

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

Chimica fisica. — *Dissociazione elettrolitica e legge della diluizione nei solventi organici.* (1) Nota di G. CARRARA, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

« In due miei precedenti lavori (2) considerai l'andamento della velocità di reazione tra il solfuro d'etile e il joduro d'etile soli o in presenza d'acqua o di alcuni alcoli, e feci notare come certi solventi avevano la proprietà di accelerare grandemente la reazione senza che vi prendessero parte alcuna, e concludevo che l'influenza della natura del solvente spettasse esclusivamente alla sua costituzione chimica anzichè alle sue proprietà fisiche. Il Menschutkin (3), il solo che si fosse occupato prima di me di un simile argomento studiando la formazione del ioduro di tetraetilammonio, accennava alla probabilità che esistesse una certa relazione tra la facoltà acceleratrice e la facoltà di conservare la conducibilità degli elettroliti, ed io nel mio lavoro sopra citato appoggiavo tale ipotesi mostrando come fosse a preferenza negli alcoli, i quali come corpi del tipo acqua favoriscono la dissociazione, che si riscontrava la maggiore velocità di reazione.

« Nel presente lavoro espongo i risultati delle esperienze eseguite per vedere quanto i fatti confermano l'ipotesi che la dissociazione elettrolitica per parte dei solventi stia in intimo rapporto con la loro azione acceleratrice. A questo scopo studio la conducibilità elettrica del joduro di trietil-solfina in quei solventi dei quali avevo già studiata l'azione acceleratrice.

« A prima vista questo processo può sembrare non troppo logico, e sembrerebbe invece che si dovesse studiare l'azione disgregante del solvente sopra le sostanze che prendono parte alla reazione cioè il solfuro d'etile e il joduro d'etile; ma se si pensa che queste due sostanze non sono elettroliti, è facile prevedere quello che l'esperienze fatte hanno confermato, e che cioè sciolte in solventi più o meno dissocianti si conserveranno pure non elettroliti. Intesa in questo modo la teoria della dissociazione elettrolitica non sarebbe affatto applicabile a spiegare l'azione acceleratrice; invece, intesa nel senso

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Padova. Sunto di una Memoria che verrà pubblicata nella Gazzetta Chimica italiana.

(2) *Sulla velocità di reazione tra il joduro d'etile e il solfuro d'etile soli o in presenza d'acqua.* Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. II, 2° sem., fascicolo 12°, dicembre 1893. — *Azione di solventi neutri sulla velocità di formazione del joduro di trietilsolfina.* Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. III, 1° sem., fascicolo 3°, febbraio 1894.

(3) *Ueber die Affinitätskoeffizienten der Alkylhaloide und der Amine.* Zeitschrift für Physikalische Chemie VI, pag. 41, anno 1890.

che la dissociazione elettrolitica del prodotto formatosi può e deve essere in diretta relazione con la velocità di formazione la teoria, diventa applicabilissima. Infatti nel caso da me studiato, e considerazioni analoghe potrebbero farsi per quello studiato dal Menschutkin, la formazione del joduro solfinico dal joduro d'etile e solfuro d'etile è limitata dalla reazione inversa; scomposizione del joduro solfinico (elettrolite) nei componenti (non elettroliti) solfuro d'etile e joduri d'etile; si stabilirà un equilibrio tra il joduro e i suoi prodotti di scomposizione come avviene in tutti questi casi e la velocità diminuirà avvicinandosi allo stato di equilibrio: se avessimo mezzo di togliere il joduro già formatosi, nuovo se ne formerebbe e si avrebbe quindi una velocità maggiore. Ora se il solvente facilita la dissociazione elettrolitica del joduro formatosi noi otteniamo appunto lo scopo di eliminarlo: dal sistema joduro di etile, solfuro d'etile e joduro solfinico passiamo all'altro joduro d'etile, solfuro d'etile, iodione e trietilsolfina, così il joduro solfinico o non ci sarà più o in alcuni casi ci sarà in quantità minore: in questo modo del nuovo composto potrà formarsi e la velocità sarà maggiore.

« Considerazioni analoghe a queste esposi brevemente nel mio lavoro già citato per spiegare l'azione acceleratrice dell'acqua sulla formazione del joduro di trietilsolfina, l'acqua non scioglie i prodotti che reagiscono, scioglie e dissocia elettroliticamente il prodotto della reazione.

« Anche prescindendo dalle relazioni che si potessero trovare tra la dissociazione elettrolitica effettuata dai solventi e la loro azione acceleratrice, questo mio studio sarà sempre un contributo ad una delle questioni più interessanti della Chimica fisica attuale; cioè se e come si mantenga nei vari solventi neutri la conducibilità di quelle sostanze che conducono allorchè sono sciolte nell'acqua e se valgono per essi quelle importantissime leggi stabilite da Arrhenius, Ostwald, Nernst sul valore limite verso cui tendono le conducibilità molecolari degli elettroliti. Fra tutte importantissima è la verifica della legge della diluizione, la quale costituisce il più sorprendente ravvicinamento tra la teoria delle soluzioni diluite e la teoria dei gas. Già disse il Nernst ⁽¹⁾ che per mezzo di simili ricerche era principalmente da sperarsi di giungere a conoscere l'essenza della dissociazione elettrolitica.

« In questa questione esistono alcuni lavori di Vicentini, Cattaneo, Fitzpatrik, Kablukoff, fatti qualche anno fa, ma che non portarono un contributo diretto alla questione sopra accennata.

« In questo anno, quando le mie ricerche erano pressochè ultimate, comparve ⁽²⁾ un lavoro di Völlmer il quale studiando la conducibilità elettrica di

⁽¹⁾ Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 314.

⁽²⁾ B. Völmer, *Die elektrische Leitfähigkeit von einigen Salzen in Aethyl- und Methylalkool*. Wied. Ann. Bd. LII, pag. 328, anno 1894.

alcuni sali nell'alcool etilico e metilico, trovò che la conducibilità molecolare è sempre minore che nell'acqua, è assai più grande in soluzione nell'alcool metilico che nell'etilico e con l'aumentare della diluizione si avvicinava ad un limite. Calcolò questi limiti cioè μ_{∞} per estrapolazione, e potè stabilire che la legge della diluizione non si verifica: solo in qualche caso, come implicitamente ammette l'Ostwald, si ha una prima approssimazione di essa. In base a esperienze di Wölfer sopra i punti di ebullizione di alcune soluzioni alcooliche potè comparare i valori di i per i sali da lui studiati, e trovò che, sopra sette, solo per tre si avevano valori concordanti. Völlmer crede che si possa affermare con sicurezza che con l'aumentare del peso molecolare del solvente la conducibilità limite diventa più piccola. Sopra questo lavoro avrò occasione di ritornare.

« A. Schlamp (1) si propose direttamente la questione del confronto fra i valori di i , e esaminò ebullioscopicamente alcuni sali in soluzione nell'acqua e nell'alcool propilico, e la conducibilità elettrica delle soluzioni propiliche; calcolò per estrapolazione il valore di μ_{∞} , ma non si occupò di verificare la legge della diluizione. Per i valori di i trovò notevoli disaccordi, e sempre nel senso che i punti di ebullizione conducono a numeri che non accennano a dissociazione, mentre la conducibilità elettrica porterebbe ad ammetterla e assai progredita. Anche su questo lavoro avrò occasione di ritornare.

« Mejer Wildermann (2), ricercando se il metodo di Kohlrausch è applicabile alle soluzioni di sostanze assai poco dissociate, e stabilendo poi per queste un metodo più esatto, ebbe occasione di esaminare le soluzioni in alcool etilico, non determinò i valori di μ_{∞} , ma indirettamente come dirò, cercò di dimostrare mantenersi in alcuni casi la legge della diluizione in altri no.

« Nelle mie ricerche ho adottato senza modificazioni il metodo di Kohlrausch. I solventi vennero tutti purificati con cure speciali e deacquificati sulla calce, sull'ossido di bario ripetutamente e per alcuni si usò il solfato di rame anidro ed il sodio. Per ognuno venne determinato il peso specifico ed esattamente il punto d'ebullizione. — Venne tenuto conto della piccola conducibilità dell'acqua; e si mostrò, sia determinandola direttamente, sia determinando la conducibilità di miscuglio equimolecolare di joduro d'etile e solfuro d'etile in soluzione nei vari solventi, la piccolissima conducibilità propria del solvente.

(1) A. Schlamp, *Zur Dissociationstheorie der Lösungen*. Zeitschrift für physikalische Chemie. Bd. XIV, pag. 972, fascicolo uscito il 15 giugno 1894.

(2) Zeitschrift für physikalische Chemie, XIV 2°, pag. 231.

Valori di μ	Acqua		Alcool metilico		Alcool etilico		Alcool propilico		Alcool isopropil.		Alcool isobutilico	Alcool isoamilico	Trimetil-carbomi	Alcool allilico		Alcool benzilico	Acetone	
	μ_{v1}	μ_v	μ_{v1}	μ_v	μ_{v1}	μ_v	μ_{v1}	μ_v	μ_{v1}	μ_v				μ_{v1}	μ_v		μ_{v1}	μ_v
μ 8	81,80	1,035	—	—	15,07	1,163	5,59	1,128	4,10	1,187	1,84	—	—	13,54	1,162	2,54	—	—
" 16	84,68	1,043	60,23	1,162	17,52	1,199	6,31	1,220	4,87	1,220	2,35	0,88	—	15,73	1,165	2,28	46,19	1,282
" 32	88,32	1,058	70,00	1,128	20,94	1,218	7,70	1,281	5,94	1,185	2,10	1,00	—	18,32	1,239	2,37	59,23	1,239
" 64	93,53	1,044	79,00	1,117	25,51	1,204	9,48	1,220	7,13	1,243	2,58	1,23	0,31	22,70	1,185	2,49	73,40	1,249
" 128	97,66	1,017	88,26	1,094	30,71	1,161	11,57	1,220	8,86	1,240	2,73	1,49	0,38	26,90	1,058	—	91,67	1,182
" 256	99,30	1,013	96,56	1,100	35,67	1,152	14,12	1,198	10,99	1,272	—	1,96	0,50	28,45	—	—	108,43	1,181
" 512	100,57	1,010	106,25	1,133	41,19	1,149	16,91	1,171	13,98	—	—	—	—	—	—	—	128,01	—
" 1024	101,60	—	120,39	—	47,33	—	19,81	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
" ∞	107,6	—	134,00	—	54,0	—	26,0	—	22,0	—	3,0	2,0	0,5	32,0	—	2,5	167	—

« Assieme ai valori di μ_v viene calcolato il valore del rapporto $\frac{\mu_{v1}}{\mu_v}$ cioè quelli di due conducibilità vicine per confrontarlo con quello $\sqrt{\frac{v_1}{v}}$ che nel mio caso è $\sqrt{2} = 1.414$.

« Dall'esame della tabella appare un fatto assai strano e fino ad ora mai osservato, e cioè che nell'alcool metilico e nell'acetone per le soluzioni più diluite si ha una conducibilità maggiore che in soluzione acquosa, mentre per concentrazioni più forti avviene il contrario.

« Riguardo alla correlazione tra l'attitudine dei solventi a dissociare elettroliticamente le sostanze disciolte e ad accelerare le reazioni che avvengono in essi si può in prima approssimazione dire che si tratta di proprietà correlative, almeno in base alle mie esperienze ed a quelle del Menschutkin, come si può vedere dalla seguente tabella. Le anomalie probabilmente sono dovute alla diversità delle temperature.

SOLVENTI	Valori di μ a 25°				Valori delle AC a 100°	
	μ_{250}	μ_{512}	μ_{1024}	μ_{∞}	Carrara IS(C ₂ H ₅) ₂	Menschutkin IN(C ₂ H ₅) ₄
Alcool metilico . .	96,56	106,25	120,39	134	0,0929	0,0516
" etilico . . .	35,67	41,19	47,33	54	0,0146	0,0366
" propilico . .	14,12	16,91	19,81	26	0,0084	—
" isopropilico .	10,99	13,98	—	22	—	—
" isobutilico .	$\mu_{128}=2,73$	—	—	3	0,00078	0,0258
" isoamilico .	1,96	—	—	2	0,00040	—
Trimetilcarbinol .	$\mu_{128}=0,5$	—	—	0,5	—	—
Alcool allilico . .	28,45	—	—	32	0,0297	0,0433
" benzilico . .	$\mu_{64}=2,49$	—	—	2,5	0,0587	0,133
Acetone	108,43	128,01	—	167	0,0015	0,0608

« Riguardo ai valori μ_{∞} esposti nella tabella, solo per l'acqua si tratta di un valore dedotto con sicurezza in base alla legge di Kohlrausch; per gli altri solventi dovetti accontentarmi di calcolarlo per estrapolazione. Tanto Völlmer che lo Schlamp ricorsero ad artifizi simili, e perciò si può esser certi che tanto i valori dati dai cennati autori quanto i miei non possono essere che numeri approssimati.

« In base al valore μ_{∞} venne fatta la verifica della formula $\frac{m^2}{v(1-m)} = K$ essendo $m = \frac{\mu}{\mu_{\infty}}$ ossia della importantissima legge della diluizione, la quale, come è noto, non si verifica affatto per le soluzioni acquose degli acidi e dei sali fortemente dissociati, come si potrà vedere nella seguente tabella. Per gli altri solventi diversi dall'acqua pochissimo o nulla era stato fatto fin qui. Völlmer asserì che la legge non si verificava per soluzioni in alcool metilico ed etilico. Anche per le soluzioni in alcool propilico Schlamp trovò un comportamento del tutto analogo.

« Wildermann non si occupò affatto di calcolare i valori di μ_{∞} e ricorse ad un metodo indiretto per vedere se si verificava la legge della diluizione. Questo metodo che io non credo abbastanza giustificato per ragioni che ho esposto nella Memoria dalla quale questa Nota viene estratta e che qui troppo lungo sarebbe esporre, consiste nel confrontare l'andamento del rapporto $\frac{\mu_{v_1}^2}{\mu_v^2}$ con $\frac{v_1}{v}$ (essendo $v_1 > v$). Secondo Wildermann, per soluzioni concentrate e dove la sostanza è poco dissociata, $\frac{\mu_{v_1}^2}{\mu_v^2}$ dovrebbe differire di poco da $\frac{v_1}{v}$;

e per le soluzioni più diluite a dissociazione più progredita i valori $\frac{\mu_{v_1}^2}{\mu_v^2}$ differiranno sempre più dai valori $\frac{v_1}{v}$ e cioè saranno sempre più piccoli. Egli trovò che ciò si avverava per l'acido tricloroacetico in soluzione alcoolica, mentre per l'acido dicloroacetico il rapporto $\frac{\mu_{v_1}^2}{\mu_v^2}$ è maggiore assai del rapporto $\frac{v_1}{v}$, il che non si può accordare con la legge della diluizione. Wildermann però non accennò alla questione che incidentalmente perchè si proponeva tutt'altro scopo.

« Ecco ora riunito nella tabella seguente i valori di m e di K da me calcolati:

v	Acqua		Alcool metilico		Alcool etilico		Alcool propilico		Alcool isopropilico		Alcool allilico		Acetone	
	m	K	m	K	m	K	m	K	m	K	m	K	m	K
16	0,787	0,181	0,449	0,0228	0,324	0,0097	0,243	0,0048	0,221	0,0039	0,491	0,0292	0,276	0,0066
32	0,821	0,117	0,522	0,0178	0,389	0,0076	0,296	0,0039	0,270	0,0031	0,572	0,0239	0,355	0,0061
64	0,869	0,090	0,589	0,0132	0,472	0,0066	0,365	0,0033	0,342	0,0024	0,709	0,0269	0,439	0,0054
128	0,908	0,070	0,658	0,0099	0,569	0,0059	0,445	0,0028	0,403	0,0021	0,840	0,0344	0,549	0,0052
256	0,923	0,043	0,721	0,0073	0,661	0,0050	0,543	0,0025	0,500	0,0019	0,889	0,0278	0,649	0,0047
512	0,935	0,026	0,793	0,0059	0,763	0,0048	0,650	0,0024	0,635	0,0021	—	—	0,766	0,0049
1024	0,944	0,015	0,898	0,0077	0,877	0,0061	0,762	0,0024	—	—	—	—	—	—

« Per ciò che riguarda le relazioni tra il rapporto $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ e $\sqrt{\frac{v_1}{v}}$ per nessuna delle soluzioni da me esaminate si ha il fatto che $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v} > \sqrt{\frac{v_1}{v}}$. I valori $\frac{\mu_{v_1}}{\mu_v}$ per ogni soluzione variano assai poco fra di loro e per il solito senza regola alcuna. Quanto ai valori di K la legge non è affatto applicabile per le soluzioni acquose, come già si sapeva; per le soluzioni in alcool metilico siamo ancora assai lontani dalla costanza, ma nondimeno le variazioni non sono per diluizioni più forti, cioè da μ_{32} in avanti, che nel rapporto di 1 : 2.25, mentre nelle esperienze del Völlmer citate dall'Ostwald nel suo classico trattato e per le quali egli dice che la legge è: *nur in erster Annäherung gültig*, sono nel rapporto di 1 : 2.28. Per gli altri solventi, non escluso l'acetone, si può dire che la legge è applicabile: certo i numeri non sono dei migliori, ma bisogna tener conto che il metodo adottato non è il più esatto che poteva adoperarsi; che la preparazione di solventi organici purissimi è assai meno sicura che la purificazione dell'acqua e più di tutto che i valori di μ_∞ non si possono considerare, per il modo col quale sono stati calcolati, che quali numeri approssimati. Tenuto conto di tutto questo mi pare che si possa ritenere dimostrato che la legge della diluizione si applica anche a solventi differenti dall'acqua.

« Se osserviamo i valori di m i quali dovrebbero indicare il grado di dissociazione, dovremmo concludere che il joduro solfinico è fortemente dissociato nei vari solventi, quasi ugualmente in tutti per diluizioni forti, ed allora poco meno che nell'acqua quantunque i valori di μ_∞ sieno differentissimi fra loro; ma qui si presenta il problema: si può dalla conducibilità molecolare dedurre il grado di dissociazione trattandosi di solventi diversi dall'acqua? Ho cercato di risolvere la questione esaminando a quali risultati si giungeva col metodo ebullioscopico; ma stante la facile decomponibilità del composto per azione del calore non ho potuto sperimentare che sulle soluzioni in quei liquidi che bollono a temperatura più bassa e cioè alcool metilico, alcool etilico, e acetone. Ecco i risultati ottenuti.

Solvente.	Concentrazione.	Innalzamento termico.	Coefficiente d'innalzamento.	Innalzamento molecolare per JS(C ₂ H ₅) ₂ .	Innalmento teorico.
Alcool metilico	4,283	0,19	0,044	10,82	9,2
»	8,009	0,34	0,042	10,33	»
Alcool etilico	2,814	0,12	0,042	10,33	11,5
Acetone	3,257	0,22	0,067	16,48	16,7
»	4,958	0,295	0,597	14,68	»

« Sembrerebbe che i numeri non lasciassero dubbio in proposito e che la sostanza non fosse affatto dissociata; però si deve osservare che le concentrazioni sono assai forti, circa il doppio e anche più di quello che si richiede per $\nu = 8$; che gli innalzamenti termometrici sono assai piccoli; d'altra parte le esperienze sono state fatte a temperatura più elevata e perciò la dissociazione con tutta probabilità dovrebbe essere aumentata, ed il fatto di ottenere numeri così vicini al normale lascia sorgere dubbi fondati che la teoria della dissociazione elettrolitica non vada qui d'accordo con ciò che si deduce dalla applicazione delle leggi di Van t'Hoff. Su questo però mi propongo di ritornare usando metodi nella determinazione del peso molecolare, i quali non sieno sottoposti a tante cause d'errore, per esempio l'abbassamento della tensione di vapore eseguendolo alla temperatura di 25°.

« Io credo, però tenuto conto di tutto, che non sempre sia giusto dopo aver dedotto il valore di μ_∞ di calcolare i valori di m , anche quando bene inteso le μ_ν abbiano un andamento tale che accenni ad un limite e che le variazioni per soluzioni estremamente diluite sieno tali da autorizzare l'estrapolazione; anche quando poi coi numeri adottati si abbia la costanza nei valori di K .

« Mi sembra ben possibile che in certi determinati casi, soltanto una parte delle molecole subisca la dissociazione elettrolitica anche per diluizioni infinitamente grandi, e che l'equilibrio si stabilisca tra un certo numero di molecole dissociate e forse anche di molecole più complesse: si spiegherebbero così le divergenze tra i valori di i dedotti dai metodi crioscopici ed ebullioscopici e le forti differenze tra i valori di μ_∞ . La determinazione dei valori di μ_∞ con metodi indipendenti da quelli di μ_ν potrà decidere la questione a cui ho accennato.

« Quanto all'ipotesi di Völlmer che con l'aumentare del peso molecolare del solvente la conducibilità limite diventa più piccola non è giustificata; al più potrà avverarsi ove non si comparino che termini omologhi di una serie. Facendo il rapporto dei valori di μ_ν per una stessa diluizione fra i vari solventi si vedono esistere delle relazioni, quali per esempio una certa costanza per le varie concentrazioni e per uno stesso aumento nella molecola. Questa costanza si estende ai casi di isomeria e fa pensare alla possibilità, quando gli studi sieno opportunamente estesi, di poter prevedere la conducibilità molecolare di una sostanza nei vari solventi.

« Se si paragonano le costanti dielettriche ed i coefficienti di attrito interno dei vari solventi con le conducibilità molecolari μ_ν per diluizioni molto forti, si vede esistere una perfetta correlazione senza però arrivare alla relazione quantitativa che lo Schlamp aveva fatto notare

$$\frac{\mu_\infty \text{ (alcool etilico)}}{\mu_\infty \text{ (alcool propilico)}} = \frac{\text{attrito interno (alcool propilico)}}{\text{attrito interno (alcool etilico)}}$$

perchè i rapporti della conducibilità sono assai maggiori dei rapporti dei coefficienti di attrito ».

SOLVENTI	Coefficienti d'attrito a 20°	Costanti dielettriche	Valori di μ			
			μ_{256}	μ_{512}	μ_{1024}	μ_{∞}
Acqua	56,2	—	99,30	100,57	101,60	107,6
Alcool metilico . .	68,9	35,364	96,56	106,25	120,39	134
» etilico	34,4	26,493	35,67	41,19	47,33	54
» propilico nor.	125,7	22,472	14,12	16,91	19,81	26
» isopropilico .	137,1	—	10,99	13,98	—	22
» isobutilico . .	227,4	18,739	—	—	—	3
» isoamilico . .	251,6	16,673	1,96	—	—	2
» allilico	92	—	28,45	—	—	32
Acetone	22	—	108,43	128,01	—	167

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario BLASERNA presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando fra queste l'opera del Socio straniero NOETHER e del dott. BRILL, intitolata: *Sviluppo della teoria delle funzioni algebriche in tempi recenti e antichi*.

Il Socio CAPELLINI fa omaggio del suo lavoro a stampa: *Rinoceronti fossili del Museo di Bologna*.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Segretario BLASERNA dà comunicazione di una lettera del Socio generale FERRERO, il quale rappresentò l'Accademia in Berlino alla celebrazione del centenario della nascita del Socio straniero generale von BAEYER, lettera contenente una descrizione della anzidetta solennità scientifica. Lo stesso Segretario partecipa anche i ringraziamenti del nuovo Socio straniero A. von BAEYER, per le onoranze che, nella occasione sopra accennata, l'Accademia volle tributare a suo padre.