

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

alla loro morte lasciano un deposito di questo elemento in uno stato fisico tale da rendere facile la sua cristallizzazione, come ha dimostrato Winogradsky (1). Però non credo che siano state queste le forme prevalenti, perchè, dove esse esistono attualmente (e ciò non è raro), esse non formano notevoli depositi di zolfo; e poi è noto che esse molto spesso ossidano ulteriormente lo zolfo trasformandolo in anidride solforosa, che passa poi ad anidride solforica, dando così origine a solfati. Io penso, invece, che la principale parte del fenomeno spetti a batteriacee ossidanti, proprio come per i depositi di idrossido di ferro dell'Amiata.

Una prova assoluta di questa ipotesi non si ha, e forse non si avrà mai; ma sarà utile osservare con qualche dettaglio che essa spiega assai bene l'intima struttura dei depositi di zolfo, specialmente quando questo minerale presenta la così detta struttura *soriata*, nella quale sottili straterelli solfiferi si alternano con straterelli di calcare non solfifero, o molto povero di zolfo.

Chimica. — *Sullo stato dell'acido carbonico nel sangue.*
II. *Mobilità dell'ione HCO₃' alla temperatura 18° C.* Nota dei dottori E. D'AGOSTINO e G. QUAGLIARIELLO, presentata dal Corrisp. FILIPPO BOTTAZZI (2).

Questa ricerca ci è stata necessaria per preparare la via allo studio della dissociazione dei bicarbonati e dell'acido carbonico, studio che sarà pubblicato in seguito.

Esistono in letteratura soltanto i dati di Walker e Cormack (3), per la sola temperatura 18° C: questi autori hanno misurata la conduttività elettrica specifica di soluzioni abbastanza diluite di bicarbonato sodico, sia in acqua pura, che in acqua contenente un poco di acido carbonico. Le due serie di misure, in acqua pura ed in acqua carbonica, dettero risultati pressochè eguali, e perciò i detti autori credettero potere escludere che l'idrolisi del bicarbonato alteri notevolmente i valori della conduttività. I dati degli autori summentovati, ricalcolati da noi per la riduzione in Ohm reciproci e per l'adozione dei valori più recenti determinati dal Kohlrausch, sono i seguenti:

(1) Winogradsky, *Ueber Schwefelbakterien* (Bot. Zeitung, XLV, 1887; cfr. anche Stützer, *Die wichtigsten Lagerstätten der Nicht-Erze* (Berlin 1911), Bd. I, pag. 260.

(2) Nota I, cfr. questi Rendiconti (5), vol. XXIII, 1° sem., fasc. 10, pag. 844, a. 1914.

(3) Walker e Cormack, *Journ. chem. Soc.*, vol. 77, pag. 5, a. 1900, e Walker, *Zeitschr. f. physik. Ch.*, vol. 32, pag. 137, a. 1900.

1. *Dati di Walker & Cormack.*

Moli di bicarbonato sodico per litri di soluzione = n	Conduttività specifica = κ	Conduttività molecolare $\mu = \frac{1000\kappa}{n}$
0,0 3125	0,0 ₃ 2195	70,1
0,0 1562	0,0 ₃ 1147	73,4
0,0 ₃ 7810	0,0 ₃ 5940	76,0
0,0 ₃ 3905	0,0 ₃ 3085	78,9
0,0 ₃ 1952	0,0 ₃ 1586	81,2

} $\mu_{\infty} = 85,0$

Per la conduttività limite si estrapola graficamente il valore:

$$\mu_{\infty} = 85,0$$

e togliendo da tale valore la conduttività limite del sodioione, che, secondo i dati più recenti del Kohlrausch, è eguale a 43,6 per la temperatura 18° C, si ottiene:

$$\text{mobilità dell'ione HCO}_3' \text{ a } 18^{\circ} = \mu_{\infty \text{ HCO}_3'} = 85,0 - 43,6 = 41,4.$$

Nella nostra ricerca ci siamo proposti di determinare di nuovo la mobilità dell'ione HCO₃' alla temperatura 18° C, e di determinare tale valore anche per la temperatura 37° C, in vista delle applicazioni che intendiamo fare ai liquidi dell'organismo; anche noi abbiamo creduto di non poter trascurare l'idrolisi del bicarbonato, anzi ce ne siamo preoccupati più degli autori summentovati, essendochè l'idrolisi esplica un'azione maggiore alla temperatura più elevata 37° C.

1°. *Soluzioni di bicarbonato sodico in acqua pura. Temp. 18° C.*

Riportiamo nella seguente tabella i risultati delle nostre misure; prima vogliamo soltanto spiegare il metodo seguito per tener conto rigoroso della idrolisi del bicarbonato.

La quantità di soda m , espressa in moli per litro, che si libera per l'idrolisi di una soluzione assai diluita di bicarbonato sodico, della concentrazione n , è data dalla nota formola:

$$m = n \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \frac{k_w}{k}} = \sqrt{n} \sqrt{\frac{k_w}{k}}$$

in cui k_w è la costante di dissociazione dell'acqua (0,0₁₄62 secondo Lundèn), e k è la costante di dissociazione dell'acido carbonico; per k adottiamo provvisoriamente il valore 0,0₃36 che si deduce dai dati di Knox (1). Si ha allora

$$m = 0,0₃131 \sqrt{n}$$

(1) Ann. Phys. Chem., vol. 54, pag. 44, an. 1895.

La soluzione di bicarbonato può, in seguito alla idrolisi, essere considerata come costituita dalla miscela di una soluzione di soda e di una soluzione di bicarbonato, reciprocamente isoridiche rispetto al sodio. La prima soluzione sarebbe costituita (per un litro di soluzione mista) da $1000 \frac{m}{n}$ cmc. di soda della concentrazione n , e la seconda da $1000 \frac{n-m}{n}$ cmc. di bicarbonato sodico della stessa concentrazione n .

La conduttività del bicarbonato, quale risulta dalla misura, dopo averne detratta la conduttività propria dell'acqua, sia x ; la conduttività propria di una soluzione n molecolare di soda sia x_1 , e quella di una soluzione n molecolare di bicarbonato di sodio sia x_2 ; sussisterà allora la nota relazione valida per le soluzioni isoridiche:

$$x = \frac{x_1 1000 \frac{m}{n} + x_2 1000 \frac{n-m}{n}}{1000}$$

da cui si ricava

$$x_2 = \frac{xn - x_1 m}{n - m}$$

Il valore x_1 , ossia la conduttività specifica di una soluzione n molecolare di soda, può essere ricavato dai dati di Kohlrausch, e perciò a mezzo della formola precedente sarà possibile calcolare la conduttività x_2 di una soluzione pura non idrolizzata di bicarbonato della concentrazione n , praticando in tal modo una correzione assolutamente rigorosa dell'idrolisi.

2. — *Conduttività specifiche e molecolari di soluzioni di NaHCO₃ in acqua pura a 18° C.*

Moli NaHCO ₃ per litro = n	Conduttività specifica trovata, diminuita della conduttività dell'acqua = x	Concentrazione calcolata della soda $m=0,0131/n$	Conduttività specifica di una soluzione NaOH n mol. = x_1	Conduttività corretta $x_2 = \frac{xn - x_1 m}{n - m}$	Conduttività molecolare $\mu = 1000 \frac{x_2}{n}$
0,07505	0,06135	0,04114	0,031512	0,06094	81,2
0,01489	0,05177	0,04160	0,032950	0,05172	78,8
0,02214	0,04707	0,04195	0,034340	0,04702	76,9
0,03630	0,042707	0,04250	0,036985	0,042701	74,4
0,05001	0,03828	0,04293	0,039501	0,03821	72,4

} $\mu_\infty = 84,4$

La conduttività limite, ricavata per estrapolazione grafica, è:

$$\mu_\infty = 84,4.$$

(La correzione apportata per eliminare la influenza dell'idrolisi ha una certa importanza, poichè il valore che si ricava per μ_∞ senza tale correzione è sensibilmente superiore, e cioè $\mu_\infty = 86,4$).

La mobilità dell'ione HCO₃' a 18° sarebbe dunque:

$$\mu_{\infty \text{ HCO}_3'} = 84,4 - 43,6 = 40,8,$$

valore assai poco differente da quello calcolato sui dati di Walker & Cormack

(41,4), per il quale non si è fatta la correzione dell'idrolisi, e che forse appunto per tale motivo risulta un po' maggiore.

2°. *Soluzioni di NaHCO₃ e KHCO₃, oppure di soda e potassa caustica in acqua più o meno ricca di acido carbonico alla temperatura 18° C.*

L'osservazione da noi fatta, che la conduttività di una soluzione di bicarbonato tende ad aumentare lievemente col tempo trascorso dalla preparazione della soluzione, ci ha fatto pensare che la inevitabile liberazione di acido carbonico, da parte di soluzioni di bicarbonato esposte all'aria, potesse fare aumentare la soda libera in una proporzione tale, da influenzare i risultati della misura in un grado maggiore di quello che non faccia l'idrolisi. In tal caso il valore precedente, ricavato per la mobilità dell'ione HCO₃['], sarebbe troppo elevato rispetto al valore reale. Tale sospetto è stato completamente confermato da una seconda serie di misure, ottenute usando dapprima delle soluzioni di NaHCO₃ e KHCO₃ in acqua carbonica, e poi usando addirittura delle soluzioni di NaOH e KOH esattamente titolate e preparate sciogliendo le sostanze in acqua contenente un eccesso di acido carbonico, tale che, dopo la neutralizzazione della base, rimanesse ancora presente nella soluzione allo stato libero; il secondo sistema ci è sembrato più comodo per la facilità di ottenere tali basi purissime ed esattamente titolate, il che non è parimenti facile per i bicarbonati.

Per il calcolo dei dati ci siamo serviti delle seguenti considerazioni.

Per elettroliti assai deboli, come è il caso per l'acido carbonico, sussiste la relazione (per brevità se ne omette la dimostrazione):

$$1000 \frac{\kappa}{\sqrt{m}} = \mu_{\infty} \sqrt{k}$$

in cui κ è la conduttività specifica di una soluzione contenente m moli dell'elettrolito debole, μ_{∞} è la sua conduttività limite, e k è la sua costante di dissociazione. In conseguenza, anche ignorando i valori μ_{∞} e k , è sempre possibile valutare l'esattezza di una serie di misure di conduttività specifiche di un elettrolito debole e la validità dell'isoterma di dissociazione, ricavando i valori $1000 \frac{\kappa}{\sqrt{m}}$, i quali devono essere costanti. Nei dati seguenti, ad esempio, riguardanti soluzioni di acido carbonico, è praticato un calcolo di tal genere, dal quale appare la buona costanza dei valori $1000 \frac{\kappa}{\sqrt{m}}$ (1).

(1) La concentrazione delle soluzioni di acido carbonico fu determinata aspirando la soluzione in una bevuta a barite, seguendo il metodo descritto nella nostra Nota I (loc. cit.); la quantità di soluzione aspirata era determinata con la pesata della bevuta prima e dopo l'aspirazione.

3. — *Conduttività specifiche di soluzioni di acido carbonico a 18° C.*
(conduttività specifica dell'acqua = 0,0,69).

Moli di acido carbonico per litro = m	Conduttività specifica trovata	La stessa, diminuita della conduttività dell'acqua = x	$1000 \frac{x}{\sqrt{m}} = \mu_{\infty} \sqrt{k}$
0,00813	0,0,1989	0,0,1917	0,213
0,02047	0,0,3153	0,0,3084	0,216
0,03104	0,0,3799	0,0,3730	0,212
0,03995	0,0,4255	0,0,4186	0,210

} media = 0,213

La costanza dei valori dell'ultima colonna dimostra che l'acido carbonico segue fedelmente la legge di diluizione, e che, a mezzo della formola

$$x = 0,0,213 \sqrt{m},$$

noi possiamo calcolare la conduttività x di una soluzione contenente m moli di acido carbonico per litro.

Ora, un litro di soluzione mista di acido carbonico e di bicarbonato alcalino, nelle concentrazioni rispettive di m ed n moli per litro, può essere considerato come costituito da due soluzioni isoidriche rispetto all'ione comune HCO'_3 : la prima soluzione, contenendo m_1 moli di acido carbonico per litro, occuperebbe il volume di $1000 \frac{m}{m_1}$ cmc.; la seconda, contenendo n_1 moli di bicarbonato per litro, occuperebbe il volume di $1000 \frac{n}{n_1}$ cmc.; data però la grande dissociazione del bicarbonato rispetto a quella minima dell'acido carbonico, si può in via di approssimazione mettere $n_1 = n$, ed in conseguenza la soluzione isoidrica di bicarbonato, conterrebbe n moli di bicarbonato per litro, ed occuperebbe il volume di 1000 cmc. Ciò premesso, per la nota formola che riguarda le conduttività specifiche di miscele di soluzioni isoidriche, chiamando x la conduttività specifica trovata, diminuita della conduttività propria dell'acqua, x_1 la conduttività specifica di una soluzione contenente m_1 moli di acido carbonico per litro, e x_2 la conduttività di una soluzione contenente n moli di bicarbonato per litro, avremo

$$x = \frac{x_1 1000 \frac{m}{m_1} + x_2 1000}{1000} = x_1 \frac{m}{m_1} + x_2$$

da cui

$$x_2 = x - x_1 \frac{m}{m_1},$$

ossia, profittando della relazione precedentemente trovata,

$$x_2 = x - 0,0,213 \sqrt{m_1} \cdot \frac{m}{m_1} = x - 0,0,213 \frac{m}{\sqrt{m_1}}.$$

Applicando la legge di diluizione all'acido carbonico, si ricava

$$[\text{HCO}'_3]^2 = km_1$$

in cui $[\text{HCO}'_3]$ indica la concentrazione dell'ione HCO'_3 , k indica la costante di dissociazione dell'acido carbonico, ed m_i è la concentrazione dell'acido carbonico della soluzione isodrica, eguale in via di approssimazione alla concentrazione dell'acido carbonico indissociato. Essendo, inoltre, le soluzioni investigate di bicarbonato assai diluite, e potendosi in conseguenza ammettere che esse siano completamente dissociate, si ha

$$[\text{HCO}'_3] = n$$

e quindi

$$m_i = \frac{n^2}{k}$$

e sostituendo tale valore nella formola precedente, avremo

$$x_2 = x - 0,03213 \sqrt{k} \cdot \frac{m}{n}$$

e adottando per k il valore 0,036 dedotto dai dati di Knox (che può considerarsi abbastanza esatto, in via di approssimazione), si ottiene

$$x_2 = x - 0,06128 \frac{m}{n}$$

Seguono i dati sperimentali, in cui la correzione dell'idrolisi è stata eseguita per mezzo di questa ultima formola.

4. *Conduttività di una soluzione 0,00835 mol. H_2CO_3 dopo l'aggiunta di quantità variabili di NaHCO_3 (m cost. = 0,00835). — Temp. 18°C .*

Moli NaHCO_3 per litro = n	Conduttività trovata, diminuita della conduttività dell'acqua = x	Conduttività corretta: $x_2 = x - \frac{0,06128 \times 0,00835}{n}$	Conduttività molecolare: $\mu = 1000 \frac{x_2}{n}$
0,057270	0,05985	0,05984	82,3
0,01442	0,01151	0,01151	79,8
0,02146	0,01680	0,01680	78,3
0,03520	0,02655	0,02655	75,4
0,04851	0,03557	0,03557	73,3

} $\mu_\infty = 85,0$

5. *Conduttività di una soluzione 0,0107 mol. H_2CH_3 dopo l'aggiunta di quantità variabili di KHCO_3 (m cost. = 0,0107). — Temp. 18°C .*

Moli KHCO_3 per litro = n	Conduttività trovata, diminuita della conduttività dell'acqua = x	Conduttività corretta: $x_2 = x - \frac{0,06128 \times 0,0107}{n}$	Conduttività molecolare: $\mu = 1000 \frac{x_2}{n}$
0,00912	0,09182	0,09181	100,7
0,01807	0,01772	0,01772	98,1
0,02684	0,02558	0,02558	95,3
0,03545	0,03311	0,03311	93,4

} $\mu_\infty = 104,1$

6. *Conduttività di una soluzione 0,0298 mol. H₂CO₃ dopo l'aggiunta di quantità variabili di NaHCO₃ (m cost. = 0,0298). — Temp. 18° C.*

Moli NaOH ₃ per litro = n	Conduttività trovata, meno la conduttività dell'acqua = x	Conduttività corretta: $x_2 = x - \frac{0,0_6128 \times 0,0298}{n}$	Conduttività molecolare: $\mu = 1000 \frac{x_2}{n}$
0,0 ₂ 9456	0,0 ₃ 7412	0,0 ₃ 7408	78,3
0,0 1871	0,0 ₃ 1421	0,0 ₃ 1421	75,9
0,0 2778	0,0 ₃ 2063	0,0 ₃ 2063	74,3
0,0 4535	0,0 ₃ 3232	0,0 ₃ 3232	71,3
0,0 6223	0,0 ₃ 4293	0,0 ₃ 4293	69,0

$\mu_{\infty} = 81,6$

7. *Conduttività di una soluzione 0,0405 mol. H₂CO₃ dopo aggiunte di quantità variabili di NaOH (m variabile). — Temp. 18° C.*
(x dell'acqua = 0,0₆57).

NaOH aggiunta, moli per litro = n	Acido carbonico libero, moli per litro = m	Conduttività trovata, meno la conduttività dell'acqua = x	Conduttività corretta: $x_2 = x - 0,0_6128 \frac{m}{n}$	Conduttività molecolare del bicarbonato $\mu = 1000 \frac{x_2}{n}$
0,0 ₃ 501	0,0400	0,0 ₄ 517	0,0 ₄ 414	82,7
0,0 ₃ 998	0,0395	0,0 ₄ 874	0,0 ₄ 823	82,5
0,0 ₃ 191	0 0886	0,0 ₃ 1596	0,0 ₃ 1570	82,2
0,0 ₂ 375	0,0367	0,0 ₃ 3073	0,0 ₃ 3060	81,6
0,0 ₂ 702	0,0335	0,0 ₃ 5657	0,0 ₃ 5651	80,5
0,0 1306	0,0274	0,0 ₃ 1028	0,0 ₃ 1028	78,7
0,0 2303	0,0175	0,0 ₃ 1762	0,0 ₃ 1762	76,5

$\mu_{\infty} = 82,9$

8. *Conduttività di una soluzione 0,0405 mol. H₂CO₃ dopo aggiunte di quantità variabili di KOH (m variabile). — Temp. 18° C.*
(x dell'acqua = 0,0₆57).

KOH aggiunta, moli per litro = n	Acido carbonico libero, moli per litro = m	Conduttività trovata, meno la conduttività dell'acqua = x	Conduttività corretta: $x_2 = x - 0,0_6128 \frac{m}{n}$	Conduttività molecolare del bicarbonato $\mu = 1000 \frac{x_2}{n}$
0,0 ₃ 556	0,0399	0,0 ₄ 6690	0,0 ₄ 5771	103,8
0,0 ₂ 1083	0,0394	0,0 ₃ 1168	0,0 ₃ 1121	103,5
0,0 ₂ 2115	0,0384	0,0 ₃ 2203	0,0 ₃ 2180	103,1
0,0 ₂ 4120	0,0364	0,0 ₃ 4226	0,0 ₃ 4215	102,3
0,0 ₂ 804	0,0325	0,0 ₃ 8125	0,0 ₃ 8120	101,0
0,0 1573	0,0248	0,0 ₂ 1553	0,0 ₂ 1553	98,7

$\mu_{\infty} = 104,0$

Le correzioni, come si vede dalle tabelle precedenti, hanno una particolare importanza soltanto per le soluzioni ricche di acido carbonico e povere di bicarbonato; di esse può farsi a meno allorché la concentrazione del bicarbonato è maggiore di 0,01 mol. e quella dell'acido carbonico è minore di 0,01 mol.; è ovvio peraltro che per ottenere valori esatti per μ_{∞} è necessario adoperare soluzioni assai diluite di bicarbonato.

Riassumendo i dati precedenti noi troviamo:

TAB. 4^a. Conduttività limite NaHCO_3 , $\mu_\infty = 85,0$;
Mobilità $\text{HCO}_3' = 85,0 - 43,6 = 41,4$

TAB. 5^a. Conduttività limite KHCO_3 , $\mu_\infty = 104,1$;
Mobilità $\text{HCO}_3' = 104,1 - 64,7 = 39,4$

TAB. 6^a. Conduttività limite NaHCO_3 , $\mu_\infty = 81,6$;
Mobilità $\text{HCO}_3' = 81,6 - 43,6 = 38,0$

TAB. 7^a. Conduttività limite NaHCO_3 , $\mu_\infty = 82,9$;
Mobilità $\text{HCO}_3' = 82,9 - 43,6 = 39,3$

TAB. 8^a. Conduttività limite KHCO_3 , $\mu_\infty = 104,0$;
Mobilità $\text{HCO}_3' = 104,0 - 64,7 = 39,3$

I valori 43,6 e 64,7 corrispondono alle mobilità rispettive del sodioione e del potassioione, quali risultano dai dati più recenti di Kohlrausch.

Dalla media dei valori surriferiti, accordando però maggior valore alle ultime due misure, risulta che la mobilità dell'ione HCO_3' alla temperatura 18° è eguale a 39,3 valore alquanto inferiore a quello trovato da Walker e Cormack (41,4) senza la correzione dell'idrolisi, ed a quello trovato da noi nella prima serie delle nostre ricerche (40,8), misurando soluzioni acquose di bicarbonato, e correggendo i dati per l'idrolisi del sale. Da quello che precede risulta chiaro come queste divergenze sono dovute, sia alla trascuranza dell'idrolisi, sia al fatto che le soluzioni di bicarbonato, esposte per un certo tempo all'aria, perdono acido carbonico ed acquistano di mano in mano una conduttività sempre maggiore.

Matematica. — *Sugli integrali abeliani riducibili.* Nota II di GAETANO SCORZA, presentata dal Corrisp. G. CASTELNUOVO.

8 (*). Un sistema di $\frac{1}{2}p(p-1)$ relazioni fra i periodi $\omega_{j,k}$ del tipo

$$(5) \quad \sum_{r,s}^{1 \dots 2p} c_{r,s} \omega_{j,r} \omega_{k,s} = 0 \quad (j, k = 1, 2, \dots, p; j < k),$$

dove le $c_{r,s}$ siano dei numeri interi costituenti gli elementi di un determinante emisimmetrico d'ordine $2p$, si dirà, per i periodi $\omega_{j,k}$, un sistema di relazioni di Riemann.

Un sistema di relazioni di Riemann (5) si dirà poi un sistema di Riemann principale se, indicati con

$$\xi_j + i\eta_j \quad (i = \sqrt{-1}; \xi_j \text{ e } \eta_j \text{ reali}; j = 1 \dots 2p)$$

(*) La numerazione degli articoli, delle formule e delle note è fatta in continuazione di quella della Nota I.