

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXV.

1918

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1918

lo statore fino a che le lampadine quasi si spengano, denotando con ciò che è divenuta minima la corrente (a vuoto) fra le lamine poste periodicamente in contatto.

Ma ad evitare che le lamine siano poste in contatto fuori tempo nella fase di avviamento o di fermata del motorino, è opportuno che in queste manovre le lamine siano senza tensione. Occorre cioè, all'avviamento, in un primo tempo lanciare il motorino e, dopo, a sincronismo raggiunto, dare tensione alle lamine; alla fermata togliere tensione alle lamine prima di arrestare il motorino. Basta a tal uopo che le manovre di lanciare il motorino e dar tensione alle lamine siano fasi successive di un unico movimento progressivo dell'apparecchio di comando; ciò che può realizzarsi in diversi modi che non occorre descrivere perchè di uso corrente.

Chimica. — Sul peso molecolare di alcuni sali sciolti nell'uretano. Nota del Corrispondente G. BRUNI.

In uno degli ultimi fascicoli del *Journal de Chimie physique* (1) il signor M. Stueckgold ha pubblicato un lavoro sulle proprietà dell'uretano etilico come solvente per alcuni sali. In esso egli conclude che l'uretano è un solvente dotato di forte potere dissociante, e ciò sia in base a misure di conduttività, sia in base a misure crioscopiche.

Se il signor Stueckgold avesse esaminato la letteratura dell'argomento, si sarebbe accorto che egli era stato preceduto, almeno per ciò che riguarda l'impiego dell'uretano come solvente crioscopico di sali metallici. Così N. Castoro (2) lo aveva già impiegato per determinare il peso molecolare di alcuni sali metallici. Più tardi io e A. Manuelli (3) vi sciogliemmo cloruro manganoso, cloruro cobaltoso e cloruro rameico, trovando per gli ultimi due pesi molecolari affatto normali e pel cloruro manganoso valori del 10 per cento inferiori al teorico.

Questo fatto ha richiamato la mia attenzione sui risultati delle esperienze crioscopiche del signor Stueckgold la cui esattezza mi parve subito assai dubbia. Questo autore comincia col verificare la costante crioscopica determinata da Eykman ($K = 51,4$); a questo scopo egli compie tre determinazioni ciascuna ad una sola concentrazione con naftalina, urea e nitrotoluolo (non è detto quale dei tre isomeri), trovando rispettivamente $K = 53,5$; $52,7$; $53,4$. Come media fra questi valori e quello di Eykman prende $K = 52,8$. Anzitutto nei dati relativi all'urea è incorso evidentemente un grossolano errore di scrittura o di stampa. Infatti, se l'abbassamento del punto di con-

(1) Tome 15, n. 4, 31 déc. 1917, 502-516.

(2) Gazz. chim. ital. 28, II, 317 (1898).

(3) Zeitschr. f. Elektrochem., 1904, n. 33, 601.

gelamento è 0,053, la concentrazione deve essere 0,06 per cento, anziché 6,0 come è indicato. Indipendentemente da questo debbono essere incorsi nel calcolo piccoli errori numerici perchè io dai dati stessi di S. deduco per $K = \frac{M \Delta}{c}$ risp. 54,3; 53,0; 54,1.

Dopo ciò Stuckgold procede a determinare il peso molecolare dei ioduri di ammonio, potassio e rubidio, e dà i risultati che qui appresso si riportano:

	Concentrazione	Δ	P. mol. trovato	Grado di dissociaz. α
NH ₄ I = 145	0,76	0,347	115,4	0,25
"	0,30	0,147	110,0	0,31
KI = 166	0,055	0,031	94	0,76
"	0,075	0,041	97	0,71
RbI = 205	0,04	0,012	177	0,15

Colpisce qui anzitutto il comportamento così diverso che avrebbero tre sali così simili fra loro come i tre ioduri studiati, fatto che appare assai inverosimile. Ma le ultime tre misure (quelle su KI e RbI) si riferiscono a concentrazioni e ad abbassamenti così minimi che non è possibile trarne conclusioni quantitative nemmeno approssimate. Stuckgold stesso lo riconosce esplicitamente (pag. 513), ma non si comprende perchè non abbia operato a concentrazioni più forti, mentre dalle sue stesse determinazioni di solubilità risulta che di quei sali possono aversi soluzioni enormemente più concentrate.

Mi è parso quindi necessario ripetere le determinazioni crioscopiche sul ioduro potassico a concentrazioni più elevate. Le esperienze furono eseguite nell'Istituto di Chimica generale di Padova dal dottor Mario Amadori che ringrazio vivamente.

L'uretano impiegato era un preparato Erba « purissimo per analisi » e fu ulteriormente purificato distillandolo a bassa pressione e poi cristallizzandolo quattro volte dal benzolo anidro per crioscopia. Fondeva costantemente a 49°. Il ioduro potassico era un prodotto Merck « purissimo per analisi » e fu riscontrato tale. Prima di impiegarlo fu seccato in stufa a 160°. Le determinazioni furono eseguite in corrente di aria secca. Come costante crioscopica ho tenuto il valore di Eykman $K = 51,4$.

Concentrazioni	Abbassamenti osservati	Pesi molecolari trovati
0,428	0,15	146,6
1,524	0,52	150,6
0,725	0,25	149,0
2,358	0,80	151,5
0,933	0,32	149,8
2,850	0,97	151,0
2,000	0,68	151,2
3,966	1,34	152,1

Media 150,2

Peso molecolare teorico KI = 166,0

Grado di dissociazione $\alpha = 0,10$

Come si vede il ioduro potassico è certamente dissociato in uretano; il grado di dissociazione però è assai inferiore non solo ai valori affatto inverosimili trovati da Stuckgold per questo sale, ma anche a quelli dati pel ioduro ammonico. Esso è piuttosto quasi identico a quello che si avrebbe secondo le misure mie e di Manuelli pel cloruro manganoso ($\alpha=0,11$).

Si potrebbe cercare di confrontare il valore trovato da noi con quello che si potrebbe dedurre dai valori della conduttività determinati da Stuckgold, ma non credo che questo confronto possa avere molta importanza, data la grande incertezza che lo stesso Stuckgold ammette aversi nel calcolo del valore di Λ_{∞} per la troppo grande conduttività propria del solvente.

Il sig. Stuckgold comunica poi i risultati di una determinazione crioscopica su soluzioni di salicilato di litio in uretano da cui risulta un peso molecolare doppio, e riferisce che, secondo osservazioni inedite del professore Dutoit, questo sarebbe un comportamento generale dei sali di litio in solventi organici.

Il fatto è senza dubbio assai interessante, ma anche qui l'Autore dimostra di non aver studiato la letteratura delle soluzioni non acquose. Se lo avesse fatto avrebbe trovato che questo comportamento fu scoperto nientemeno che ventidue anni fa da Zanninovich-Tessarini (1) nel Laboratorio del prof. Nasini. Questo autore trovò infatti pesi molecolari quasi doppi pel cloruro di litio in acido acetico, ma d'accordo con osservazioni inedite di A. Hantzsch verificò che su questo comportamento hanno grande influenza piccole quantità di umidità presenti nel solvente.

Chimica fisiologica. — *Sulla composizione chimica di alcuni generi alimentari.* Nota del CORRISP. S. BAGLIONI e di SETTIMI.

Questa Nota sarà pubblicata in un prossimo fascicolo.

(1) Gazz. chim. it. 26, I, 316-317 (1896).