

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.

1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1921

Nel caso di rottura della *film* l'operatore cinematografico ferma il motore elettrico, indi accomoda col solito sistema la pellicola, sostituendo, ove fosse necessario, un breve tratto in bianco al posto di quei fotogrammi che si fossero eventualmente tolti.

L'invenzione di Emilio Zeppieri completa e perfeziona il successo della cinematografia ordinaria, che è industria prevalentemente italiana, e tenderà ad accostarsi all'arte lirica, che in Italia ha la sua culla gloriosa, per imitarne i motivi.

Chimica. — *I punti di ebullizione delle miscele idroalcoliche a diverse pressioni.* Nota di UGO PRATOLONGO ⁽¹⁾, presentata dal Socio ANGELO MENOZZI ⁽²⁾.

Allo scopo di risolvere alcuni problemi inerenti alla determinazione ebullimetrica dell'alcool nei vini, alla costruzione e all'impiego degli apparecchi relativi ⁽³⁾, ho fatto oggetto d'indagine l'influenza che sul punto di ebullizione delle miscele idroalcoliche spiegano le variazioni di pressione.

Dei risultati conseguiti dò conto nella presente Nota, richiamandomi al lavoro testè citato per le conseguenze di carattere applicativo che ne derivano.

La tensione del vapor acqueo a diverse temperature fu già oggetto di classiche ricerche da parte di Regnault. Le tensioni di vapore dell'alcool etilico furono ripetutamente oggetto d'indagine, con risultati in sufficiente accordo, se non del tutto coincidenti. Le determinazioni di Regnault ⁽⁴⁾, assegnano al punto di ebullizione dell'alcool una variazione di gradi 0,0339 per la variazione di pressione di un millimetro di mercurio, in prossimità della pressione normale; le determinazioni di Schmidt ⁽⁵⁾ e di Noyes e Warfel ⁽⁶⁾ assegnano alla stessa variazione il valore 0,0333; le determinazioni di Kahlbaum e v. Wirkner ⁽⁷⁾ attribuiscono alla stessa variazione il valore 0,0317.

L'influenza della pressione sul punto di ebullizione delle miscele idroalcoliche non è stata sinora, per quanto è a me noto, oggetto di indagine.

Le determinazioni vennero compiute in un apparecchio ebulliscopico Beckmann della foggia consueta, a triplice tubulatura.

Nella tubulatura mediana, più capace, era sospeso, a tenuta d'aria, un refrigerante a ricadere. Lungo questa tubulatura, al disopra del refrigerante,

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Agraria della R. Scuola Superiore d'Agricoltura di Milano.

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 5 giugno 1921.

⁽³⁾ Cfr. Giornale di Chimica Industriale ed Applicata, vol. III, nn. 4, 6 e 7 (1921).

⁽⁴⁾ *Mémoires de l'Acad. des Sciences*, Paris vol. 26, pag. 350, 1862; v. anche Ramsay e Young, *Journal Chem. Soc.*, vol. 47, pag. 640, 1885 e *Phylos.*, Trans. vol. 177, pag. 127, 1886.

⁽⁵⁾ *Zeitschr. Phys. Ch.*, vol. 8, pag. 633, 1891.

⁽⁶⁾ *Journal of the Americ. Chem. Soc.*, vol. 23, pag. 464, 1901.

⁽⁷⁾ *Zeitschr. Phys. Ch.*, vol. 26, pag. 603, 1898.

si apriva una tubulatura secondaria per la quale l'ebullioscopio era collegato con l'apparecchio a vuoto.

Nelle due tubulature laterali erano innestati, sempre a tenuta d'aria, due termometri: un termometro Beckmann diviso in centesimi di grado e un termometro comune graduato a decimi di grado, sul quale peraltro, con l'aiuto di una lente, era agevole leggere anche i ventesimi di grado.

L'apparecchio a vuoto era costituito da un comune aspiratore a caduta d'acqua comunicante con una bottiglia tubulata, sufficientemente grande da compensare le oscillazioni di pressione dipendenti dall'incostante regime dell'aspiratore. Sulla bottiglia era inserito il manometro a mercurio.

L'esperienza ha dimostrato che è pressochè impossibile, nelle condizioni sperimentali adottate, ridurre gli errori inevitabili di osservazione al disotto di un ventesimo di grado, mediamente; sì che riesce pressochè indifferente eseguire le determinazioni sul termometro Beckmann a centesimi o sul termometro comune a ventesimi di grado; l'impiego di quest'ultimo, data la piccola capacità termica del bulbo e la rapidità con cui assume la temperatura del liquido bollente, presenta anche qualche vantaggio sull'impiego del termometro Beckmann.

Tale difficoltà dipende evidentemente dalla difficoltà di mantenere costante il regime di ebullizione e quindi di evitare le leggere variazioni di tenore della soluzione idroalcolica bollente in dipendenza dell'ineguale concentrazione del liquido bollente e del distillato; le piccole irregolari variazioni di tenore che ne derivano danno luogo a sensibili variazioni momentanee del punto di ebullizione, che oscilla perciò irregolarmente nei limiti or ora enunciati.

Credo anche opportuno ricordare, sebbene si tratti di fenomeno normale, che la natura del mezzo usato per evitare il soprariscaldamento delle miscele in esame — perline di vetro, pezzetti di pomice, pezzetti di platino, aria gorgogliante da un sottile capillare — non è senza influenza sui risultati conseguiti, tanto da rendere inconfondibili serie di dati ottenuti con mezzi diversi.

I dati ebullioscopici conseguiti con l'impiego dell'apparecchio Beckmann vennero controllati per gruppi con un apparecchio ebulliometrico metallico a riscaldamento elettrico, quali si usano nella determinazione ebulliometrica dell'alcool nel vino.

L'impiego di tale apparecchio consente di ridurre sensibilmente l'errore medio di osservazione; i dati forniti da tale apparecchio s'accordano, nei limiti degli errori d'osservazione, con quelli forniti dall'apparecchio Beckmann.

Considerato lo scopo della ricerca e le speciali difficoltà ad essa inerenti, ho determinato, anzi che i punti di ebullizione delle diverse miscele a diverse pressioni, le variazioni del punto di ebullizione delle singole miscele conseguenti ad una determinata variazione di pressione.

Allo scopo di conferire ai risultati sperimentali il più stretto valore comparativo, ogni serie di determinazioni veniva compiuta su una stessa miscela, mantenuta in condizioni identiche, salvo la pressione, alternando irregolarmente le pressioni e ripetendo le determinazioni ad una stessa pressione, si da evitare o correggere gli errori dipendenti da modificazioni sistematiche nelle condizioni del sistema.

Le miscele idroalcoliche esaminate vennero costituite mescolando acqua ed alcool puro — a 99,2 % — nelle proporzioni volute.

Il tenore della soluzione in esame veniva determinato densimetricamente prima e dopo ogni serie di determinazioni.

Ogni determinazione venne eseguita per lo meno in triplo, si da avere la misura degli errori sperimentali.

I risultati conseguiti sono raccolti nella tabella seguente :

Variatione del punto di ebullizione delle miscele idroalcoliche a diverse pressioni.

Numero d'ord.	Tenore alcoolico della miscela		Pressione mm. di mercurio	Variazione del punto di ebullizione
	% in peso	% in volume		
1	8,22	10,20	760	—
			700	2,23 ± 0,05
			640	4,63 ± 0,05
2	16,82	20,6	760	—
			700	2,18 ± 0,04
			640	4,54 ± 0,06
3	26,41	32,—	760	—
			700	2,14 ± 0,06
			640	4,46 ± 0,05
4	37,45	44,5	760	—
			700	2,10 ± 0,03
			640	4,38 ± 0,06
5	47,50	55,2	760	—
			700	2,06 ± 0,05
			640	4,30 ± 0,06
6	58,27	66,—	760	—
			700	2,03 ± 0,06
			640	4,24 ± 0,05
7	68,49	75,5	760	—
			700	2,— ± 0,04
			640	4,18 ± 0,06
8	80,—	85,4	760	—
			700	1,97 ± 0,06
			640	4,12 ± 0,06
9	92,46	95,—	760	—
			700	1,95 ± 0,05
			640	4,10 ± 0,04

I risultati sperimentali raccolti nelle pagine precedenti e i dati già noti sul punto di ebullizione delle miscele idroalcoliche a pressione normale, consentono di compilare la tabella dei punti di ebullizione delle miscele idroalcoliche a diverse pressioni.

Mi sono valso a tale scopo, per gli alti titoli alcolici dal 92 al 100 % di alcool dei dati conseguiti, nelle loro accurate determinazioni, da Noyes e Warfel (l. c.). Nel campo dei medi e dei bassi titoli alcolici mi sono attenuto invece ai meno recenti dati di Gröning; i dati di Noyes e Warfel presentano in questo campo sensibili discontinuità, dipendenti probabilmente dall'impiego di diversi metodi di determinazione.

Nella tabella che segue, i dati riferentisi alla pressione normale sono dal 2 al 13 tratti dalle tabelle del Gröning; i dati n. 14 e 15 sono tratti dalla tabella di Noyes e Warfel.

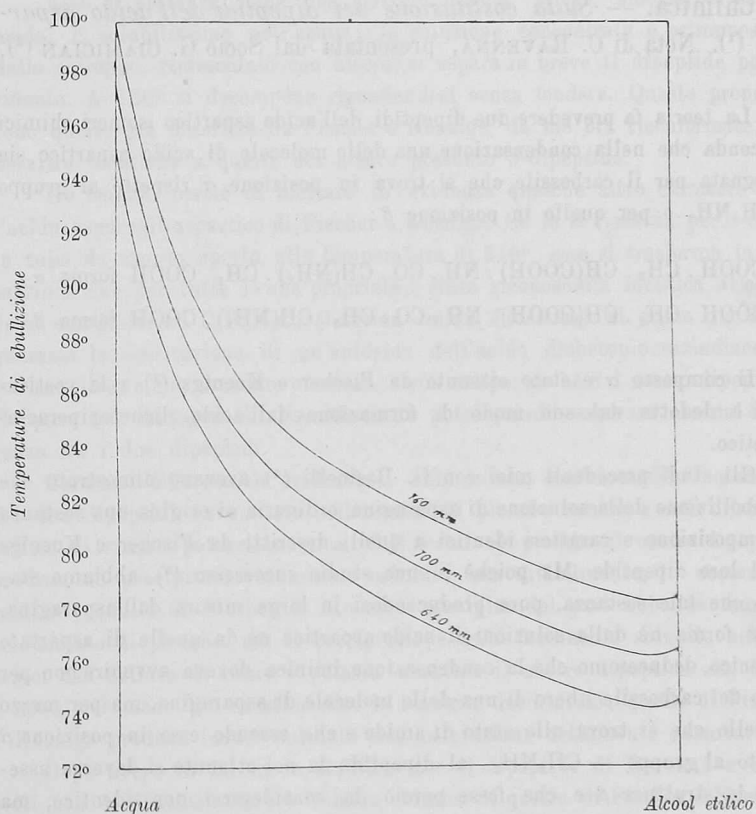
I punti di ebullizione delle miscele idroalcoliche a diverse pressioni.

Numero d'ordine	Tenore delle soluzioni idroalcoliche		Punto di ebullizione		
	Alcool		760 mm. di merc.	700 mm. di merc.	640 mm. di merc.
	% in volume	% in peso			
1	—	—	100.—	97.71	95.26
2	5.—	4.—	95.9	93.64	91.22
3	10.—	8.04	92.6	90.37	87.97
4	15.—	12.15	90.2	88.00	85.62
5	20.—	16.28	88.3	86.12	83.76
6	25.—	20.41	86.9	84.74	82.40
7	30.—	24.69	85.7	83.56	81.24
8	40.—	33.39	84.1	81.99	79.70
9	50.—	42.52	82.8	80.73	78.48
10	60.—	52.20	81.7	79.67	77.46
11	70.—	62.50	80.8	78.80	76.62
12	80.—	73.59	79.9	77.92	75.76
13	90.—	85.75	79.1	77.14	74.99
14	95.—	92.46	78.24	76.29	74.14
15	100.—	100.—	78.30	76.40	74.30

I dati riferentisi all'acqua — n. 1. — sono desunti dalla determinazione di *Regnault*. I dati riferentisi all'alcool etilico — n. 15 — sono ottenuti sottraendo dal punto di ebullizione dell'alcool — 78,3 — (Noyes e Warfel) le differenze che risultano dalle determinazioni a diverse pressioni di *Kahlbaum* e *v. Wirkner* (l. c.)

È appena necessario rilevare che i dati originali raccolti nella tabella che precede riflettono necessariamente gli errori onde sono affette le determinazioni dei punti di ebullizione delle miscele idroalcoliche a pressione normale (Gröning, Noyes e Warfel) da cui sono derivati.

Il diagramma che segue espone graficamente i risultati stessi.



I punti di ebullizione delle miscele idroalcoliche a diverse pressioni.

Poteva presentare qualche interesse, soprattutto dal punto di vista teorico, la determinazione sperimentale delle concentrazioni idroalcoliche per le quali è minimo il punto di ebullizione alle diverse pressioni.

Le curve di punti di ebullizione a diverse pressioni presentano peraltro — come è agevole rilevare nel diagramma che illustra il presente lavoro — nella regione del minimo così lieve curvatura, che la ricerca riesce assai delicata ed esige l'impiego di mezzi di misura di grande acutezza.