SUI CRIODRATI DELLE MISCELE SALINE; DOMENICO MAZZOTTO.

Sunto dell'autore.

(Dalla memoria pubblicata nei rendiconti dell' Istituto Lombardo.
vol. XXIII, pag. 545-579, 633-653).

Se si raffredda al di sotto di zero gradi una soluzione, evitando nei modi ben noti la sopraffusione e la soprasaturazione possono avvenire tre casi: o si raggiunge prima il punto di saturazione e si deposita del sale, o si raggiunge prima il punto di solidificazione e si forma del ghiaccio, od i detti due punti coincidono e si ha cristallizzazione contemporanea dell'acqua e del sale.

Il corpo solido che si forma in quest' ultimo caso deve, come dedusse Rüdorff dalle leggi della solubilità, avere la stessa composizione dell'acqua madre dalla quale proviene e mantenere inalterata la propria temperatura fino a completa solidificazione della massa.

A tali corpi il Guthrie, che a quanto pare non conosceva la teoria svolta sui medesimi del Rüdorff molti anni prima, diede poi il nome di “ *criodrati* „ credendo, egli, che fossero dei veri idrati dei sali i quali non potessero esistere che a temperature sotto zero.

Offer ed altri, hanno poi dimostrato che essi non devono considerarsi che come semplici miscele di ghiaccio e sale, tuttavia il nome loro dato dal Guthrie restò ad essi ma con senso diverso. Per noi la parola “ *criodrato* „ equivale a: *soluzione satura al punto di solidificazione* i cui caratteri sono:

1° Punto di solidificazione coincidente col punto di saturazione.

2° Identità di composizione del deposito e dell'acqua madre.

3° Costanza di temperatura durante la solidificazione e la fusione.

Il Rüdorff dimostrò inoltre che la conoscenza della composizione dei criodrati ha uno stretto legame colla preparazione delle miscele frigorifere, inquantochè la minima temperatura

che da esse si può ottenere è il punto di solidificazione del corrispondente criodrato, e le proporzioni più opportune da adottarsi fra ghiaccio e sale per ottenere quella minima temperatura sono appunto le proporzioni dell'acqua e del sale nel criodrato stesso.

Il Rüdorff indicò anche un processo sperimentale da seguirsi per la determinazione di questi dati e lo applicò, incompletamente, ad alcuni pochi casi; nelle tabelle ordinarie delle miscele frigorifere si trovano molto spesso riprodotte, fra le altre, le proporzioni e le temperature minime indicate dal Rüdorff alcune delle quali sono però ben lungi dall'esser esatte.

Più esatti sono i risultati ottenuti dal Guthrie per circa un centinaio di criodrati, e con essi si potrebbero correggere la maggior parte delle tavole riguardanti le miscele frigorifere, di ghiaccio con un solo sale.

Il Guthrie nel lungo suo lavoro toccò anche la questione dei criodrati di miscele saline, la quale, a quanto mi risulta, non fu trattata da altri autori, ma giunse, come vedremo, a risultati che le mie esperienze dimostrarono erronei.

La poca estensione data dal Guthrie a quest'ultima questione, la complicazione dei risultati ottenuti, la poca verosimiglianza di alcuni di essi, e l'importanza pratica del soggetto essendo frequente il caso che si usino miscele frigorifere con più di un sale, mentre su di esse non si hanno finora che pochi dati empirici ed inesatti, sono le ragioni che mi indussero a studiare questo argomento.

Limitai il mio studio a tutte le miscele binarie possibili coi nove sali seguenti:

KCl	KNO ³	K ² SO ⁴
NaCl	NaNO ³	Na ² SO ⁴
NH ⁴ Cl	NH ⁴ NO ³	(NH ⁴) ² SO ⁴

ottenendo così 36 criodrati dei quali determinai il punto di solidificazione e la composizione.

Dopo aver preparato le 36 soluzioni con sali puri, introducendone di ciascuno una quantità più che sufficiente per saturare da solo l'intera massa di acqua, (condizione, questa, impor-

tantissima, e che trascurata, come vedremo, dal Guthrie, lo condusse in errore), determinai anzitutto, con esperienze speciali, la temperatura di solidificazione dei relativi criodrati.

Il processo da me seguito consisteva nel raffreddare fino a -60° (col mezzo dell'evaporazione dell'anidride solforosa) una provetta contenente al fondo una piccola porzione della soluzione dei due sali, e quindi nell'osservare a qual punto si arrestava il termometro in essa immerso nel riscaldarla in ambiente a temperatura ordinaria.

Il punto d'arresto del termometro (accuratamente confrontato prima con quello ad aria) è molto netto ed indica la temperatura di fusione del criodrato. Su di esso non ha influenza l'essere la soluzione più o meno lontana dalla composizione del criodrato, inquantochè, l'eccesso di sale o di acqua che esistesse, si solidifica separatamente prima del criodrato nel raffreddamento si liquefa dopo di esso nel riscaldamento; precisamente come avviene per le leghe, le quali hanno un punto di arresto fisso, indipendente dalle proporzioni dei componenti.

Questo metodo da me applicato per determinare il punto di fusione di un criodrato, è, oltre che più breve, più sicuro di quello usato dal Guthrie, il quale determinava invece il punto di solidificazione raffreddando le soluzioni in miscele frigorifere, ed esportando l'eccesso di sale o di ghiaccio che si andava man mano cristallizzando, finchè otteneva la soluzione in cui si solidificavano contemporaneamente l'acqua ed il sale. Il punto fisso al quale questa solidificazione avveniva era il punto di solidificazione del criodrato.

Questo processo, più forse per difficoltà di applicazione che per erroneità di principio, può in alcuni casi condurre a dei risultati erronei riguardo al punto di solidificazione; infatti il Guthrie trovò con questo metodo che il criodrato del cloruro di calcio si forma a -37° , mentre col metodo da me seguito trovai che esso si forma a -55° , temperatura la quale coincide con quella data dell'Hammerle, ed è comprovata dal fatto ben noto che con una miscela di ghiaccio e cloruro di calcio idrato si può facilmente congelare il mercurio.

Il processo del Guthrie fu invece da me seguito nella preparazione dei criodrati, non essendovi più pericolo che mi con-

ducesse in errore conoscendo già io in precedenza il loro punto di solidificazione; solo lo modificai in alcuni particolari di esecuzione per rendere più sicura la separazione del vero criodrato dalla parte di soluzione che conteneva l'eccesso di sale o di acqua.

Alla preparazione dei criodrati feci seguire la loro analisi, i cui dettagli si trovano nella memoria originale; solo qui dirò che, nel maggior numero dei casi, analizzai solo l'acqua madre che rimaneva quando si era solidificata circa la metà di una soluzione che restava liquida fino al punto di solidificazione del criodrato, e che quindi doveva ritenersi non aver eccesso nè di sale nè di acqua; in alcuni casi però analizzai anche il residuo solido, il quale avea una composizione quasi identica a quella dell'acqua madre.

Le analisi furono sempre dirette in modo da escludere il più possibile le determinazioni per differenza.

Nella memoria originale si trovano raccolti, in due estese tabelle che non possono aver posto in questo sunto, i risultati delle analisi ed altri valori da essi tratti e necessari alla discussione dei risultati. Nella prima di queste tabelle si trovano i risultati relativi alle miscele di sali aventi acido o base comune, nella seconda quelli relativi alle miscele di sali con acidi e basi differenti.

Estraggo da dette tabelle i dati riportati nella seguente e che sono i più importanti per le applicazioni, quali sono: la temperatura di solidificazione dei criodrati delle varie miscele, e la loro composizione; questi dati indicheranno in quali proporzioni si debbono unire il ghiaccio ed i singoli sali per ottenere una miscela frigorifera che si arresti alla temperatura indicata nell'ultima colonna.

Per rendere più pratico l'uso di questa tabella ho disposto i criodrati in ordine tale che le temperature di solidificazione riescano crescenti, ordine che non ho potuto tenere nella memoria originale per non rendere più difficile la discussione dei risultati.

TABELLA DEI CRIODRATI

indicante il peso (in grammi) dei sali contenuti per ogni 100 gr. di acqua, ed il loro punto di solidificazione.

Gli stessi numeri indicano le quantità di sali che si devono mescolare con 100 grammi di ghiaccio per ottenere la miscela frigorifera che si arresta al detto punto di solidificazione; nei casi pratici però si potrà, senza scapito sensibile trascurare quei sali che figurano in quantità troppo piccolo rispetto agli altri della miscela.

Num. d'ordine	CLORURO di			NITRATO di			SOLFATO di			Punto di solidif. del criodrato e di arresto della miscela frigorif.
	Sodio	Potassio	Ammon ^a	Sodio	Potassio	Ammon ^a	Sodio	Potassio	Ammon ^a	
1	—	—	—	—	—	—	4,9	9,7	—	— 3,0
2	—	—	—	—	9,2	—	—	5,4	—	— 3,8
3	—	—	—	(1,1)	11,7	—	5,5	—	—	— 4,9
4	—	24,2	—	—	—	—	—	1,4	—	— 10,9
5	—	24,5	—	—	4,5	—	—	—	—	— 11,7
6	(5,7)	20,0	—	—	—	—	1,1	—	—	— 14,0
7	—	—	—	—	—	—	—	3,1	59,5	— 17,4
8	—	—	23,5	—	—	—	6,6	—	—	— 17,7
9	—	—	—	—	9,0	73,8	—	—	—	— 17,8
10	—	—	23,8	—	—	—	—	11,1	—	— 17,9
11	—	12,2	19,3	—	—	—	—	—	—	— 18,0
12	—	—	—	60,1	—	—	0,3	—	—	— 18,2
13	—	—	25,2	—	12,3	—	—	—	—	— 18,3
14	—	4,6	(8,9)	—	—	—	—	—	32,0	— 19,0
15	—	—	—	63,0	(10,4)	—	—	0,3	—	— 19,1
16	—	—	—	62,1	10,7	—	—	—	—	— 19,5
17	—	—	—	—	—	68,8	9,8	—	—	— 19,7
18	—	—	—	—	—	66,9	—	6,0	(8,3)	— 20,1
19	—	—	—	—	—	—	3,6	—	65,2	— 20,1
20	—	—	—	—	—	37,4	—	—	40,1	— 21,0
21	—	—	—	—	4,2	(10,7)	—	—	56,5	— 21,1
22	—	—	—	10,1	—	(54,4)	—	—	12,8	— 21,3
23	80,1	—	—	—	—	—	0,2	—	—	— 21,4
24	—	—	18,9	—	—	44,1	—	—	—	— 22,2
25	—	—	11,6	—	—	—	—	—	50,7	— 22,5
26	—	5,4	(15,5)	—	—	49,8	—	—	—	— 22,8
27	28,7	(6,1)	—	—	—	—	—	0,4	—	— 23,3
28	25,7	8,7	—	—	—	—	—	—	—	— 23,7
29	(16,4)	1,9	—	42,7	—	—	—	—	—	— 24,7
30	31,3	—	—	—	10,8	—	—	—	—	— 24,7
31	25,0	—	10,3	—	—	—	—	—	—	— 25,1
32	4,5	—	(12,7)	—	—	—	—	—	28,2	— 25,1
33	20,5	—	—	31,0	—	—	—	—	—	— 25,2
34	—	—	—	55,1	—	48,0	—	—	—	— 26,4
35	22,6	—	—	(3,7)	—	51,8	—	—	—	— 31,4
36	—	—	23,4	55,8	—	—	—	—	—	— 31,4

Riguardo al peso dei sali contenuti nei criodrati devo far osservare che essi vengono dati direttamente dall'analisi per le

miscele di sali aventi base od acido comune, perchè in esse non poteva avvenire scambio di elementi, ma che per le miscele di sali aventi basi ed acidi differenti, quello scambio poteva avvenire, per cui, non è che in base ad una discussione, della quale darò or ora un esempio, che potei determinare il peso dei singoli sali che si potevano ritenere esistenti nelle soluzioni; ed infatti in molti casi i risultati analitici non si potevano spiegare ammettendo l'esistenza nella soluzione dei soli due sali introdotti, e si dovea quindi ritenere che uno scambio di elementi fosse avvenuto colla formazione, almeno, di un terzo sale, la cui quantità potea venir determinata. Nella tabella precedente il peso del terzo sale così formatosi è chiuso *fra parentesi* () per distinguerlo dai sali introdotti direttamente.

Ecco un esempio della discussione che mi servì a decidere se, nelle soluzioni di due sali a basi ed acidi differenti, si poteva ammettere che esistessero solo i due sali introdotti o se vi si trovava necessariamente almeno un terzo sale, ed a determinare quale esso fosse ed in quale quantità.

Prendiamo i risultati dell'analisi dei crioidrati ottenuti dalle due miscele:

Cloruro d'ammonio + Nitrato di potassio N. 13	} della tabella
Cloruro di potassio + Nitrato d'ammonio N. 26	

Tali coppie di miscele costituite da sali aventi gli stessi acidi e le stesse basi ma accoppiati in modo diverso le chiamerò, per brevità, *alterne*.

L'analisi centesimale di questi due crioidrati diede i risultati seguenti:

*Risultati diretti dell'analisi centesimale dei criodrat
delle due miscele alterne:*

	NH ⁺ Cl + K NO ³		K Cl + NH ⁺ NO ³	
	Acqua madre	Residuo solido	Acqua madre	Residuo solido
H ² O	72,90	74,65	58,17	58,44
Cl	12,20	10,93	7,46	7,20
NO ³ ¹⁾	5,51	5,47	22,52	22,50
NH ⁺	6,18	5,50	9,55	9,32
K	3,47	3,35	1,64	1,51
Somme	100,26	99,90	99,34	98,97

Dividendo i numeri suesposti per i pesi dell' atomo del corpo, o del gruppo atomico, che rappresentano, cioè per: Cl = 35,37 K = 39,03 NO³ = 61,89 NH⁺ = 18,01, si ottengono (tralasciando l'acqua che non entra nella discussione) i seguenti quozienti:

Cl :	0,345	0,309	0,211	0,203
NO ³	0,089	0,086	0,364	0,363
NH ⁺	0,343	0,306	0,530	0,518
K	0,089	0,086	0,042	0,038

I valori così ottenuti indicano quanti equivalenti di ciascun acido o di ciascuna base si trovarono nella soluzione. Osservando le due prime colonne si vede che, tanto nell'acqua madre che nel residuo solido, il numero di equivalenti del cloro è uguale a quello dell'ammonio, e quello del potassio a quello dell'acido nitrico; quindi si può ritenere che nella soluzione esistano ancora inalterati i due sali introdotti, cloruro d'ammonio e nitrato di potassio, in ragione di 18,38 del primo e 8,98 del secondo per 100,26 di soluzione, come si ha direttamente coll'addizione dei risultati analitici suesposti; e ciò corrisponde a 25,2 del

1) Calcolai in base alle formule NO³, NH⁺ ed SO⁴ la quantità di N²O⁵, NH³, e di SO³ per poter, come si vede sopra, colla semplice addizione riconoscere il grado di approssimazione raggiunto nel complesso delle analisi, il che mi facilitò l'esposizione e la discussione dei risultati.

primo e 12,3 del secondo per 100 di acqua, come figura al N. 13 della precedente tabella.

Se osserviamo invece le due ultime colonne si vede che il numero degli equivalenti del cloro diversifica molto da quello del potassio, e così, naturalmente, quello dell'acido nitrico da quello dell'ammonio; qui non si può dunque più ammettere che esistano solamente il cloruro di potassio ed il nitrato d'ammonio introdotti, ma vi deve essere almeno un terzo sale. Quale sia questo terzo sale ce lo dicono i numeri stessi, inquantochè, trovandosi l'ammonio col massimo numero di equivalenti, esso deve essere combinato con ambedue gli acidi, e quindi trovasi in soluzione, oltre al nitrato d'ammonio introdotto, anche del cloruro d'ammonio nuovamente formatosi, oltre, ben inteso, al cloruro di potassio.

Dagli stessi numeri, limitandoci qui alla colonna che si riferisce all'acqua madre, si ricava che in 100 di soluzione il massimo numero di equivalenti di cloruro di potassio che si possono ritenere ancora esistenti è di 0,042, quello massimo di equivalenti di nitrato d'ammonio è di 0,364 e restano liberi ancora 0,169 equivalenti di ammonio ed altrettanti di cloro i quali vengono a costituire il nuovo sale formatosi.

Moltiplicando questi numeri pei pesi molecolari equivalenti dei rispettivi sali risulta che in 100 gr. di soluzione si trovano

gr. 3,13 di KCl ; 29,08 di NH^+NO^3 ; 9,02 di NH^+Cl

e quindi ogni 100 gr. di acqua:

gr. 5,4 di KCl ; 49,8 di NH^+NO^3 ; 15,5 di NH^+Cl

come è indicato al N. 26 della precedente tabella, ove il 15,5 è chiuso fra parentesi perchè rappresenta il peso pel nuovo sale formatosi.

Osserviamo ora che nella parziale doppia decomposizione dei sali introdotti la quale diede luogo alla formazione del nuovo sale, cloruro d'ammonio, restarono liberi del potassio e dell'acido nitrico che avranno formato una quantità di nitrato di potassio equivalente alla quantità di cloruro d'ammonio formatosi, e che essa non si trova più in soluzione perchè, se ci fosse, si troverebbe ancora corrispondenza fra gli equivalenti come se non esi-

stessero che i sali primitivi; quindi, questo quarto sale si deve esser deposto.

Riassumendo in forma generale il risultato di questa discussione, dirò che, se nel criodrato proveniente dalla miscela di due sali $A B$, $A' B'$ (con $A A'$ rappresento gli acidi, con $B B'$ le basi) si trova che il numero di equivalenti di A e B non sono fra loro uguali e quindi neppure quelli di A' e B' ; e se uno di essi, per esempio A , figura col numero di equivalenti massimo, si può concludere che si trova in soluzione il nuovo sale $A B'$ e che si è precipitato il quarto sale $B A'$.

Applicando questo metodo di discussione alle nove coppie di miscele alterne da me studiate, trovai che nel massimo numero dei casi (delle eccezioni si può dar facilmente ragione) avveniva quanto vedemmo sopra nell'esempio citato; che cioè, in una delle miscele avveniva la parziale doppia decomposizione colla creazione di un nuovo sale che restava in soluzione e di un altro che si precipitava, e nell'altra gli elementi restavano combinati come nei sali introdotti. Le prime di tali miscele le diremo *variabili*, le seconde *fisse*.

Esaminando quali sali davano miscele variabili, e quali miscele fisse, riconobbi che quest'ultime sono quelle in cui fra i sali inizialmente introdotti si trova il sale meno solubile fra i quattro sali possibili con quegli acidi e quelle basi, mentre sono variabili quelle miscele in cui non è introdotto direttamente il sale meno solubile; così nell'esempio sopra citato, la prima miscela è fissa e la seconda variabile perchè il nitrato di potassio, che è il meno solubile dei quattro sali possibili, si trova inizialmente nella prima miscela e non nella seconda.

E se osserviamo, quale è il quarto sale che si forma e deposita nel caso delle miscele variabili, si trova che esso è appunto il meno solubile dei quattro nelle condizioni delle esperienze, possiamo quindi concludere che: *raffreddando una soluzione di due sali fino a cristallizzazione, avviene una parziale doppia decomposizione solo quando essa dia luogo alla formazione di un sale meno solubile di quelli introdotti, il quale si deposita per primo.*

Questo principio può considerarsi come un corollario della legge di Berthollet; in questa infatti è detto che lo scambio degli elementi avviene quando ne risulti un composto insolubile; ora

nel nostro caso si può ritenere che un corpo diventi in parte insolubile quando la soluzione abbia raggiunto rispetto ad esso il suo punto di saturazione.

Le poche eccezioni che riscontrai alle conclusioni sopra accennate non sono che apparenti, ed avvengono nei casi in cui nel lungo intervallo di temperatura che percorre la soluzione prima di raggiungere il punto di solidificazione del criodrato, per un tratto è meno solubile uno dei sali e per un tratto un altro, e quindi in ambedue le miscele alterne si alterano i sali primitivi.

Un'altra parte della discussione dei risultati riguarda la ricerca delle relazioni fra la temperatura di solidificazione dei criodrati e la loro composizione.

Si riconosce anzitutto, a prima vista, che la temperatura alla quale si forma il criodrato di una miscela è sempre inferiore a quella alla quale si formano i criodrati dei sali che la compongono, quindi si avrà sempre un vantaggio usando più sali invece di uno. E in quanto poi al valore assoluto di essa riconoscetti, fondandomi sulle esperienze di varii autori sul punto di solidificazione delle soluzioni saline, che: *la temperatura di solidificazione di un criodrato è sensibilmente uguale* (in generale un po' inferiore in valore assoluto) *alla somma degli abbassamenti che produrrebbero separatamente i singoli sali disciolti sul punto di solidificazione dell' intera massa d' acqua*; e ciò in conformità alla II legge di Blagden sulla solidificazione dell' acqua contenente delle miscele di sali.

A questo riguardo le mie esperienze sono in completo disaccordo con quanto il Guthrie avea creduto di poter dedurre dalle sue. Egli infatti avea conchiuso, che il criodrato di una miscela si forma a temperatura intermedia fra quelle alle quali si formano i criodrati dei singoli sali mescolati, e più vicina a quella del sale che si trova in quantità maggiore. Per citare un esempio delle divergenze dirò che unendo il solfato d'ammonio, il cui criodrato si forma a $-18^{\circ},9$, al solfato di sodio che dà un criodrato a $-1^{\circ},26$ si ottiene una miscela che, secondo le mie esperienze, dà un criodrato a -20° ; invece il Guthrie trovò che lo dà a -7° . Per le altre poche miscele studiate dal

Guthrie le differenze sono meno grandi ma sempre molto sensibili. Anche le due analisi di criodrati di miscele fatte dal Guthrie non corrispondono colla mia.

Ricercai la causa di queste divergenze e le riscontrai nel modo col quale il Guthrie preparava le soluzioni. Egli, partendo forse dalle sue idee teoriche sulla costituzione dei criodrati, prendeva i sali in quantità proporzionali ai loro pesi molecolari, e quindi aggiungeva tanta acqua quanta era necessaria a scioglierli completamente.

È evidente che in questo modo egli otteneva una soluzione satura solo rispetto al sale meno solubile, ma che poteva esser diluitissima rispetto all'altro sale. Così per es. nella miscela sopra citata mescolò 7,1 gr. di solfato di sodio e 6,6 gr. di solfato d'ammonio; per sciogliere il solfato di sodio dovea impiegare poi tanta acqua, che, per saturarla di solfato d'ammonio ne avrebbe dovuto introdurre almeno 12 volte tanto quello introdotto. Nel raffreddare questa soluzione doveva avvenire presso a poco come se si raffreddasse una soluzione di solo solfato di sodio, ed infatti il Guthrie ebbe un punto d'arresto di poco inferiore a quello che darebbe il solo solfato di sodio.

In conferma che il risultato del Guthrie non è esatto dirò che egli stesso, facendo poi la miscela frigorifera coi detti sali, trovò che si ottiene con essa un raffreddamento sotto i -16° .

Avendo io avuto sempre cura di partire da soluzioni sature di ambedue i sali, non poteva cadere in simile errore, per cui posso concludere che i risultati delle esperienze del Guthrie sui criodrati delle miscele saline non devono ritenersi come decisivi.

È utile che io faccia ancora conoscere un riavvicinamento da me fatto fra i risultati da me ottenuti e quelli ottenuti dal Rüdorff in un esteso suo lavoro sperimentale sulla solubilità delle miscele saline.

Il Rüdorff, ne' suoi esperimenti, versava in una certa massa d'acqua, due sali in quantità tale che non potessero nè l'uno nè l'altro sciogliersi completamente; della soluzione ottenuta prendeva tre parti; la prima la lasciava inalterata e la analizzava direttamente; nella seconda introduceva una quantità di

uno dei due sali e quindi analizzava la soluzione risultante; altrettanto faceva della terza parte dopo di avervi invece introdotto l'altro sale.

In alcuni casi trovò che le tre soluzioni così preparate erano di composizione identica, ed in altri casi non lo erano; che cioè la II e la III parte di soluzione aveano disciolto una parte del nuovo sale introdotto. Le soluzioni ottenute coi due sali uniti erano quindi sature nel primo caso, non sature nel secondo: diremo le prime soluzioni *saturabili*, le seconde *non saturabili*, ed il Rüdorff trovò delle relazioni cristallografiche fra i sali costituenti le prime e quelli costituenti le seconde.

Siccome però molte delle miscele da me studiate erano pure state studiate dal Rüdorff sotto quest'altro punto di vista, pensai di confrontare i risultati miei con quelli del Rüdorff, e trovai, fra le miscele di sali ad acidi e basi differenti, una perfetta coincidenza, delle miscele saturabili del Rüdorff con quelle da me riconosciute come fisse, e delle non saturabili con le variabili; per cui, senza infirmare le relazioni cristallografiche trovate dal Rüdorff, mi pare di poter riavvicinare i due risultati conchiudendo che: *le miscele di due sali ad acidi e basi differenti, danno soluzioni fisse e saturabili quando contengono il sale meno solubile fra i quattro possibili con quegli elementi, e, nel caso che non lo contengano, le miscele sono variabili e non saturabili.*

Anche nella preparazione dei criodrati l'operatore si accorge di queste differenti specie di soluzioni inquantochè, nelle miscele saturabili il punto di solidificazione del criodrato è molto stabile, e nelle non saturabili, la temperatura all'atto della solidificazione oscilla entro limiti relativamente estesi.

Un'ultima conclusione potei ricavare dai miei esperimenti indagando se essi erano in accordo con una deduzione tratta dal Nernst dalla teoria del Van't Hoff sulle soluzioni diluite.

È noto come, secondo questa teoria, le molecole disciolte in un liquido si troverebbero in condizione analoga a quelle delle molecole di un gas in un ambiente chiuso. Alla pressione manometrica che esercita il gas sulle pareti del recipiente cor-

risponderebbe la pressione osmotica del liquido sopra una membrana che sia a contatto con esso.

Il Nernst, in un recente lavoro, dedusse, come corollario di detta teoria, che due sali aventi base od acido comune, sciogliendosi nella medesima acqua, dovrebbero diminuire reciprocamente la solubilità che avrebbero se fossero soli, perchè la pressione osmotica massima (corrispondente alla pressione massima degli aeriformi) ha un valore limitato per ciascuno degli joni che compongono i sali, e quindi, lo jone comune non può trovarsi in ciascuno dei sali in quantità uguale a quella in cui si troverebbe se fosse solo.

Invece i sali ad acidi e basi differenti, e non capaci di agire chimicamente gli uni sugli altri, dovrebbero, anche uniti, serbare inalterate le loro solubilità, perchè in questo caso gli joni sono tutti differenti e la pressione osmotica massima raggiunta da uno di essi non può impedire che un' altro raggiunga la sua, (precisamente come avviene nelle miscele di aeriformi), e quindi i singoli joni si possono sciogliere nella stessa quantità come se fossero soli.

Io volli vedere, quantunque le mie soluzioni non fossero diluite al grado che esigerebbe l' esatta applicazione della teoria di Van 't Hoff, se la composizione di esse, che come sappiamo sono sature dei due sali al punto di solidificazione del criodrato, veniva in appoggio o no alla deduzione di Nernst.

Do nella seguente tabella alcuni esempi, tratti dalle tabelle più estese della memoria, del confronto da me fatto fra le quantità dei singoli sali che l' analisi mi rivelò disciolti nei criodrati (quantità trovata), e quelle che, secondo le esperienze di altri autori sulla solubilità dei sali a basse temperature, saturerebbero l' intera massa d' acqua alla temperatura di formazione del criodrato (quantità calcolata).

Qui faccio osservare che, per le miscele con acidi e basi differenti, dovetti limitare il confronto a quelle nelle quali non è avvenuto scambio di elementi: anzitutto perchè solo per esse si può dire che sieno formate di sali non agenti chimicamente l' uno sull' altro, e inoltre perchè per le altre è troppo incerto il modo nel quale sono realmente aggruppati gli acidi e le basi per farlo a base di calcolo.

Tabella di confronto fra la solubilità dei sali isolati (quantità calcolata) e quella dei sali mescolati (quantità trovata) riferite a 100 grammi di acqua.

MISCELE CON					
ACIDO O BASE COMUNE			ACIDI E BASI DIFFERENTI		
SALI MESCOLATI	Quantità di sale		SALI MESCOLATI	Quantità di sale	
	trovata	calcolata		trovata	calcolata
	grammi	grammi		grammi	grammi
{ NH ⁺ Cl . . .	19,3	23	{ NH ⁺ Cl . . .	25,2	25
{ K Cl. . . .	12,2	23	{ K NO ³ . . .	12,3	5
{ NH ⁺ NO ³ . . .	48,0	55	{ NH ⁺ Cl . . .	23,4	18
{ Na NO ³ . . .	55,1	51	{ Na NO ³ . . .	55,8	50
{ (NH ⁺) ² SO ⁴ . . .	59,5	67	{ Na Cl . . .	31,3	30
{ K ² SO ⁴ . . .	3,1	6	{ K NO ³ . . .	10,8	5
{ NH ⁺ Cl . . .	18,9	22	{ NH ⁺ Cl . . .	23,8	22
{ NH ⁺ NO ³ . . .	44,1	65	{ K ² SO ⁴ . . .	11,1	5
{ NH ⁺ NO ³ . . .	37,4	68	{ NH ⁺ Cl . . .	23,5	22
{ (NH ⁺) ² SO ⁴ . . .	40,1	65	{ Na ² SO ⁴ . . .	6,6	2
{ K NO ³ . . .	9,2	11,5	{ NH ⁺ NO ³ . . .	68,8	70
{ K ² SO ⁴ . . .	5,4	8	{ Na ² SO ⁴ . . .	9,8	0
{ Na Cl . . .	20,5	30	{ K NO ³ . . .	11,7	11
{ Na NO ³ . . .	31,0	55	{ Na ² SO ⁴ . . .	5,5	4

Da questa tabella si vede che nelle miscele di sali aventi acido o base comune la quantità di sale trovata in soluzione è sensibilmente minore di quella calcolata, cioè i sali diminuiscono reciprocamente la loro solubilità; invece nelle miscele di sali ad acidi e basi differenti si osserva che la quantità di sale trovata è sensibilmente uguale a quella calcolata, specialmente pei sali più solubili, e pei meno solubili la solubilità dimostra anzi un aumento che potrebbe spiegarsi con speciali aggruppamenti molecolari. Ho potuto quindi conchiudere che le mie esperienze vengono in appoggio della sopra citata deduzione di Nernst.

Riassumendo, ecco le principali conclusioni del presente lavoro:

1° Venne determinata la composizione ed il punto di solidificazione dei 36 criodrati formati dai tre cloruri, tre nitrati e tre solfati di sodio, potassio ed ammonio, accoppiati a due a due in tutti i modi possibili.

2° Vennero determinate nel medesimo tempo le proporzioni nelle quali si devono mescolare il ghiaccio ed i detti sali per preparare le corrispondenti miscele frigorifere, e la temperatura alle quali queste si arrestano.

3° La temperatura di fusione del criodrato di una miscela è sensibilmente uguale alla somma degli abbassamenti che i sali in esso contenuti produrrebbero al punto di solidificazione di tutta la massa d'acqua, ed essa fu sempre trovata più bassa di quella dei criodrati dei singoli sali. Tutto ciò deve servire a rettificare di quanto avea conchiuso il Guthrie sullo stesso argomento.

4° La composizione dell'acqua madre è molto prossima, ma non identica, a quella del residuo solido.

5° Il punto di solidificazione dei criodrati è molto fisso per alcune miscele, ma lo è meno per altre. Le prime sarebbero le miscele che, secondo Rüdorff, danno soluzioni saturabili, le seconde quelle che non danno soluzioni saturabili.

6° Nelle soluzioni di miscele di sali con acidi e basi differenti, sono saturabili quelle nelle quali fu inizialmente introdotto il sale che, nelle condizioni delle esperienze, è il meno solubile fra i quattro possibili con quegli acidi e quelle basi, e queste nel raffreddamento sono stabili; le altre sono instabili, cioè avviene in esse uno scambio di elementi, pel quale si formano gli altri due sali uno dei quali rimane in soluzione e l'altro, che è il meno solubile, si deposita.

7° Come corollario risulta che di due miscele di sali costituiti dagli stessi acidi e dalle stesse basi ma accoppiati in modo diverso, l'una è, in generale, saturabile e stabile, ed è quella che contiene già inizialmente il sale meno solubile; l'altra, che non lo contiene, è non saturabile ed instabile. Ma possono esser instabili e non saturabili entrambi, quando entro un certo intervallo di temperatura il meno solubile è uno dei quattro sali ed in un altro intervallo lo è un altro.

8° Resta appoggiata la deduzione tratta dal Nernst dalla teoria di Van 't Hoff sulle soluzioni diluite, che cioè, i sali aventi acido o base comune diminuiscono reciprocamente la loro solubilità quando si trovano nella stessa soluzione, e quelli ad acidi e basi differenti ed incapaci di agire chimicamente l'uno sull'altro, la conservano inalterata.

Dal Gabinetto di Fisica del R. Liceo Parini
Aprile 1890.

OSSERVAZIONI INTORNO AD ALCUNI FENOMENI DI FOSFORESCENZA E
FLUORESCENZA; NOTA DEL PROF. EMILIO VILLARI.

(*R. Accad. delle Scienze dell' Istituto di Bologna. Serie IV, Tomo X*).

È ben noto che i diversi raggi dello spettro hanno proprietà diverse e caratteristiche. I raggi poco rifrangibili sono in preferenza termici, quelli di media rifrangibilità sono luminosi, e quelli molto rifrangibili eccitano le azioni chimiche. È noto altresì che ai raggi poco rifrangibili, provenienti da corpi poco caldi, s'aggiungono raggi via via più rifrangibili col crescere della temperatura. Così nella luce del Sole ed in quella dell' arco elettrico vi sono moltissimi raggi chimici, e pochissimi in quella del gas, del petrolio ecc. I metalli volatilizzati dalla scintilla elettrica producono degli spettri chimici estesissimi e tali da essere in certi casi 5 o 6 volte più ampi degli spettri visibili, secondo Mascart. Il magnesio, che brucia facilmente nell'aria, produce una luce vivissima di un bianco speciale che tira un poco al violetto, e dà anche esso uno spettro assai ricco di raggi chimici.

I fenomeni di fosforescenza e fluorescenza sono, in generale, risvegliati da raggi molto rifrangibili, e perciò hanno bisogno di sorgenti luminose di elevata temperatura. Essi riescono assai bene con la luce del sole e con la luce elettrica. La luce del magnesio, essendo assai ricca di raggi molto rifrangibili, deve potersi adoperare con vantaggio nello studio dei fenomeni di