

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVII.

1900

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1900

ondulazioni lontane dal cosiddetto epicentro siano da riguardarsi come illusorie, e dove ha da ritenersi variabile la direzione della gravità, e a quali leggi questa variazione periodica va soggetta.

Anche il sismografo a pendolo verticale doppio, come varie volte fu proposto e perfezionato da Milne, ed è preferito nelle stazioni sismodinamiche del Giappone, è costruito sullo stesso principio del sismografo a pendolo verticale semplice, perchè il secondo pendolo di cui l'apparecchio è munito, non ha altro scopo che di ingrandire il moto relativo del primo. Talchè le nostre considerazioni vanno estese, quasi senza modificazioni, anche al sismografo a pendolo doppio; e questo, come il primo, può essere indicato per fare un po' di luce sulla questione dei moti sismici.

Geologia. — *I terreni carboniferi di Seui ed oolitici della Perdaliana in Sardegna.* Nota di L. PAMPALONI, presentata dal Socio C. DE STEFANI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sulle proprietà dell'ipoazotide come solvente.* Nota di G. BRUNI e P. BERTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In seguito ai numerosi studi eseguiti negli ultimi anni sulla dissociazione elettrolitica in solventi diversi dall'acqua, si presentò naturalmente ai chimici come importantissima da risolvere la questione: quali siano le cause che determinano il potere dissociante dei solventi, o su esso influiscono. Mentre da un lato vennero architettate diverse teorie per mettere in relazione questa forza jonizzante con varie proprietà fisiche e chimiche dei corpi, d'altra parte venne accumulato un materiale sperimentale abbastanza abbondante studiando il comportamento di un gran numero di solventi.

Come tali vennero quasi esclusivamente impiegate sostanze organiche (1), mentre i corpi inorganici erano stati, fino a poco tempo fa, quasi del tutto trascurati. Recentemente però venne studiato il comportamento di vari solventi inorganici, sia misurando la conducibilità elettrolitica di sali in essi sciolti, sia impiegandoli per determinazioni di pesi molecolari coi metodi crioscopico od ebullioscopico.

(1) Wöllmer, Wied. Ann., 52, 328; Wiedemann, Zeitschr. physik. Ch., XIV, 231; Schall, ibidem, XIV, 701; Andrews e Ende, ibidem, XVII, 136; v. Laszczinsky, Zeitschr. Elektrochemie, II, 55, 214; Carrara, Gazz. chim. ital., XXVI, I, 119, 195; ibidem, XXVII, I, 207, 422; Zelinsky u. Krapiwins, Zeitschr. f. physik. Ch., XXI, 35; Zanninowich-Tessarini, Gazz. chim. ital., XXVI, I, 311; v. Laszczinsky u. Gorski, Zeitschr. Elektrochem., IV, 290; Dampier Whetam, Phil. Mag., 44, 1-9; Dutoit e Aston, Comptes rendus, 125, 240; Dutoit e Friderich, Bull. Soc. Chim., XIX, 321; Jones, Zeitschr. physik. Ch., XXI (Iubelband), 114, ecc.

Questi studi condussero alla scoperta di vari solventi inorganici più o meno fortemente jonizzanti; fra i quali citeremo l'ammoniaca liquida (1), l'anidride solforosa (2), ed il tricloruro d'antimonio (3).

Le soluzioni dei sali nei primi due solventi conducono tutte fortemente la corrente elettrica; il loro potere dissociante appare sotto questo aspetto paragonabile a quello dell'acqua; le determinazioni di pesi molecolari eseguite col metodo ebullioscopico dettero però risultati non sempre concordanti con questo comportamento.

Come contributo a quest'ordine di ricerche, noi abbiamo studiato il comportamento dell'ipoazotide come solvente usando il metodo crioscopico.

L'ipoazotide era già stata usata come solvente dal Ramsay (4) il quale, sciogliendovi il cloroformio ed il clorobenzolo, ne determinò anzitutto la depressione molecolare che trovò $K = 41$, in buon accordo con quella che si deduce dal suo calorico latente di fusione.

Dopo ciò il Ramsay si limitò peraltro a determinare in questo solvente il peso molecolare dell'anidride nitrosa, che trovò pressochè normale e corrispondente cioè alla formola $N_2 O_3$.

Per le ragioni sopra esposte non ci sembrò inutile l'esaminare in un modo un po' più esteso il comportamento di questa interessante sostanza. Diciamo, però, subito che non abbiamo potuto estendere questo studio come avremmo desiderato, perchè poche assai sono le sostanze che si sciolgono nell'ipoazotide senza con essa reagire. Così i nitrati e tutti gli altri sali che coll'ipoazotide non reagiscono, sono in essa del tutto insolubili.

Non ci fu così possibile l'esaminare il comportamento di elettroliti inorganici all'infuori dell'acido nitrico.

Delle sostanze organiche si sciolgono facilmente e senza reagire gli idrocarburi saturi della serie grassa, e quelli della serie aromatica in genere ed i loro derivati alogenati e nitrici.

Le soluzioni di questi corpi non presentavano però uno speciale interesse; interessava invece di conoscere il comportamento dei corpi ossidrilati. Di questi si sciolgono senza reagire gli acidi della serie grassa. Invece gli alcoli ed i fenoli (eccettuato naturalmente l'acido picrico) reagiscono immediatamente.

Studiammo quindi il comportamento delle soluzioni delle seguenti sostanze organiche: nitrometano, nitroetano, acido acetico, acido tricloroacetico, acido butirrico, acido picrico.

L'ipoazotide da noi impiegata fu preparata riscaldando in una storta di ferro il nitrato di piombo secco; fu purificata, come suggerisce Ramsay,

(1) Cady, Journal of physical Chemistry, I, 707; Franklin e Kraus, Amer. Chem. Journ., XX, 820, 836; XXI, 8.

(2) Walden, Berichte, XXII, 2862.

(3) Tolloczko, Zeitschr. f. physik. Ch., XXX, 705.

(4) Zeitschr. f. physik. Ch., V, 221.

distillandola ripetutamente su anidride fosforica. La porzione impiegata bolliva a circa 26°, e congelava a — 10°,95.

Per le determinazioni fu impiegato il solito apparecchio di Beckmann; però data la grande volatilità del solvente, la corrente d'aria secca che si faceva passare per l'apparecchio veniva prima raffreddata facendola circolare per un serpentino immerso nella miscela frigorifera.

I liquidi venivano introdotti in palline, le sostanze solide in piccoli tubetti pure tarati.

L'uso dell'ipoazotide come solvente non richiede del resto alcuna cura speciale. Essa gela assai facilmente, dà sempre il fenomeno della soprafusione, il quale non supera però in genere i due decimi di grado; e si possono quindi eseguire facilmente letture ottime.

Ecco ora i risultati ottenuti nelle singole determinazioni:

Concentrazioni	Abb. term.	Depr. mol.	Peso mol. (K = 41)
Nitrometano $\text{CH}_3 \text{O}_2 \text{N} = 61$			
0,681	0°,43	38,5	64,9
1,606	0°,98	37,2	67
2,718	1°,54	34,5	72
Nitroetano $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{O}_2 \text{N} = 75$			
0,844	0°,46	40,8	75,2
1,87	1°,01	40,3	76,2
4,56	2°,44	40,1	76,6
Acido acetico $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_2 = 60$			
0,28	0°,06	12,8	194
1,62	0°,36	13,3	185
2,25	0°,52	13,8	178
Acido butirrico $\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2 = 88$			
0,507	0°,10	17,3	208
1,22	0°,23	16,5	217
Acido tricoloracetico $\text{C}_2 \text{HO}_2 \text{Cl}_3 = 163,5$			
1,00	0°,16	26,1	258,3
1,98	0°,26	21,4	290,1
1,77	0°,41	24,2	277,3

Acido picrico $C_6H_3O_7N_3 = 229$

0,560	0°,105	42,9	218
1,147	0°,21	41,9	224
1,737	0°,29	38,2	245
2,141	0°,37	38,6	237

Acido nitrico ⁽¹⁾ $NO_3H = 63$

0,687	0°,34	31,1	82,6
1,80	0°,85	29,7	86,9
3,52	1°,61	28,8	89,6

Come si vede, il nitrometano ed il nitroetano hanno un comportamento affatto normale e servono così a confermare il valore della depressione molecolare dato da Ramsay.

Dall'esame dei risultati avuti coi cinque acidi esaminati si rileva subito che l'ipoazotide non solo è priva di qualunque potere dissociante, ma anzi va posta fra quei solventi nei quali i corpi ossidrilati sono associati. Così mentre gli acidi forti sono, o come l'acido picrico del tutto normali, o come gli acidi nitrico e tricloroacetico notevolmente associati, gli acidi deboli, come l'acetico ed il butirrico, danno valori i quali accennano ad un grado di polimerizzazione quale non è dato da alcun altro, nemmeno fra i più associanti, come il benzolo.

Per fornire un diretto confronto con il comportamento delle soluzioni in ipoazotide, abbiamo eseguito alcune misure su soluzioni acquose di acido picrico e tricloroacetico col metodo crioscopico ed ebullioscopico, da cui risulta il forte grado di dissociazione di questi due corpi e segnatamente dell'ultimo:

Acido picrico $C_6H_3O_7N_3 = 229$

Concentrazioni	Abb. term.	Depr. mol.	Peso mol. ($K = 18,5$)
0,2019	0°,029	31,5	146
0,4777	0°,058	27,8	140
Concentrazioni	Inn. term.	Inn. mol.	Peso mol. ($K = 5,1$)
2,229	0°,080	8,21	142
3,970	0°,135	7,78	148

(¹) L'acido nitrico fu preparato col metodo di Stas, distillando cioè un volume di acido nitrico di densità 1,52 con tre volumi di acido solforico monoidrato.

Acido tricloracetico $C_2HO_2Cl_3 = 163,5$

Concentrazione	Abb. term.	Depr. mol.	Peso mol. ($K = 18,5$)
2,64	0°,58	35,9	84
4,14	0°,90	35,5	85

Abbiamo anche eseguito alcune osservazioni qualitative di conducibilità elettrica di soluzioni anche concentrate di questi due corpi in ipoazotide, di confronto colle relative soluzioni acquose; ma non abbiamo nelle prime potuto osservare nemmeno indizi apprezzabili di conducibilità.

Cerchiamo ora di esaminare come questo comportamento dell'ipoazotide stia in relazione colle proprietà di questo corpo e colle teorie fin qui emesse intorno alle cause del potere dissociante dei corpi.

La più importante e la meglio fondata di queste teorie è (come è noto) quella di Nernst, secondo la quale il potere dissociante di un solvente è tanto più grande quanto maggiore è la sua costante dielettrica. Questa teoria sta in buon accordo, almeno qualitativo, con quasi tutti i fatti fin qui osservati; recentemente però Goodwin e Thompson (1) dimostrarono che l'ammoniaca liquida ha una costante dielettrica relativamente assai piccola rispetto a quella dell'acqua, mentre possiede un potere jonizzante almeno uguale.

Rispetto alla teoria di Nernst non è però possibile trarre alcuna conclusione per l'ipoazotide, perchè la costante dielettrica di questo corpo, per quanto ci consti, non venne mai determinata.

Recentemente vennero emesse altre vedute teoriche, segnatamente da I. W. Brühl (2). Questo autore ammise dapprima che la costante dielettrica e la forza dissociante di un solvente stessero in relazione col suo contenuto in ossigeno; in seguito però alla scoperta del potere jonizzante dell'ammoniaca, egli ammise (3) che avessero questa proprietà tutti i corpi contenenti elementi polivalenti, soprattutto ove contengano questi elementi non nella loro massima forma di combinazione, o presentino in genere legami non saturi.

Egli vede la causa di queste relazioni in ciò che questi composti hanno tendenza a polimerizzarsi, ammettendo che solo i corpi associati siano dissocianti.

Questa teoria venne pure esposta e sostenuta fra altri da Dutoit e Aston (4), e Dutoit e Friederich (5).

(1) Zeitschr. f. Elektrochem., VI, 338.

(2) Zeitschr. f. physik Ch., XVIII, 514.

(3) Ibidem, XXVII, 319, XXX, 1.

(4) Comptes rendus, 125, 240

(5) Bull. Soc. Chim. Paris., XIX, 321.

Tali vedute teoriche, se stanno in discreto accordo con alcuni fatti, sono invece in contraddizione con molti altri, come ben fece rilevare in un notevole lavoro Hans Euler (1).

È ben vero infatti che secondo Ramsay e Shields (2), l'ipoazotide a bassa temperatura, e ammettendo la formola $N_2 O_4$, non è affatto associata, ciò che secondo le suddette teorie renderebbe conto del suo nessun potere dissociante; si può osservare però che la formola $N_2 O_4$ rappresenta già un polimero della formola NO_2 che spetta all'ipoazotide a temperatura alquanto più elevata; talchè si può restare incerti sul come si debbano qui interpretare i nostri risultati relativamente a questo punto della teoria di Brühl.

Ove poi si osservi che l'ipoazotide è un corpo ad altissimo contenuto d'ossigeno, e che (qualunque formola di costituzione si ammetta per l'ipoazotide) essa certamente o contiene l'azoto in forma non satura, o presenta dei legami doppi fra azoto ed ossigeno, si dovrà concludere che su questo punto vi ha fra la teoria di Brühl ed i nostri risultati la contraddizione più assoluta.

CORRISPONDENZA

Il Vicepresidente MESSEDAGLIA dà comunicazione di una lettera, con cui la R. Accademia delle scienze di Berlino ringrazia l'Accademia dei Lincei di essersi fatta rappresentare nella ricorrenza del 2° centenario della sua fondazione; e su proposta del Presidente, la Classe approva un voto di plauso al Socio ASCOLI, che tanto degnamente rappresentò l'Accademia dei Lincei alle feste di Berlino.

(1) Zeitschr. f. physik. Ch., XXVIII, 619.

(2) Zeitschr. f. physik. Ch., XII, 464.

P. B.