ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

senso delle scariche; avendosi suono più forte allorchè è isolato l'estremo opposto al senso delle scariche.

I dispositivi descritti, semplici come parte aerea e come istrumenti herziani, sono poco ingombranti e di poco costo. Essi rappresentano la riunione di cose note formanti un tutto che risolve un problema nuovo e di grande importanza per la meteorologia, quale è quello di conoscere con molto anticipo l'approssimarsi di temporali e la loro provenienza; il che non permettono sempre di conoscere i mezzi di cui finora dispongono gli osservatori meteorologici.

Ben lieto se questa mia Nota porterà ad una installazione di prova in un osservatorio, mi metto a disposizione per collaborare alla sistemazione del dispositivo per la migliore riuscita.

Chimica-fisica. — *La tensione superficiale e l'idratazione in soluzione* (1). Nota di M. Padoa e G. Tabellini, presentata dal Socio G. Ciamician.

La questione dell'associazione fra solvente e corpo sciolto, per quanto sia stata attaccata con mezzi varî, può dirsi ancora controversa, almeno dal punto di vista quantitativo. Mendelejeff (2) ammise che le molecole *intere* potessero dare un certo numero di idrati, ben definiti, ed in generale con poche molecole d'acqua. Appena sorta la teoria della dissociazione elettrolitica, Ciamician (3) ebbe primo l'idea della idratazione degli ioni, che, come egli dice, doveva sorgere quasi come conseguenza della teoria della dissociazione.

Nei tempi più recenti, fra i più caldi fautori di una teoria degli idrati, troviamo Washburn, l'Armstrong e collaboratori, e soprattutto il Jones (4) che vede nelle deviazioni dalle leggi delle soluzioni diluite, nelle anomalie dell'assorbimento della luce, ed in altri fenomeni, altrettante prove rigorose dell'idratazione di molecole e ioni sciolti, non solo, ma vuol trarne deduzioni quantitative, calcolando il numero di molecole d'acqua combinate nei varî *solvati*. Non occorre dire che questi risultati quantitativi variano assai secondo il metodo seguìto; così mentre Jones (5) trova, in base ai punti di congelamento, che in una soluzione circa $^1/_4$ molecolare di bromuro di litio ogni

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Zeitschr. für Physik. Chemie (1887), I, 273.

(3) Questi Rendiconti, 1891, I, 16.

(4) Vedi ad es. Am. Chem. Journal, *23*, 89 (1900) (Jones e Chambers); Jones, Journal de Chimie Physique (1905), 455; (1912), 217.

(5) Journal de Chimie Physique (1903), 489.

molecola del sale è associata con 17,8 molecole d'acqua, Riesenfeld e Reinhold [1] da misure della mobilità degli ioni e di numeri di trasporto trovano che, a diluizione infinita, ogni ione litio trasporta 150 a 158 molecole d'acqua ed ogni ione bromo 20, talchè ogni grammimolecola dissociata dovrebbe assumere circa 170 molecole d'acqua. Neppure la considerazione che i dati del Jones si riferiscono ad una soluzione non diluitissima, bastano a giustificare l'enorme diversità dei risultati; si consideri del resto che alla concentrazione detta, il sale è dissociato per $^3/_4$ e quindi non molto lontano dalla condizione limite. Si noti ancora che secondo il Jones l'idratazione in soluzione talvolta aumenta e talvolta diminuisce coll'aumentare della concentrazione, e talvolta ancora presenta un massimo ad una certa concentrazione, mentre secondo Riesenfeld e Reinhold l'idratazione massima si ha sempre a diluizione infinita. Ma forse la grande diversità dei risultati ha in parte la sua ragione nella natura stessa del fenomeno per la grande instabilità dei complessi idrati, e forse non vi ha un altro ordine di fatti in cui si debba rimanere maggiormente incerti fra la qualità fisica o chimica dell'attrazione esercitata fra le molecole del solvente e quelle del corpo sciolto. Certamente l'esistenza di sali cristallizzati con un numero più o meno grande di molecole d'acqua parla in favore dell'esistenza di veri composti anche in soluzione, almeno per ciò che riguarda alcune delle molecole di solvente congiunte a quelle disciolte. Se però si considera che la stabilità di molti composti (corpi racemici, composti fra metalli ecc.) è quasi completamente legata allo stato solido, viene fatto di pensare che nelle soluzioni il numero di molecole di solvente così combinate non debba essere tanto grande come certi calcoli potrebbero far credere. Il fatto che gli ioni nel migrare attraverso il solvente ne possano trascinare una forte quantità, non sembra costituire una prova che tutte le molecole di solvente trascinate siano veramente combinate.

Un'altra questione strettamente connessa a quella degli idrati in soluzione è la seguente: in qual misura il potere d'idratazione competa alle molecole intere ed agli ioni. Nessuno può dubitare che l'idratazione sia possibile in entrambi; ma sembrerebbe che i più volessero ammettere che la tendenza a combinarsi col solvente fosse maggiore per gli ioni. Tuttavia vi sono certe esperienze le quali farebbero piuttosto pensare, secondo il nostro avviso, ad un potere d'idratazione uguale: il colore delle soluzioni di cloruro e bromuro di rame e di cobalto [2] non varia sensibilmente coll'ag-

[1] Zeitschrift für Physik. Chemie (1909), *66*, 672.

[2] Lewis, Zeitschrift für Physik. Chemie, *52* (1905), 224; *56* (1906), 223. Vedi anche Washburn, *Hydrates in solution* (1909), *66*, 513. Che il colore delle soluzioni non abbia a che fare con la ionizzazione, almeno nella più parte dei casi, come voleva Ostwald, lo ha fatto notare per primo Magnanini (Gazz. Chim. ital., 1893; vedi anche Mem. R. Acc. Scienze Modena, 1912). Ciò è stato confermato poi in modo esauriente dai recenti lavori di Hantzsch (vedi ad es., Berichte, 1911, 44, 1783).

giunta di sali contenenti rispettivamente ione cloro e ione bromo; varia invece se il corpo aggiunto è avido d'acqua, e ciò indipendentemente dalla qualità e dal grado di ionizzazione. Le variazioni di colore sono dunque dovute almeno in gran parte a variazioni nel grado d'idratazione, e su quest'ultima, come sul colore, non avrà dunque influenza la retrocessione della dissociazione prodotta da un eccesso di un ione comune.

Finalmente, di un'altra proprietà dei solventi non ci sembra abbiano tenuto conto tutti gli autori che si sono occupati di questo argomento: e cioè dell'associazione. Non può negarsi che la polimerizzazione del solvente possa avere un'influenza nelle sue relazioni col corpo sciolto, e ciò, sia che si consideri la questione dal punto di vista della mole dei complessi formati, sia che si voglia indagare l'origine delle variazioni di contenuto di energia durante la soluzione. Ora il solvente più comune, l'acqua, è indubbiamente polimerizzato; e ci sembra, in accordo in questo con H. E. Armstrong (1), che le molecole del corpo che si scioglie, per combinarsi con l'acqua, debbano prima di tutto depolimerizzarla; avvenuto ciò, non è detto che non si possano formare anche dei grossi complessi, ma intanto bisogna por mente al fatto, che se si considera, ad esempio, l'acqua in condizioni usuali come costituita in media da complessi $(H_2O)_3$ per arrivare nelle soluzioni ad un *grado d'associazione medio* uguale a quello del solvente puro, bisogna che ogni molecola o ione del corpo sciolto assuma qualche molecola semplice d'acqua.

Misure di tensione superficiale sopra delle soluzioni acquose sono state fatte in precedenza da Quincke (2), Traube (3), Buliginsky (4) ed altri; sopra miscele di acqua ed alcool sperimentò Grunmach (5) e sopra soluzioni saline in alcool Cederberg (6). Inoltre Whatmough (7) determinò il valore della tensione superficiale in molte miscele binarie. Le costanti di Eotvös vennero determinate per soluzioni acquose di cloruri, solfati e nitrati da Grabowski e Paun secondo i quali il grado di associazione non varia nel processo di soluzione; altre determinazioni sono dovute a Zemplèn (8) secondo il quale devesi tener conto della dissociazione dei sali sciolti. Più interessanti per noi sono alcune misure di Linebarger (9) sopra soluzioni acquose di acido solforico, dalle quali l'A. conclude che si ha forte associazione.

(1) Chemical News, *39*, 28.
(2) Poggendorf Ann., *160*, 565 (1877).
(3) Journal f. Prakt. Chemie, *31*, 197 (1885).
(4) Poggendorf. Ann., *134*, 440.
(5) Annalen d. Physik, *38*, 1018.
(6) Journal de Chimie Physique, 1911, 3.
(7) Zeitschrift für Physik. Chemie *39*, 129.
(8) Ann. d. Physik. *20*, 873, *22*, 390.
(9) Centralblatt 1900, I, 580.

Il metodo di misura da noi adottato è quello di Morgan e Higgins [1] che ha dato buoni risultati anche a M. Padoa e F. Bovini [2] nelle misure riguardanti i racemi liquidi ed i relativi componenti attivi, che vennero poi confermate perfettamente da altre misure compiute, forse nello stesso tempo, e certamente senza sapere delle nostre, da Duncan Mitchell e Clarence Smith [3] sulle medesime sostanze, col metodo dell'ascensione capillare.

Il metodo Morgan consiste nella determinazione del peso delle goccie che si staccano dall'estremità di un tubo di vetro di forma e dimensioni opportune. In realtà si misura, per mezzo di un lungo capillare preventivamente tarato, il volume di ogni goccia, e, per mezzo della densità data da un picnometro, il peso delle goccie. Tutto l'apparecchio deve essere chiuso ed immerso in un termostato, che in questo caso sarà un grande recipiente di vetro. L'agitazione dell'acqua si può fare con un molinello ad aria calda; noi abbiamo anche pensato di sospendere il molinello sopra il recipiente per mezzo di scatole a sfere come si usano per le biciclette, e ciò per evitare l'ingombro di un albero che discenda in fondo al recipiente ed il pericolo che il peso possa romperlo.

Dopo aver costruito un apparecchio adatto con un tubo d'efflusso del diametro esterno di circa mm. 6, abbiamo verificato il suo funzionamento sopra un liquido a comportamento conosciuto, cioè il benzolo. I risultati sono i seguenti:

Temperatura	Lunghezza del capillare corrispondente a 1 goccia (mm.)	Peso della goccia mg.	K
20°	35,5	31,169	
30	34,5	29,592	2,68
40	33,5	28,078	2,61

Da questi si calcola una costante media K = 2,64 che corrisponde molto bene al valore di Morgan [4] K = 2,57.

Ciò posto siamo passati al solvente che più c'interessava, l'acqua:

Temperatura	Lunghezza del capillare corrispondente a 1 goccia	Peso della goccia mg.	K
20°	77,4	77,262	
30	76,3	75,064	1,42
40	75,3	72,984	1,32
50	74,3	70,847	1,33

(1) Zeitschrift für Physik. Chemie, *64*, 170.
(2) Vedi F. Bovini, *Sull'esistenza dei racemi allo stato liquido*, tesi di laurea (1912).
(3) Journal of the Chemical Society (1913), 489.
(4) Zeitschrift für Physik. Chemie, *63*, 163.

Il valore medio è $K = 1,35$; esso è soddisfacente se si considera che per mezzo dell'ascensione capillare altri autori dànno un valore medio di 1,12, e che i valori ottenuti con le goccie sono sempre un po' più elevati di quelli ottenuti con l'altro metodo.

In seguito noi abbiamo eseguito delle misure sopra soluzioni mono- e triplomolecolari di cloruro ammonico; con soluzioni monomolecolari di cloruro di cobalto; con soluzioni monomolecolari di bromuro di sodio; con soluzioni monomolecolari di cloruro di magnesia e finalmente con soluzioni mono-, bi- e triplomolecolari di acido cloridrico [1]. I risultati ottenuti sono i seguenti:

	Temperatura	Lunghezza del capillare corrispondente a 1 goccia	Peso delle goccie in mg.	K
I	20°	80,0	83,632	
	30	79,3	81,848	1,27
NH_4Cl	40	78,5	80,004	1,25
sol. N.	50	77,8	78,282	1,21
II	20	79,9	81,194	
	30	78,3	78,542	1,80
NH_4Cl	40	76,7	75,975	1,76
sol. 3 N.	50	75,2	73,519	1,67
III	30	78,5	86,180	
$CoCl_2$	40	77,3	83,846	1,71
sol. N.	50	76,1	81,522	1,71
IV	30	79,4	83,128	
	40	78,3	80,869	1,50
Na Br	50	77,3	78,712	1,44
sol. N.				
V	30	23,0	80,362	
	40	21,4	78,045	1,65
$MgCl_2$	50	20,8	75,769	1,62
sol. N.				
VI	30	23,5	80,884	
	40	23,0	79,059	1,20
H Cl	50	22,5	77,277	1,17
sol. N.				
	30	23,0	80,444	
H Cl	40	22,7	79,342	0,73
sol. 2 N.	50	22,3	77,932	0,93
	30	22,4	79,828	
H Cl	40	22,1	78,690	0,73
sol. 3 N.	50	21,8	77,590	0,72

[1] Si noti che non potemmo ottenere, per cause non determinate, risultati costanti con soluzioni 2 N e 4 N di NH_4Cl; con soluzioni $\frac{1}{2}$ N, 2 N, 3 N di $CoCl_2$, con soluzioni 2 N di Na Br ed $MgCl_2$, con soluzioni di H Cl oltre il triplonormale. Così pure non si prestarono alle misure il cloruro d'alluminio, l'allume, gli acidi bromidrico e iodidrico.

I gruppi V e VI di misure furono eseguiti con un apparecchio diverso da quello impiegato in precedenza. Ogni dato è la media di molte misure.

Il valore della costante K è calcolato mediante la formula

$$K = \frac{p\left(\frac{M}{d}\right)^{\frac{2}{3}} - p_1\left(\frac{M}{d_1}\right)^{\frac{2}{3}}}{t_1 - t}$$

dove p e p_1 sono i pesi delle goccie [1] alle temperature t e t_1, d e d_1 sono le densità delle soluzioni a quelle stesse temperature, ed M il *peso molecolare medio* del liquido. Solitamente, trattandosi di un solvente puro, M sarebbe il peso molecolare del solvente stesso, $\frac{M}{d}$ ed il volume ed $\left(\frac{M}{d_1}\right)^{\frac{2}{3}}$ la superficie molecolare. Noi abbiamo creduto lecito estendere il concetto di superficie molecolare anche ad una miscela liquida, e perciò in luogo del peso molecolare del solvente abbiamo introdotto il peso molecolare medio, ottenuto prendendo in considerazione i numeri di molecole e le grandezze molecolari del solvente e del corpo sciolto.

Si noti però che questa variazione non implica, per soluzioni poco concentrate come le nostre (nei riguardi dei rapporti molecolari), che piccole differenze nei valori di K; e se si volesse obbiettare che la superficie di una soluzione potrebbe essere costituita da puro solvente, si può mostrare facilmante che mantenendo ad M il valore del solvente, K varia assai poco; così nel gruppo I scenderebbe soltanto da 1,24 a 1,155 [2]. Ed ora veniamo a considerare i risultati; nel gruppo I abbiamo per soluzioni monomolecolari una costante leggermente superiore a quella dell'acqua, e per soluzioni trimolecolari una costante leggermente inferiore, ciò che starebbe ad indicare che nel primo caso sarebbero combinate poche molecole d'acqua, e che la associazione si farebbe più sensibile nelle soluzioni triplomolecolari, così da formare complessi di mole un po' maggiore di quelli dell'acqua pura.

Nei gruppi II, III e IV abbiamo ottenuti con soluzioni monomolecolari valori di K leggermente più alti di quelli dell'acqua, ciò che starebbe ad indicare una limitata associazione fra solvente e corpo sciolto, per quanto

[1] Si noti che il peso delle goccie indica direttamente il valore relativo della tensione superficiale, riferendosi naturalmente ad un medesimo apparecchio di deflusso; essa ci risulta, come ai precedenti sperimentatori, superiore per le soluzioni rispetto al solvente puro.

[2] Guye, in una recente pubblicazione [Journal de Chimie Physique (1911), 505], sostiene che non si può dar fede alle misure della tensione superficiale nei riguardi della costituzione *interna* di un liquido; in altri termini, un composto che può esistere all'interno, potrebbe non esistere, secondo Guye, alla superficie, o viceversa. Noi crediamo che per giudicare su tale questione occorrano degli studî piezochimici; in ogni caso sarà sempre interessante accertare lo stato molecolare alla superficie dei liquidi.

riesca difficile comprendere da qual causa provengano gli aumenti nei valori di K rispetto all'acqua.

I migliori risultati, secondo il nostro avviso, li abbiamo ottenuti nel gruppo V con soluzioni di acido cloridrico; risultati che crediamo ci autorizzino a dare alle misure di tensione superficiale il valore di un criterio, almeno qualitativo, per giudicare della quantità di solvente combinata al soluto. È indubitato che l'acido cloridrico si combina con l'acqua: la sua grande solubilità l'innalzamento del punto d'ebullizione rispetto all'acqua, l'assenza di proprietà acide in soluzioni non acquose, ne sono altrettante prove. Ora ciò è rivelato chiaramente anche dai valori di K che per soluzioni normali sono di 1,17 a 1,20, per soluzioni doppio normali variano da 0,73 a 0,93 e per soluzioni triplonormali da 0,72 a 0,73. Per quanto noi sappiamo, non sono mai state trovate per altri liquidi, costanti così basse, che indicano fortissima associazione. Dalla diminuzione, prima rapida, poi più lenta dei valori di K sembra si possa arguire che nelle soluzioni triplo normali il massimo dell'associazione è quasi raggiunto; si noti che il rapporto molecolare corrispondente è per soluzioni normali 1 $HCl : 54,3\ H_2O$; per soluzioni doppio normali 2 $HCl : 53,2\ H_2O$; e per soluzioni triplo normali 3 $HCl : 52,2\ H_2O$.

Le presenti esperienze non ci hanno dato risultati esaurienti, sia perchè non tutte le sostanze prese in esame si prestavano a misure con questo metodo, sia ancora perchè le misure stesse non potevano estendersi entro larghi limiti di concentrazioni. Tuttavia ci sembra che i dati esposti sieno tali da rendere abbastanza promettente un'estensione delle ricerche in questo senso.

Chimica fisica. — *Solubilità e attività.* Nota di G. Pellini e A. Coppola, presentata dal Socio G. Ciamician.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.