

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Fisica. — *Velocità di diffusione e idratazione in soluzione.*

Nota di M. PADOA e FERNANDA CORSINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le classiche esperienze di J. Perrin hanno messo in evidenza la stretta relazione che passa fra la grandezza dei granuli sospesi, in una soluzione colloidale, e la stratificazione che essi assumono per azione della gravità. Se fosse possibile di conservare in perfetto equilibrio di temperatura una lunga colonna verticale di una soluzione salina, si dovrebbe notare, per azione della gravità, una rarefazione del sale, procedendo dal basso all'alto, secondo le medesime leggi che permettono di calcolare il decremento della densità dell'aria coll'aumentare dell'altezza e la stratificazione delle soluzioni colloidali: tutto questo dipende dall'attendibilità dell'ipotesi molecolare, ormai diventata teoria.

I processi studiati dal Perrin sono strettamente connessi coi fenomeni della diffusione; più piccola è la massa molecolare, e più grande sarà la sua velocità di diffusione. Tutto ciò è espresso in una nota formula di Einstein (1):

$$D = \frac{1}{6\pi\xi r} \frac{RT}{N}$$

in cui D è il coefficiente di diffusione, N il numero di Avogadro, T la temperatura assoluta, R la costante dei gas, ξ l'attrito interno del solvente e r il raggio molecolare. Herzog (2) ha poi dato una relazione che lega direttamente la grandezza molecolare con la velocità di diffusione: se v è il volume specifico del corpo, il suo volume molecolare è dato dalla

$$Mv = N \frac{4}{3} \pi r^3.$$

Dalle due uguaglianze precedenti segue la

$$M = \frac{R^3 T^3}{162 \cdot \pi^2 N^2 \xi^3} \frac{1}{D^3 v}.$$

Introducendo in questa formula il valore di R in gr. cm., cioè $8,3155 \cdot 10^7$, il valore di N , che sarebbe, secondo i dati di Perrin, $70,5 \cdot 10^{22}$, e per D , ξ , v , i rispettivi valori a 20° , Herzog ha calcolato i pesi molecolari di

(1) Annalen der Physik, 19 (1906), 303.

(2) Zeitschrift für Elektrochemie, XVI, 1003.

alcuni zuccheri, che risultarono vicini ai valori teorici, e quello dell'albumina, che sarebbe 70.000.

Noi abbiamo avuto l'idea di utilizzare questo metodo per avere una misura dell'idratazione in soluzione: quando una molecola sciolta si idrata, deve formarsi un complesso tanto maggiore quanto più grande è il numero delle molecole di solvente che si combinano; tale complesso avrà, a parità di temperatura, una velocità media inferiore a quella delle molecole semplici, e quindi ancora una minore velocità di diffusione. Ne viene di conseguenza che si dovranno avere, con questo metodo, dei pesi molecolari superiori ai teorici, per quei corpi che si combinano col solvente, o che, comunque, ne trascinano seco una certa quantità nel diffondere.

Che il nostro modo di vedere avesse un certo fondamento di verità, lo si poteva già arguire dal fatto che, assumendo per N il valore, oggigiorno assai più attendibile, di 60.10^{22} (¹), i pesi molecolari di Herzog diventano più elevati dei teorici. Si rendevano però necessarie ulteriori esperienze di diffusione, massime con sostanze che, per molte ragioni ed esperienze precedenti, si debbano ritenere idratibili in soluzione: la scelta di queste sostanze venne, per ora, limitata ai non elettroliti, perchè la diffusione dei corpi dissociati è un fenomeno più complicato e non sembra facile di ricavarne dei dati quantitativi sull'idratazione (²).

I dispositivi adottati dai vari autori che hanno misurato delle velocità di diffusione (³) hanno lo scopo:

1° di conoscere esattamente la superficie, attraverso la quale il corpo diffonde, e così pure l'altezza degli strati;

2° di preservare il liquido che diffonde dagli sbalzi di temperatura, che potrebbero metterlo in movimento;

3° di prelevare, dopo un tempo determinato, un certo numero di frazioni del liquido (rappresentanti i vari strati), senza agitare menomamente il liquido stesso;

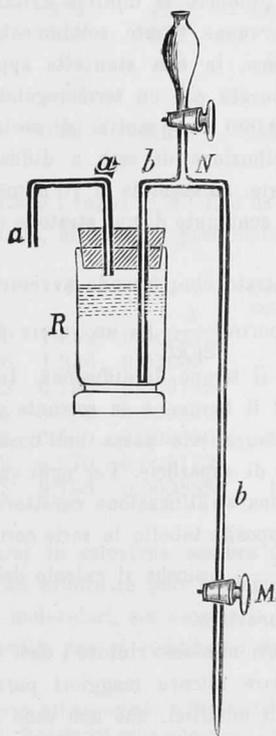
(¹) Vedi ad es. Svedberg, *Die Existenz der Moleküle* (1912).

(²) Secondo Nernst [vedi ad es. *Theoretische Chemie*, VII ediz. (1913), 400] la velocità di diffusione degli elettroliti è una funzione della mobilità u e v degli ioni, $\frac{1}{D} = \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{v}\right) \frac{1}{2RT}$; questa espressione si verifica bene, come rilevasi dalle misure di Oehlm (Zeitschrift für physikal. Chemie, 1904, L, 309) e di Scheffer (ibidem, 1888, II, 390) per corpi poco idratibili. Per sostanze avide d'acqua, come acido cloridrico, idrato sodico e potassico, la velocità di diffusione risulta inferiore a quella prevista, ciò che starebbe a confermare le nostre vedute.

(³) Vedi ad es.: Graham, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^{me} série, vol. 65, pag. 129; id., *Annalen der Chemie und Pharm.*, 77, pp. 56, 129; 80, pag. 197; 121, pag. 1; Voigtländer, *Zeitschrift für Physikal. Chemie*, III, 316; Arrhenius, ibidem, X, 338; Scheffer, ibid., XI, 390; Oehlm, ibid., XL, 309, e LXX, 407.

4°) di rendere il più possibile piano il fondo del recipiente in cui ha luogo la diffusione, allo scopo di conoscere esattamente volume ed altezza anche dello strato più basso.

Noi abbiamo costruito un apparecchio un poco diverso da quelli che sono stati usati in precedenza, rappresentato schematicamente dalla figura qui a lato: R è il recipiente in cui avviene la diffusione, costituito da un blocco di una lega di piombo, antimonio e zinco, in cui, con un tornio di



precisione, venne praticata una cavità a parete cilindrica ed a fondo perfettamente piano, del raggio di mm. 17,42; versando in questo recipiente 10 cm³ di un liquido, questo occuperà un'altezza di mm. 5,24. Il recipiente è chiuso da un tappo, di gomma per le soluzioni acquose, di ottimo sughero per quelle benzoliche, attraversato da un capillare *aa*, ripiegato ad U e da un secondo capillare *bb* con rami assai disuguali, recante all'estremità più lunga un robinetto M coll'estremità affilata; nel punto N è inserito un altro capillare terminato con un piccolo imbuto a robinetto. L'altro ramo del tubo *bb* è assicurato al tappo del recipiente R, e la sua estremità aperta ne rasenta il fondo.

L'apparecchio funziona nel modo seguente: si fa entrare dell'acqua per l'imbuto e si aspira leggermente per M, in modo da riempire il tratto di tubo MN; poi si chiude il robinetto M e si fanno arrivare nel recipiente R 40 cm³ d'acqua; indi si chiude l'imbuto a robinetto e vi si versano 10 cm³ della soluzione che si vuol far diffondere: anche questa vien fatta discendere nel recipiente, senza scosse, e così la diffusione comincia. Trascorso il tempo che si crede opportuno, si prelevano gli strati aprendo il robinetto M: il liquido scende spontaneamente poichè il capillare *bb* funziona da sifone e sottrae il liquido senza produrre la minima agitazione (1).

Questo apparecchio venne fissato solidamente ad un sostegno e posto sopra una mensola a muro, in una stanzetta appartata; la costanza della temperatura veniva assicurata con un termoregolatore.

Se si indica con 10.000 la quantità di sostanza presente in tutta la colonna liquida, la distribuzione di essa a diffusione avvenuta può essere rappresentata da una serie, ad esempio di 10 numeri se 10 sono gli strati, proporzionali ciascuno al contenuto di uno strato, e di cui la somma è appunto 10.000.

Stefan (2) ha dimostrato che, facendo avvenire la diffusione nelle condizioni suesposte, il rapporto $\frac{h}{2\sqrt{kt}}$ ha un valore determinato per ogni sostanza, una volta fissato il tempo di diffusione. In questa espressione, *h* è l'altezza di uno strato, *t* il tempo, *k* la costante di diffusione, che rappresenta la quantità di sostanza che passa nell'unità di tempo (espresso in giorni) attraverso l'unità di superficie. Per ogni valore numerico dell'espressione precedente, si ha una stratificazione caratteristica. L'autore citato ha calcolato e disposto in apposite tabelle le serie corrispondenti ai valori possibili dell'espressione $\frac{h}{2\sqrt{tk}}$, cosicchè il calcolo dei coefficienti di diffusione risulta singolarmente abbreviato.

Nelle tabelle seguenti abbiamo riunito i dati inerenti alle nostre esperienze, riserbando di dare altrove maggiori particolari, specialmente per ciò che riguarda i metodi analitici, che non sono sempre agevoli.

Sostanza	Conc. della soluz. %	Temper.	Metodo di dosamento	Tempo in giorni
Alcool metilico	100	24°	densità	1.92
" etilico	100	20	"	3.00
Glicerina	50	24	"	1.68
Fenolo	6	22	titolazione con Br	2.70
Saccarosio	10	22	potere rotatorio	1.51
Acetamide	12	24	saponificaz. e titolaz. di NH ₃	2.00
Esametilentetramina	8	21	titolaz. con rosso di metile	1.87

(1) Se la discesa è lenta, si può accelerarla esercitando una leggera pressione con un semplice dispositivo, che non descriviamo per brevità, a mezzo del tubo *aa*.

(2) Sitzungsberichte Akademie der Wissenschaften (1879) 79, 184.

In queste condizioni osservammo le seguenti stratificazioni:

Num.	Alcool metilico	Alcool etilico	Glicerina	Fenolo	Saccarosio	Acetamide	Esametilen tetramina
1	2233	2446	2681	2209	3026	2202	2658
2	2057	2309	2305	2090	2731	1936	2227
3	1778	1694	1787	1876	1981	1577	1745
4	1319	1210	1291	1344	1139	1392	1315
5	892	850	809	1042	561	1080	957
6	653	588	658	738	296	755	577
7	432	412	234	465	141	482	282
8	289	229	128	177	78	292	134
9	250	157	71	59	40	166	67
10	142	105	36	0	0	118	40
$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$	0.22	0.24	0.26	0.22	0.32	0.22	0.26

Da questi dati si calcolano i valori di k (¹), e da questi, con gli altri (²) raccolti nella seguente tabella, si hanno i pesi molecolari:

Sostanza	k	v	ξ	Peso mol. calcolato	P. mol. trovato	Idrataz. (mol. H ₂ O)
Alcool metilico	0.739	1.262	0.009172	32	66.6	1.9
" etilico	0.396	1.246	0.01006	46	319	15.0
Glicerina	0.555	0.793	0.009172	92	250	8.9
Fenolo	0.525	0.932	0.009116	94	214	6.7
Saccarosio	0.442	0.630	0.009616	342	530	10.5
Acetamide	0.709	0.870	0.009172	59	109	2.8
Esametilentetramina	0.543	0.753	0.009838	140	221	4.4

La tendenza ad idratarsi in soluzione sembra dunque notevole per le sostanze da noi prescelte: ad eliminare però qualsiasi dubbio sull'esistenza di queste anomalie nei pesi molecolari, era necessario di determinarne alcuni per corpi che presumibilmente non si combinano col solvente (³). Per le

(¹) Esistono misure di Oehlm sul saccarosio e l'acetamide, di Thowert sugli alcools etilico, metilico ed il fenolo, e di Heimbrodt sulla glicerina. Taluni dei risultati di questi autori differiscono non poco dai nostri, ma noi crediamo di dover ritenere come più attendibili le nostre misure: 1° perchè i pesi molecolari calcolati con quei valori risulterebbero di gran lunga inferiori ai teorici; 2° perchè le velocità di diffusione a noi risultano in gran parte inferiori a quelle degli autori citati; ora, la cosa più probabile è che gli errori commessi siano in più.

(²) I valori di v si calcolano dalle densità che si trovano nella letteratura; quelli di ξ dalle misure, più recenti, di Bingham e White (*Zeitschrift für physikal. Chemie*, LXXX, 670).

(³) Gli innumerevoli dati crioscopici che si rinvencono nella letteratura permettono di calcolare facilmente che le sostanze da noi usate hanno in soluzione acquosa molecole semplici.

Si noti che, per i corpi più densi dell'acqua, quando avviene l'idratazione, i valori

misure eseguite da uno di noi con A. Matteucci (1) sui coefficienti di temperatura della tensione superficiale, in soluzioni benzoliche di idrocarburi aromatici, non sembra manifestarsi in modo sensibile il fenomeno della combinazione col solvente: abbiamo dunque pensato di misurare la velocità di diffusione in benzolo di alcuni idrocarburi, non troppo volatili, per poterli pesare direttamente dopo aver fatto svaporare il benzolo. Ecco i risultati di tali esperienze.

Sostanza	Conc. della soluz.	Temperatura	Metodo di dosamento	Tempo in giorni
Naftalina . . .	10	24	pesata	1,08
Difenile . . .	8	26	"	1,00
Dibenzile . . .	8	26	"	0,75

Le stratificazioni risultarono come segue:

Sostanza	Naftalina	Difenile	Dibenzile
	2501	2518	2854
	2288	2307	2624
	1864	1833	1969
	1367	1326	1189
	876	864	694
	534	518	337
	341	290	157
	112	172	72
	70	104	53
	47	68	51
$\frac{h}{2\sqrt{kt}}$	0,245	0,26	0,31

Finalmente, per la costante di diffusione, i volumi specifici, l'attrito interno (2) ed i pesi molecolari, abbiamo i seguenti valori:

Sostanza	k	v	ξ	Peso molecolare calcolato	Peso molecolare trovato
Naftalina	1,059	0,8688	0,00593	128	121
Difenile	1,016	0,858	0,00580	154	152
Dibenzile	0,953	0,878	0,00580	182	180

di v , da noi calcolati in base alle densità allo stato puro, saranno più piccoli del vero, e quindi i pesi molecolari da noi calcolati sono probabilmente maggiori del vero; per corpi meno densi dell'acqua l'errore probabile è in senso inverso. Tuttavia, non differendo di molto le densità da quella dell'acqua, questa considerazione non può alterare sensibilmente i risultati.

(1) Questi Rendiconti, 1914, II, 590.

(2) Le densità della naftalina e del difenile erano già state determinate; quella del dibenzile l'abbiamo misurata noi.

L'attrito interno del benzolo è dedotto dalle esperienze di Faust (Zeitschrift für physikalische Chemie, LXXIX, 99).

Questi risultati ci sembrano abbastanza soddisfacenti, considerando che, anche nelle determinazioni dei pesi molecolari coi metodi crioscopico ed ebullioscopico, si incorre in errori dello stesso ordine di grandezza: e si noti che nel nostro caso entrano in ginoco numerosi fattori, tutti da determinarsi sperimentalmente; ed entrano tutti (meno il volume specifico) nella espressione che dà il peso molecolare, con potenze superiori ad uno, cosa che accresce di molto l'influenza degli errori. Tuttavia noi crediamo che, con determinazioni numerose ed accurate, si potrà arrivare a risultati ancor più precisi.

Chimica. — *Sopra alcuni derivati della metilvanillina, e sopra un nuovo prodotto di condensazione* ⁽¹⁾. Nota preliminare di B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. KOERNER ⁽²⁾.

In prosecuzione di alcune ricerche sui derivati dell'*isolinile* ⁽³⁾ ho avuto occasione di occuparmi, alcuni anni or sono, dei prodotti di condensazione e di ossidazione della metilvanillina: e precisamente ho potuto preparare una certa quantità di *veratrilico* e di *veratroino*, seguendo le prescrizioni ben note per la preparazione degli analoghi derivati del benzile e della benzoina. Alcun tempo dopo ripresi il lavoro per tentare la sintesi dell'*acido veratrilico*, corrispondente al benzilico, e mi venne incidentalmente sott'occhio una pubblicazione di P. Fritsch ⁽⁴⁾, in cui si trovava la descrizione del veratroino e del veratrilico, preparati a tutt'altro scopo, con processi poco diversi da quelli usati da me. Potei così constatare la identità dei risultati e, tra altro, il curioso comportamento del veratroino, il quale, contrariamente a quanto accade per i suoi analoghi, non si è potuto ottenere cristallizzato. È inutile che io elenchi in questo luogo i tentativi da me fatti per ottenere questo corpo allo stato cristallino; mi riservo di descrivere per esteso tutti questi derivati e le loro caratteristiche altrove, quanto prima, e mi limito ad accennare qui alla preparazione dell'*acido veratrilico*, per dire di una interessante reazione di trasformazione riscontrata da me accidentalmente nel corso delle numerose ricerche, e per quanto so, per la prima volta in questo gruppo di composti.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica organica della R. Scuola superiore di agricoltura di Milano e nel laboratorio di chimica generale della R. Università di Padova.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 28 ottobre 1915.

⁽³⁾ Körner e Vanzetti, *Ricerche sopra l'olinile* (Memorie d. R. Accad. dei Lincei, 1911).

⁽⁴⁾ *Synthese in der Isochinolinreihe* (Lieb. Ann., 329, pp. 37-65, an. 1903).