

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVII.
1900

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1900

Chimica fisica. — *Riconoscimento della dissociazione idrolitica per mezzo della conducibilità elettrica.* Nota del dott. ROBERTO SALVADORI (1), presentata dal Corrispondente R. NASINI.

È noto di quale grande importanza sia per lo studio dei corpi in soluzione la misura della dissociazione idrolitica, specialmente dove l'influenza di essa è assai grande come nel caso dei sali costituiti da un acido forte e una base debole o viceversa.

Già molti lavori furono fatti su questo argomento intrapreso a studiare dal Rose ed estesamente continuato dal Walker (2), dal Shields (3), dal Bredig (4), e ultimamente dal Carrara e Rossi (5), dal Ley (6), e da Carrara e Vespignani (7).

Metodi differenti e numerosi furono escogitati per poter seguire opportunamente questa dissociazione, alcuni dei quali danno con grande approssimazione il percentuale della dissociazione stessa.

In generale è assai facile riconoscere se un sale è idroliticamente dissociato: la reazione alcalina o acida della sua soluzione acquosa, qualche volta addirittura la separazione dei prodotti di dissociazione, la catalisi dell'acetato di metile, la velocità d'inversione dello zucchero, l'andamento dei fenomeni spettrali, la troppo elevata conducibilità elettrica delle soluzioni di questi sali, sono tutti indizi più o meno approssimati del grado della dissociazione idrolitica.

L'azione della idrolisi si manifesta come si è detto in un aumento troppo rapido della conducibilità elettrica, coll'aumentare della diluizione, cosicchè il valore $\mu_{1024} - \mu_{32}$ (8) che per i sali di struttura chimica analoga dovrebbe essere costante, non si mantiene invece costante ma aumenta quanto più un sale è idroliticamente dissociato. Cosicchè dal confronto fra il valore $\mu_{1024} - \mu_{32}$ per un sale non idrolizzato e i valori differenti che si hanno per i sali idrolizzati, si può avere una misura approssimata del grado della idrolisi (9). Ma la conducibilità elettrica inoltre può offrire un nuovo mezzo per indagare la idrolisi dei sali.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica fisica di Göttingen.

(2) Zeitsch. f. Ph. Chem. 4, 319.

(3) " " " " 12, 167.

(4) " " " " 13, 242.

(5) Gazz. Chim. It. XXVII, II, 1897.

(6) Zeitsch. f. Ph. Chem. 30, 193.

(7) Gazz. Chim. It. XXX, II, 1900.

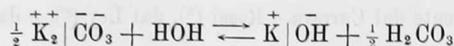
(8) Ostwald. Zeits. f. Ph. Chem. 1, 75; 2, 843 e Lehrb. (2 Aufl.) II, 693, 697.

(9) Ley, loc. cit.

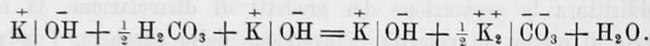
Il metodo è semplice, consiste nel misurare la conducibilità elettrica di un sale in soluzione acquosa e poi misurare la conducibilità che assume il sale stesso quando trovasi presente l'acido o la base in cui si idrolizza, in altre parole basta determinare la conducibilità che assume il sale in una soluzione alcalina o acida.

L'aggiunta dell'acido o della base fa sparire la dissociazione idrolitica, e per ciò se facciamo la curva della conducibilità elettrica del sale in soluzione acquosa, essa dipenderà dalla dissociazione elettrolitica più la dissociazione idrolitica; in soluzione alcalina o acida invece dipenderà dalla dissociazione elettrolitica solamente, e assumerà quindi un andamento diverso.

Consideriamo il caso del carbonato potassico: se in soluzione acquosa si stabilisce il seguente equilibrio:



donde l'aumento della conducibilità elettrica per effetto della presenza degli joni $\overline{\text{OH}}$ invece dei $\overline{\text{CO}}_3$ dotati di minore mobilità; in soluzione alcalina, o per meglio dire aggiungendo una certa quantità di idrato potassico, il che equivale ad aumentare naturalmente la concentrazione degli joni $\overline{\text{OH}}$, si avrà la reazione inversa:



Togliendo per ciò dalla conducibilità totale quella che spetta al $\overset{+}{\text{K}} | \overline{\text{OH}}$, si ha la conducibilità vera del sale non idrolizzato, la cui diminuita conducibilità elettrica dipende solo dal diminuito grado di dissociazione elettrolitica.

Naturalmente bisogna adoperare soluzioni fortemente diluite, sia per evitare o per lo meno rendere quasi trascurabili eventuali reazioni secondarie fra il sale e l'acido o la base, e per poter considerare l'acido o la base come completamente dissociati.

Le esperienze che io feci per suggerimento dell'illustre prof. Nernst, consistono appunto nella determinazione della conducibilità elettrica di alcuni sali come il carbonato potassico in soluzione acquosa e in una soluzione $\frac{1}{100}$ N di idrato potassico, e poi sali come il nitrato di bario, di rame, e di piombo in soluzione acquosa e poi in una soluzione $\frac{1}{100}$ N di acido nitrico.

L'apparecchio usato è quello solito di Kohlrausch; le temperature furono misurate con un termometro diviso in decimi di grado che pescava nel recipiente stesso dove si introduceva la soluzione da esaminarsi, e le conducibilità furono ridotte alla temperatura di 18°.

Fu tenuto sempre conto della conducibilità dell'acqua, la quale variava da 1×10^{-6} a 3×10^{-6} (!). Sarebbe stato desiderabile certamente una purezza

(¹) Kohlrausch und Holborn. *Leitvermögen der Elektrolyte*. Leipzig, Teubner 1899.

maggiore, perchè non sappiamo quale influenza possano avere le impurezze dell'acqua sulla idrolisi in questo modo determinata, ma trattandosi di uno studio preliminare qualitativo non mi parve di dovermi accingere al non breve lavoro di una ulteriore purificazione dell'acqua.

Nelle seguenti tabelle riporto i risultati ottenuti:

η 1000	Nitrato di Bario			Nitrato di Rame			Nitrato di Piombo			Carbonato potassico		
	L	La	D	L	La	D	L	La	D	L	Lb	D
0,0001	116,8	94,2	22,6	121,2	98	23,2	114,0	93	21			
0,0002	116,0	93,8	22,2	120,4	97,4	23,0	113,4	92	21,4			
0,0005	114,6	92,6	22,0	118,6	96,2	22,4	111,0	90,8	20,2			
0,001	112,8	90,6	22,2	116,0	94,5	22,5	107,0	88	19	134	100,1	33,9
0,002	110,6	88,4	22,2	112,8	91,8	21,0	103,2	84,4	18,8	131	100	31
0,004	107,6	85,6	22,0	110	88,4	21,6	98	81	19			
0,005	106,0	84,4	21,6	108	86,4	21,6				126	99,8	26,2
0,010										121	97,2	23,8
0,015										118,1	95,4	22,7
0,018										116,2	93,8	22,4
0,020										115	92,6	22,4

Sotto 1000 η sono segnate le concentrazioni, sotto L la conducibilità equivalente in soluzione acquosa, sotto La e Lb rispettivamente la conducibilità equivalente in una soluzione $\frac{1}{100}$ N di acido nitrico e idrato potassico. Sotto D sono segnate le differenze fra le due conducibilità.

È evidente che queste differenze dipenderanno da una determinata funzione costante per tutti i sali di struttura analoga e non idroliticamente dissociati, e nel caso dei nitrati del tipo $R(NO_3)_2$, le differenze dovrebbero essere dello stesso ordine di quelle che si ottengono per il nitrato di Bario, dove per l'appunto osserviamo che la differenza fra la conducibilità in soluzione acquosa e acida è costante col variare della diluizione, questa differenza dipende solamente dal diminuito grado di dissociazione elettrolitica.

Per il nitrato di rame e di piombo le differenze per le soluzioni più diluite sono assai poco elevate, il che starebbe ad indicare un grado assai piccolo nella dissociazione idrolitica, e ciò starebbe anche d'accordo con quello che avrebbero trovato il Franke (1) e il Ley (2) per il nitrato di rame; il Long (3) per il nitrato di piombo, confermandosi ancora una volta la pic-

(1) Zeitsch. f. Ph. Chem. 16, 172.

(2) Loc. cit.

(3) Journ. Amer. Chem. Soc. 18 N. 8, 25, 1896; e Zeitsch. f. Ph. Chem. 22, 140.

cola dissociazione idrolitica dei sali di piombo in soluzione acquosa come già il signor von Ende ⁽¹⁾ avrebbe determinato.

Ben diverso comportamento abbiamo nel caso del carbonato potassico, in cui l'aggiunta della base determina una diminuzione nella conducibilità elettrica assai differente per le differenti concentrazioni, e queste differenze tendono ad aumentare rapidamente coll'aumentare della diluizione.

Queste differenze sono evidentemente dovute alla dissociazione idrolitica, o per meglio dire alla differenza fra la mobilità degli OH^- joni e CO_3^- joni.

Se per ora da queste esperienze non si possono fare delle deduzioni quantitative, è certo che questo metodo dà pure una norma per indagare la dissociazione idrolitica dei sali. Con esperienze più scrupolose si potranno stabilire delle relazioni quantitative e così avere un dato di più per lo studio della materia allo stato di soluzione.

Prima di chiudere, mi sia concesso di ringraziare qui vivamente l'illustre prof. Nernst per i mezzi che mise a mia disposizione, e per il suo appoggio premuroso.

Chimica. — *Sopra i tetrazoni* ⁽²⁾. Nota di ANGELO ANGELI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Proseguendo le ricerche sopra l'acido nitroidrossilamminico, ho studiata l'azione di questo reattivo anche sopra le ammine; sebbene le ricerche sieno incomplete, tuttavia giudico opportuno dare un cenno sopra alcuni risultati cui finora sono pervenuto. Le ammine rispetto all'acido nitroidrossilamminico hanno un comportamento che varia a seconda della loro natura e delle condizioni in cui si effettua l'esperienza; per questa ragione non è infrequente il caso di arrivare a miscugli di sostanze molto complicati. In questa Nota preliminare mi limiterò quindi ad accennare ai composti che si ottengono dalla piperidina. Questa base, secondo le condizioni in cui si opera, per trattamento con acido nitroidrossilamminico può fornire la nitrosammina



(dove R per brevità indica il residuo C_5H_{10}), oppure un olio giallo il cui odore nauseante ricorda quello del fosforo e del pentacloruro; probabilmente questa sostanza rappresenta l'ossiazocomposto



oppure infine può dare origine al tetrazone



⁽¹⁾ L. v. Ende, Inaug. Diss. *Das Verhalten der Bleisalze*. Göttingen, 1899.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio farmaceutico di Palermo.