ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

2° SEMESTRE

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 15 agosto 1897.

Fisica. — *Sul coefficiente di temperatura delle soluzioni di sali in mescolanze di alcool ed etere* (1). Nota del dott. prof. CARLO CATTANEO, presentata dal Socio BLASERNA.

Lungo il corso delle mie prime ricerche sulla conducibilità elettrica dei sali in varî solventi (2) mi venne dato di segnalare un fatto interessante e nuovo per le soluzioni saline, il quale a quell'epoca era stato verificato soltanto dal Bartoli (3) nella *dietilammina* e nelle soluzioni degli alcoli $C_nH_{2n+2}O$ nei liquidi poco conduttori od isolanti, dal Pfeiffer (4) nell'alcool e nell'etere purchè *purissimi* e dal Magnanini (5) in certe soluzioni di acido borico e mannite; il fatto allora da me segnalato si riassume in ciò che *la conducibilità elettrica delle soluzioni saline eteree diminuisce col crescere della temperatura,* ossia presenta i caratteri della conducibilità metallica contrariamente alla legge generale. In questi ultimi tempi, avendo avuto occasione per altri studî sperimentali di rifare alcune determinazioni di quelle conducibilità, pensai se non fosse possibile di preparare delle soluzioni di sali in mescolanze di alcool ed etere tali che la loro conducibilità fosse affatto indipendente dalla temperatura, almeno entro i limiti ordinarî di temperatura

(1) Lavoro eseguito nel Gabinetto di Fisica del R. Istituto tecnico di Torino.
(2) Atti R. Acc. Scienze Torino, aprile, 1893.
(3) Nuovo Cimento, Pisa, 1° e 2° sem., 1886.
(4) Wiedemann, Annalen, XXVI, 1885.
(5) Gazz. Chim. Ital., 1891, fasc. 8°.

da 0° a 25° entro cui si sogliono eseguire misure di resistenza. Un reostato costituito da una soluzione soddisfacente a questa condizione, o di piccolissimo coefficiente di temperatura, parmi che possa presentare qualche utilità in parecchie ricerche in cui si fa uso di correnti alternative ed in cui si ha bisogno di campioni *di grandissima resistenza*. Mi accinsi perciò in questi ultimi tre mesi alla ricerca, ed ora, come appendice al mio primo lavoro sopra citato, presento brevemente i risultati a cui sono giunto.

Le misure sono state eseguite, al solito, col metodo di Kohlrausch mediante l'uso del ponte di Wheatstone con correnti alternate e telefono.

Le resistenze campioni erano di filo di argentana avvolto bifilarmente a spire ben isolate su tubi di vetro paraffinato; detti tubi erano aperti alle due estremità e quindi nel loro cavo potevasi introdurre un termometro; il tubo di resistenza entro cui si studiavano le soluzioni era espressamente preparato; consisteva in una provetta cilindrica a piede ed in esso introducevo il sistema di due lamine parallele di platino platinato a ciascuna delle quali era superiormente ribadito un grosso filo di platino; le lamine rimanevano costantemente ad una distanza fissa, ed il sistema era rigido essendo i due grossi fili di platino fissati saldamente attraverso il tappo di ebanite che chiudeva a tenuta il tubo di resistenza; la capacità di resistenza del tubo fu ripetutamente determinata con una soluzione titolata di cloruro sodico di nota resistenza specifica e fu trovata in media di 0,00000605. Il sale adoperato nella ricerca fu il cloruro ferrico, molto solubile nell'etere e nell'alcool; tutte le sostanze adoperate erano state espressamente preparate chimicamente pure ed anidre dalla ditta Merke. Le conducibilità elettriche c furono calcolate colla nota formula

$$C = \frac{C}{R}$$

ed i coefficienti a di temperatura coll'altra

$$a = \frac{C_{t'} - C_t}{C_t(t' - t)}$$

ove C rappresenta la capacità di resistenza del tubo, R la resistenza in Ohm della soluzione a $t°$ oppure a $t'°$.

Cominciai innanzi tutto dall'eseguire parecchie serie di esperienze nel modo seguente: preparavo espressamente una soluzione eterea con un determinato peso di cloruro ferrico e ne studiavo il coefficiente di temperatura, poi aggiungevo successivamente alcool in quantità conosciuta, cercando però di eseguire travasi e pesate in condizioni tali che fosse minima la quantità di solvente evaporata, quindi ad ogni volta ripeteva le misure di resistenza per determinare il valore di a. Tolgo dal giornale delle esperienze alcuni esempi di queste serie di determinazioni; qui sotto, la lettera A vuol signi-

ficare il peso di alcool su 100 di etere, S il peso di sale su 100 di solvente (mescolanza di alcool ed etere), *a* il coefficiente di temperatura.

Serie	A	S	*a*	Serie	A	S	*a*
1.ª $10^9.C_0 = 0{,}238$	0	0,180	— 0,0231	*3.ª*	0	0,183	— 0,0211
	11.3	0,164	— 0,0182		12.4	0,162	— 0,0164
	22.0	0,150	— 0,0133		33.6	0,135	— 0,0096
	31.9	0,136	— 0,0096		45.6	0,123	— 0,0061
	40.1	0,131	— 0,0060		55.6	0,115	— 0,0031
	46.8	0,125	— 0,0042		64.7	0,108	— 0,0028
	60.0	0.115	— 0,0011		76.2	0,101	+ 0,0002
$10^9.C_0 = 6{,}290$	73.6	0,106	0.				
2.ª	0	0,180	— 0,0180	*4.ª* $10^9 . C_0 = 1{,}050$	0	1,599	— 0,0250
	13.2	0,159	— 0,0151		5	1,523	— 0,0221
	27.7	0,141	— 0,0098		12.9	1,415	— 0,0200
	36.0	0,132	— 0,0072		24.8	1,281	— 0,0130
	44.4	0,123	— 0,0044		32.0	1,212	— 0,0098
	55.0	0,116	— 0,0023		48.5	1,091	— 0,0021
	61.5	0,109	— 0,0018		80.0	0,888	+ 0,0040
	74.2	0,101	+ 0,0009	$10^9 . C_0 = 35{,}4$	98.9	0,826	+ 0,0046

Serie	A	S	*a*
5.ª	0	1,696	— 0,0210
	9	1,558	— 0,0192
	11	1,533	— 0,0160
	22.3	1,392	— 0,0131
	32.0	1,289	— 0,0090
	41,5	1,203	— 0,0045
	55,3	1,094	— 0,0015
	70,9	0,995	+ 0,0013
	83,8	0,925	+ 0,0038
	97,7	0,860	+ 0,0043

Tracciate le curve in base a questi dati numerici (l' ascisse rappresentano il peso dell' alcool su 100 di etere, le ordinate il coefficiente di temperatura) si riscontra che per quantità di alcool non troppo rilevanti aggiunte all' etere, la linea ha quasi un andamento rettilineo e scende abbastanza rapidamente verso l' asse delle ascisse, ma poi la discesa si fa molto lenta, come se la curva tendesse alla fine a diventar parallela alle ascisse; per le prime tre

serie di esperienze in cui il per cento di cloruro ferrico è piccolo si ricava approssimatamente che la quantità di alcool la quale aggiunta a 100 di etere dà per la soluzione una conducibilità elettrica quasi indipendente dalla temperatura è compresa fra *71* e *72*; per le altre due serie in cui il per cento di cloruro ferrico è più forte la detta quantità, si trova all' incirca compresa fra *59* e *63*. Dunque intanto si ricava che è possibile avere una soluzione di coefficiente zero e che il punto a cui ciò si verifica non dipende soltanto dalle proporzioni relative dell' alcool e dell' etere, ma bensì anche dalla concentrazione per quanto riguarda il sale disciolto. Le differenze che si riscontrano nei risultati finali fra la prima, seconda e terza serie, e così pure quelle che si riscontrano fra la quarta e la quinta, non dipendono da errori di osservazione, perchè il metodo adottato è assai sensibile ed esatto; non possono dipendere che dal trovarsi, da una serie all' altra, il solvente in diverse condizioni per quanto riguarda le traccie di vapor acqueo assorbito durante i travasi e le necessarie operazioni per le pesate; e per quanto specialmente riguarda l' evaporazione del solvente che in quelle operazioni si può con certe cure attenuare di molto ma non di certo impedire. Ho fatto parecchie prove in proposito ed ho riscontrato che queste cause a cui ora ho accennato hanno una influenza notevole sui risultati; cosicchè i valori segnati nella tabella precedente debbono ritenersi soltanto come valori relativi, i quali se non altro danno una idea dell' andamento del fenomeno.

Esempi che attestino la influenza perturbatrice dell' evaporazione del solvente, si hanno rifacendo delle serie di determinazioni nelle quali si incominci con un per cento di alcool già elevato ed in cui il numero delle determinazioni in ogni serie sia piccolo e quindi piccolo il numero dei travasi e delle pesate.

A	S	*a*
71.0	0,172	— 0,0022
74.8	0,168	— 0,0013
77.3	0,164	+ 0,0006
71.5	0,097	— 0,0021
90.8	0,089	+ 0,0007
55.3	0,086	— 0,0032
72.1	0,077	— 0,0009
96.5	0,067	+ 0,0022

A	S	*a*
67.7	0,293	— 0,0015
74.8	0,284	0,0
54.8	1,032	— 0,0037
58.7	1,004	— 0,0023
66.4	0,953	— 0,0002
78.5	0,889	+ 0,0013
55.6	2,239	— 0,0015
75.5	1,700	+ 0,0015

Se si confrontano questi risultati con quelli registrati nella prima tabella, emerge che il punto di coefficiente quasi nullo di temperatura invece di cor-

rispondere, per piccole concentrazioni di cloruro ferrico, a 71-72 d'alcool su 100 di etere corrisponde invece all'incirca ad 80, e per maggiori concentrazioni all'incirca a 67 invece che a 59-63. Questo risultato, apparentemente in contraddizione coi primi, trova facilmente la sua naturale spiegazione quando si pensi che in una lunga serie di determinazioni le ultime soluzioni che si studiano sono, per effetto della inevitabile e prevalente evaporazione dell'etere, più ricche di alcool di quello che realmente sia segnato nella colonna A, e quindi tendono a dare apparentemente più presto il punto (che potrebbesi chiamare *punto neutro*) in cui avviene l'inversione del segno del coefficente di temperatura.

La perturbazione poi provocata dall'assorbimento del vapor acqueo è provata anche dal fatto che basta cambiare i campioni di alcool ed etere per trovare profondamente alterati tutti i risultati; le serie sopracitate sono state eseguite sempre cogli stessi campioni ridistillati ed anidri, ma provai a prenderne altri chimicamente puri i quali però presentavano un leggero aumento nella densità in confronto dei primi, ed ecco alcuni esempî dei risultati ottenuti dai quali si vede che, quanto meno sono anidri i campioni adoperati come solventi, tanto meno di alcool su cento di etere necessita per arrivare al punto neutro.

Campioni anidri			Altri campioni		
A	S	*a*	A	S	*a*
61.5	0,109	— 0,0018	64.1	0,162	+ 0,0113
64.7	0,108	— 0,0028	64.6	0,194	+ 0,0023
73.6	0,106	0.	68.9	0,240	+ 0,0103
76.2	0,101	+ 0,0002	78.8	0,183	+ 0,0109

Dissi più sopra che il punto neutro, oltre che dipendere dalle proporzioni relative dell'alcool e dell'etere, dipende anche dalla concentrazione per quanto riguarda il sale disciolto. Di ciò oltre che dalla tabella prima si ha una prova da altri risultati che qui sotto riporto; costituita una determinata soluzione di piccola concentrazione, dopo di averne determinato il coefficiente di temperatura, aumentavo la concentrazione stessa aggiungendo un peso conosciuto di sale e lasciando tutto il resto inalterato; questa nuova soluzione dava tosto un coefficiente di temperatura ben diverso dal primo e la variazione era sempre nel senso più sopra indicato, come vedesi dagli esempî seguenti:

A	S	a	A	S	a
66.5	0,968	+ 0,0005	66.5	1,019	0. 0
66.5	2,727	+ 0,0031	66.5	4,500	+ 0,0019
77.3	0,164	+ 0,0006	74.8	0,284	— 0,0007
77.3	2,460	+ 0,0043	74.8	4,500	+ 0,0042
76.2	0,101	+ 0,0002	69.5	0,240	— 0,0023
76.2	2,500	+ 0,0035	69.5	2,300	+ 0,0009

In base a tutto quanto ho testè esposto io stimo che se uno sperimentatore in una data ricerca avesse bisogno di ricorrere a campioni di grandissima resistenza e di coefficiente di temperatura pressochè nullo, potrebbe ben riuscire nell' intento e con piccola perdita di tempo nel modo seguente: « preparerà una mescolanza di alcool ed etere più che sia possibile anidri con circa il 75 di alcool su 100 di etere, aggiungerà piccole tracce di cloruro ferrico (le soluzioni poco concentrate si conservano di resistenza invariabile molto più a lungo) ed a seconda del risultato ottenuto pel coefficiente di temperatura in una determinazione preliminare, potrà per tentativi ed in breve regolarsi coll' aggiunta di goccie di alcool o di etere, sino ad ottenere il punto neutro; il numero delle goccie maggiore o minore dipenderà specialmente dalla qualità dell' alcool e dell' etere che lo sperimentatore avrà a disposizione; detta soluzione chiusa a buona tenuta nel tubo di resistenza, si manterrà invariata per parecchio tempo ».

Io ho esperimentato, nel corso delle mie esperienze, parecchie di queste soluzioni così preparate, e verificai delle differenze insensibili (quando la concentrazione era piccola) nel periodo di quindici giorni.

Oltre che al cloruro ferrico, si potrebbe ricorrere al cloruro di oro, al cloruro di platino, al cloruro di mercurio; è presumibile però che il punto neutro debba variare anche al variare del sale, e specialmente al variare del suo stato per quanto riguarda la maggiore o minor secchezza del sale stesso. Da qualche esperienza eseguita con cloruro aurico emergerebbe, ad esempio, che con questo cloruro si raggiunge il punto neutro con minore quantità di alcool che adoperando il cloruro ferrico.