

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

(100):($\bar{2}\bar{1}\bar{2}$) = mis.	47° 0' circa;	calc.	46°16'
" : ($\bar{2}\bar{2}\bar{1}$) = "	45 42	"	"
" : ($\bar{1}\bar{1}\bar{2}$) = "	66 30	"	66 52
" : ($\bar{2}\bar{1}\bar{1}$) = "	37 50	"	38 13
($\bar{2}\bar{1}\bar{2}$): " = "	66 20	"	66 52
($\bar{1}\bar{1}\bar{2}$): " = "	60 30	"	60 0
(00 $\bar{1}$): " = "	67 30	"	66 52
($\bar{1}\bar{2}\bar{2}$): " = "	37 42	"	38 13
" : ($\bar{1}\bar{2}\bar{1}$) = "	65 0 circa;	"	66 52
" : (0 $\bar{1}\bar{0}$) = "	45 30	"	46 16
(00 $\bar{1}$):($\bar{2}\bar{1}\bar{2}$) = "	47 0 circa;	"	"
($\bar{2}\bar{2}\bar{1}$):(010) = "	45 30	"	"
($\bar{1}\bar{2}\bar{1}$):(0 $\bar{1}\bar{0}$) = "	37 58	"	38 13

Ho riportato questo quadro per far vedere che la maggior parte degli angoli misurati ha realmente un valore inferiore a quello voluto dal calcolo; e quindi rimane dimostrato che, durante la cristallogenesi, vi è stata una perturbazione anche rispetto alla posizione delle facce.

Chimica fisica. — *Sullo stato dell'acido carbonico nel sangue.*

Nota IV: *Sulla dissociazione elettrolitica del bicarbonato di sodio*, di E. D'AGOSTINO e G. QUAGLIARIELLO, presentata dal Corrispondente FILIPPO BOTTAZZI.

Nelle nostre Note precedenti, II e III, mediante misure di conduttività di soluzioni assai diluite di bicarbonati alcalini, abbiamo determinato la mobilità dello ione HCO_3' per la temperatura 18° ($\mu_{\infty \text{HCO}_3'} = 39,3$) e per la temperatura 37° ($\mu_{\infty \text{HCO}_3'} = 58,2$). Profittando di questi valori, abbiamo voluto studiare la dissociazione del bicarbonato di sodio, eseguendo misure di conduttività su soluzioni più concentrate delle precedenti. I risultati delle nostre misure sono riportati nelle due tabelle seguenti (tab. 1^a: soluzioni di bicarbonato di sodio a 18° C; tab. 2^a: soluzioni di bicarbonato di sodio a 37° C): dai valori della nostra seconda Nota si è ricavata la conduttività limite a 18° (= 82,9) ed a 37° (= 122,0), e, d'altro lato, profittando del fatto, riconosciuto in questo nostro precedente lavoro, che, per soluzioni abbastanza concentrate (e cioè per concentrazioni maggiori di 0,01 mol.), si può fare a meno di qualsiasi correzione della conduttività trovata, purché la solu-

zione e le diluizioni del bicarbonato siano fatte in acqua che contenga una discreta quantità di acido carbonico, abbiamo preparato le nostre soluzioni adoperando acqua che conteneva sciolte circa 0,02 moli di acido carbonico.

1. — *Dissociazione del bicarbonato di sodio a 18° C.*

Moli NaHCO_3 per litro $= n$	Conduttività specifica trovata, meno la condutt. propria dell'acqua $= x$	Conduttività molecolare $\mu = 1000 \frac{x}{n}$	Grado di dissociazione $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$
0	—	82,9 = μ_∞	1,0000
0,009387	0,0,7278	77,54	0,9354
0,02347	0,0,1735	73,93	0,8918
0,04694	0,0,3324	70,81	0,8542
0,09387	0,0,6383	68,00	0,8203
0,1877	0,0 1188	63,27	0,7632

2. — *Dissociazione del bicarbonato di sodio a 37° C.*

0	—	122,0 = μ_∞	1,0000
0,009387	0,001093	116,4	0,9541
0,02347	0,002593	110,5	0,9057
0,04694	0,004985	106,2	0,8705
0,09387	0,009454	100,7	0,8254
0,1877	0,01756	93,56	0,7669

Siccome nelle Note consecutive avremo spesso bisogno dei gradi di dissociazione di soluzioni determinate di bicarbonato di sodio, facciamo seguire una tabella completa dei gradi di dissociazione del bicarbonato, ottenuta a mezzo di interpolazioni dalle due tabelle precedenti.

3. — Gradi di dissociazione del bicarbonato di sodio a 18° e a 37° C.

Moli NaHCO ₃ per litro	Temperatura 18° C.		Temperatura 37° C.	
	Grado di dissociazione	Differenze	Grado di dissociazione	Differenze
0,005	0,957		0,972	
0,010	0,933	24	0,952	20
0,015	0,915	18	0,933	19
0,020	0,900	15	0,918	15
0,025	0,889	11	0,904	14
0,030	0,879	10	0,893	11
0,035	0,870	9	0,885	8
0,040	0,862	8	0,878	7
0,045	0,856	6	0,872	6
0,050	0,851	5	0,866	6
0,055	0,847	4	0,860	6
0,060	0,843	4	0,854	6
0,065	0,839	4	0,849	5
0,070	0,836	3	0,845	4
0,075	0,833	3	0,841	4
0,080	0,829	4	0,837	4
0,085	0,826	3	0,833	4
0,090	0,823	3	0,829	4
0,095	0,820	3	0,825	4
0,100	0,817	3	0,822	3
0,110	0,810	7	0,816	6
0,120	0,804	6	0,809	7
0,130	0,798	6	0,803	6
0,140	0,792	6	0,796	7
0,150	0,786	6	0,790	6
0,160	0,780	6	0,784	6
0,170	0,774	6	0,778	6
0,180	0,768	6	0,772	6
0,190	0,762	6	0,766	6
0,200	0,757	5	0,760	6

Ora ci interessa molto di profittare dei dati precedenti per determinare il grado di dissociazione del bicarbonato di sodio del sangue; questo valore ci è indispensabile per le considerazioni che faremo nelle Note consecutive.

Per ricavare il grado di dissociazione del bicarbonato di sodio del sangue, dobbiamo considerare specialmente le variazioni di tale valore per la presenza di quantità discrete di cloruro sodico, che può essere considerato, in via approssimativa, come l'unico elettrolita del plasma al di fuori dello stesso bicar-

bonato: infatti la somma dei gr. equiv. di tutti gli altri sali del sangue è, generalmente, appena l'8 % delle somme dei gr. equiv. $\text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$. Abbiamo calcolato innanzi tutto una tabella delle soluzioni di NaCl e di NaHCO_3 rispettivamente isodriche alla temperatura 37° ; per il calcolo dei gradi di dissociazione del NaCl a 37° ci siamo serviti dei dati di Kohbraush a 18° e dei coefficienti di temperatura di Arrhenius (¹), che abbiamo prescelti in mezzo a molti altri dati, per il fatto che tali coefficienti sono stati misurati fra le temperat. 18° e 52° , e sono quindi assai adatti per le correzioni alla temp. 37°C . Dai nostri calcoli risulta che il cloruro sodico è meno dissociato alla temperatura 37° che non alla temp. 18° ; questo fatto può dedursi anche dalle ricerche di Noyes e Coolidge (²), i quali autori hanno dimostrato chiaramente l'influenza depressiva esercitata dalla temperatura sulla dissociazione elettrolitica del cloruro sodico. Segue la tabella delle soluzioni isodriche di NaCl e di NaHCO_3 .

4. Soluzioni isodriche di cloruro e bicarbonato sodico.

Alla temperatura 18°C .			Alla temperatura 37°C .		
Grado di dissociazione = α	Mol NaCl per litro = N_i	Mol NaHCO_3 per litro = n_i	Grado di dissociazione = α	Mol NaCl per litro = N_i	Mol NaHCO_3 per litro = n_i
0,933	0,011	0,010	0,952	0,010	0,010
0,900	0,030	0,020	0,918	0,020	0,020
0,879	0,049	0,030	0,893	0,032	0,030
0,862	0,071	0,040	0,878	0,045	0,040
0,851	0,088	0,050	0,866	0,057	0,050
0,843	0,103	0,060	0,854	0,071	0,060
0,836	0,117	0,070	0,845	0,083	0,070
0,829	0,132	0,080	0,837	0,097	0,080
0,823	0,147	0,090	0,829	0,110	0,090
0,817	0,163	0,100	0,822	0,125	0,100
0,810	0,182	0,110	0,816	0,140	0,110
0,804	0,203	0,120	0,809	0,156	0,120
0,798	0,227	0,130	0,803	0,173	0,130
0,792	0,250	0,140	0,796	0,195	0,140
0,786	0,277	0,150	0,790	0,216	0,150
0,780	0,300	0,160	0,784	0,238	0,160
0,774	0,329	0,170	0,778	0,261	0,170
0,768	0,356	0,180	0,772	0,287	0,180
0,762	0,386	0,190	0,766	0,315	0,190
0,757	0,414	0,200	0,760	0,340	0,200

(¹) Zeitschr. f. physik. Ch., Bd. 9, S. 339 [1892].

(²) Zeitschr. f. physik. Ch., Bd. 46, S. 375 [1903].

Per calcolare il grado di dissociazione α di una soluzione, che contenga n moli Na HCO_3 e N moli Na Cl in un litro, è necessario di costruire una curva in base alla tabella precedente (tab. IV), segnando sulle ascisse i valori n_i , e sulle ordinate i valori N_i ; chiamando allora v_i il volume in litri occupato dalla soluzione isodrica Na HCO_3 , si dovrà calcolare una serie di valori $\frac{n}{v_i}$ ed $\frac{N}{1-v_i}$, assumendo dei valori v_i arbitrarii. Con i valori così ottenuti si costruirà una seconda curva sovrapposta alla prima, segnando sulle ascisse i valori $\frac{n}{v_i}$, e sulle ordinate i valori $\frac{N}{1-v_i}$. Il punto d'incrocio delle due curve darà le concentrazioni isodriche desiderate, e dalle tabelle su riferite sarà possibile di ricavare senz'altro il grado di dissociazione che si voleva conoscere.

In un dato plasma sanguigno siano ad esempio contenute 0,14 moli Na Cl per litro ($N = 0,14$) ed 0,015 moli Na HCO_3 per litro ($n = 0,015$) alla temperatura 37°C . Per $v_i = 0,13$, si ha $\frac{n}{v_i} = 0,1153$ ed $\frac{N}{1-v_i} = 0,161$; per $v_i = 0,12$ si ha $\frac{n}{v_i} = 0,125$ ed $\frac{N}{1-v_i} = 0,159$; per $v_i = 0,11$ si ha $\frac{n}{v_i} = 0,1363$ e $\frac{N}{1-v_i} = 0,1573$. La curva ottenuta con questi valori incrocia l'altra curva in corrispondenza dell'ordinata 0,159 e dell'ascissa 0,122. Dalla tabella 4^a o 3^a si ricava che il grado di dissociazione di una soluzione contenente 0,122 moli Na HCO_3 per litro è eguale a 0,808. In conseguenza di ciò il plasma sanguigno considerato contiene $0,808 \times 0,015 = 0,0121$ $\text{H CO}_3'$ -grammoioni, $0,808 \times 0,14 = 0,113$ Cl' -grammoioni, $0,0150 - 0,0121 = 0,0029$ moli Na HCO_3 indissociato, e $0,140 - 0,113 = 0,027$ moli Na Cl indissociato.

I dati precedenti possono dunque servire per il calcolo della dissociazione del bicarbonato del sangue; di essi faremo molteplici applicazioni nelle Note successive.