') 3,5 \log T}{RT} -$$

$$- (m - m') 1,75 \log T - (m - m') i - (A - B) \left[\frac{T}{R} + \frac{290^2}{RT} \right].$$

Il caso particolare in cui $n = 7$, $m = 4$; $m' = 6$, si conosce assai bene sperimentalmente per quanto riguarda gli equilibri:



In questo caso, la (6) si scrive:

$$\frac{Q'' - Q'}{R\theta} - \frac{7 \times 290}{R\theta} - 3,5 \log \theta - 2i -$$

$$- (A - B) \left[\frac{\theta}{R} - \frac{290^2}{R\theta} \right] = - 2 \log p_1,$$

$$\frac{Q'' - Q'}{R\tau} - \frac{7 \times 290}{R\tau} - 3,5 \log \tau - 2i -$$

$$- (A - B) \left[\frac{\tau}{R} - \frac{290^2}{R\tau} \right] = - 2 \log p_2,$$

dove Q'' è il calore che si sviluppa quando tre molecole d'acqua, allo stato di vapore, si uniscono, alla temperatura ordinaria, al solfato ferroso tetra-

(1) La teoria svolta da uno di noi in un lavoro precedente (Gazz. Chim. it. (1912), vol. XLII, pag. 290) parte, realmente dall'ipotesi, accettata del resto in tutti i trattati classici, che anche nella dissociazione del solfato ferroso eptaidrato si formi il sale a sei molecole di acqua. Esperienze e analisi accurate fanno ritenere che si formi il tetraidrato, e ciò sta in accordo coi risultati di Fraenkel (Z. anorg. Ch. 55, 223 (1907) avuti studiando la curva di solubilità del $\text{Fe SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$.

Per la ricerca di allora, che riguardava i sali misti di solfato ferroso e di solfato di zinco e di magnesio, era assolutamente indifferente il conoscere la forma di idratazione dei sali che prendevano origine dal processo dissociativo; e perciò i risultati non mutano in nulla.

idrato; θ , τ sono rispettivamente le temperature assolute alle quali il solfato di zinco eptaidrato e quello di magnesio hanno la stessa tensione (rispettivamente p_1 e p_2) del solfato ferroso.

Inoltre si deve porre

$$A = \frac{3B - \Sigma C_{(Fe SO_4 \cdot 7H_2O - Fe SO_4 \cdot 4H_2O)} - 3 \times 3,5}{2(273,1 + t)}$$

Dalle (7) e (8) si calcola, come valore medio,

$$\Sigma C_{(Fe SO_4 \cdot 7H_2O - Fe SO_4 \cdot 4H_2O)} = 27,16,$$

ponendo

$$\Sigma C_{Mg SO_4} = 6,86 \quad e \quad \Sigma C_{Zn SO_4} = 12,91,$$

$$\theta = 289,5 \quad \tau = 317,1$$

$$p_1 = 0,0102 \text{ (atmosfera)} \quad p_2 = 0,0675 \text{ (atmosfera)}.$$

Nella seguente tabella sono riassunti i risultati delle esperienze sul solfato ferroso. Per preparare il sale meno idratato si faceva la soluzione satura del sale ferroso eptaidrato in una bevuta munita di un tappo con due fori per i quali passavano due tubi di vetro, da uno dei quali si aspirava colla pompa ad acqua e dall'altro s'introduceva una corrente di gas illuminante, privato di tutte le sostanze ossidanti mediante gorgogliamento in una soluzione di pirogallolo e potassa.

Riempita così di gas la bevuta, a pressione ridotta, si teneva per molte ore in un termostato a 60 gradi: il sale ottenuto si asciugava rapidamente e si analizzava precipitando il ferro con ammoniacca e pesandolo come sesquiossido.

TABELLA.

Peso	Mol. d'acqua	Deviazione	Cal. mol.
2,3478	4,886	12,5	72,9371
3,3301	5,045	17,2	72,9371
2,4171	5,067	12,9	74,5373
2,9413	5,040	15,4	72,8274
2,9984	7,0393	17,85	92,843
2,9600	7,023	{ 17,05 } 16,85	91,451

Con questi dati, considerando che ciascun sale è la miscela di eptaidrato e di tetraidrato, si calcola

$$\text{Cal. mol. } Fe SO_4 \cdot 7H_2O = 92,147$$

$$\text{Cal. mol. } Fe SO_4 \cdot 4H_2O = 63,587.$$

Dunque il valore trovato per

$$\Sigma C_{(Fe SO_4 \cdot 7H_2O - Fe SO_4 \cdot 4H_2O)}$$

è 28,56. L'accordo fra la teoria e l'esperienza è sufficiente, dato il genere di misure e gli errori notevoli a cui vanno soggette.

4. Le misure eseguite sul sale di zinco e su quello di magnesio monidrati provarono che, in media, il calore molecolare del primo è 34,73 (a 9°), e quello del secondo è 33,21.

Dunque la legge di Garnier-Kopp si trova, almeno approssimativamente, verificata, quando si consideri il calore specifico di un numero notevole di molecole di acqua. Ciò significa che il valore, eccezionalmente alto, dell'ultima molecola d'acqua del solfato di zinco, e quello, più basso, dell'ultima molecola d'acqua del solfato di magnesio trovano un compenso in modo che, in media, il calore molecolare totale dell'acqua di cristallizzazione è, alla temperatura ordinaria, uguale a quello del ghiaccio.

Chimica. — *I componenti dell'essenza di Seseli Bocconi* ⁽¹⁾.
Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO ⁽²⁾.

Lo studio dell'essenza di Seseli Bocconi fu da noi iniziato nel 1911 ⁽³⁾. Furono allora trovati nella essenza due Terpeni: L. α -Pinene, in prevalenza, e D. β -Fellandrene, composti aldeidici ed alcoli. Si constatò l'assenza di Fenoli. Scopo di questa ricerca fu di stabilire le formole dei composti aldeidici ed alcoolici, i loro rapporti, ricercare gli acidi che esistono in piccola quantità allo stato libero, ed in prevalenza combinati cogli alcoli.

Distillammo kgr. 574 di pianta (proveniente dall'isola di S. Pietro, dalla località detta « Tacche Gianche ») che ci diedero gr. 1174 di essenza (resa 2,4 %). Costanti: Nd. 1,4652 ($T = 22^\circ$); $\alpha_d = + 3^\circ,82$; $P_s = 0,8526$; N.° ac. 1, 1; I. s. 56,02; I. Acetil. 77,2. Alcool comb. = 15,40 %; Etere 7,352 %.

L'essenza che colora energicamente il reattivo di Schiff, si sbatte con bisolfito per toglierne i composti carbonilici che danno composti bisolfitici ben cristallizzati. Di questi ci occuperemo più avanti. L'essenza dopo questo trattamento e successiva lavatura con acqua e carbonato sodico, si secca e si distilla frazionatamente nel vuoto sino a raggiungere la temperatura di 96°; facendo 5 frazioni: I (80°), II (86°), III (91°), IV (94°), V (96°) (H = 30 mm.) che costituiscono la parte terpenica della essenza ossia (come risulta dalla Nota precedente) il miscuglio di L. α -Pinene e di D. β -Fellandrene; il primo prevalente nelle prime ed il secondo nelle ultime frazioni.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 18 luglio 1913.

⁽³⁾ Accad. Lincei, vol. XX, ser. 5^a, 2° sem., fasc. 6°, pag. 249 e fasc. 9°, pag. 481; Gazz. Chim., anno XLIII, parte I, pag. 402.