
**SULLA CONDUCIBILITÀ ELETTRICA DEGLI IDRATI DI SODIO E POTASSIO
IN SOLUZIONI GLICERICHE.**

Nota del Dott. GIUSEPPE DI CIOMMO.

Nella teoria degli ioni dovuta a Svante Arrhenius, la conducibilità elettrica degli elettroliti è funzione tuttora sconosciuta della natura del solvente; allo scopo di apportare un contributo su tale quistione, molte misure sono state eseguite sopra sali in soluzioni alcoliche, eteree, etc. Sotto tale ordine di idee, dato il potere solvente che la glicerina ha per molte sostanze, il Monti determinò ¹⁾ le conducibilità molecolari di un certo numero di sali alcalini disciolti in mescolanze di acqua e glicerina; egli si limitò allo studio di soluzioni molto diluite, facendo variare tra limiti ristrettissimi la quantità di sale disciolto nel solvente predetto, la cui ricchezza in glicerina variava anche tra il 22,19 ed il 90,24 %.

L'autore dedusse dalle sue esperienze:

1° Fissa la ricchezza in glicerina del solvente, le conducibilità molecolari aumentano con la diluizione del sale disciolto in esso.

2° Fissa la quantità di sale disciolto, le conducibilità diminuiscono col crescere della ricchezza in glicerina del solvente.

Restava a vedere come variassero le conducibilità per uno stesso sale quando, fissa la ricchezza in glicerina del solvente, si fosse variata invece la concentrazione del sale disciolto oltre i limiti tenuti dal Monti: vedere cioè se anche per le soluzioni gliceriche si presentassero i massimi di conducibilità riscontrati nelle soluzioni acquose, a quali valori della concentrazione essi massimi corrispondessero e quale andamento avessero i coefficienti di temperatura tra determinati valori di

1) Monti. Sulle conducibilità molecolari di alcuni sali alcalini disciolti in mescolanze d'acqua e glicerina. — Atti del R. Istituto Veneto, 1891-92.

essa temperatura. Tali questioni, collegate alle moderne vedute sulla dissociazione elettrolitica, in rapporto alla variabile diluizione, era importante studiarle in soluzioni gliceriche abbastanza concentrate perchè, potendo esse divenire quasi pastose, possono presentare un grandissimo attrito interno; ed è perciò che ne ho fatto studio nella presente nota, limitandomi per ora all'esame degli idrati di sodio e potassio.

Il metodo tenuto nella determinazione delle conducibilità è stato quello del ponte del Kohlrausch con l'uso del telefono; gli apparecchi e le dimensioni del vaso a resistenza erano tali, e così disposti, che quasi generalmente, l'estinzione od il minimo del suono al telefono si verificava per un tratto di filo del ponte non superiore a 4 mm. ed in ogni caso la lettura era data dalla media di quelle relative agli estremi del tratto di estinzione. Il vaso a resistenza, trattandosi di elettroliti di grandissima resistenza, era formato da un piccolo tubo cilindrico di circa 2 cm. di diametro chiuso da un tappo smerigliato e che portava saldati due elettrodi di platino foggianti a superficie cilindrica ed a breve distanza tra loro.

Specialissime cure richiese la formazione delle soluzioni delle sostanze nella glicerina. In primo luogo dirò che, per determinare il percento o ricchezza della glicerina da me usata, ricorsi all'uso delle tavole del Lenz, in cui sono calcolate le ricchezze in glicerina in funzione delle densità delle sue mescolanze con l'acqua. La densità della glicerina, da me usata, fu determinata col metodo della boccetta e trovata 1,260 alla temp. di 15°; a tale valore corrisponde nelle predette tavole il 96 % come ricchezza della glicerina.

Per avere le soluzioni a varie concentrazioni dei due idrati, operai come segue:

In un matraccio a tappo smerigliato, mescolai l'idrato finamente triturato, con una quantità tale di glicerina, da avere la massima concentrazione, alla quale voleva giungere nelle mie esperienze; riscaldato quindi il matraccio a bagno maria, per fare acquistare alla glicerina una certa fluidità, si agitava lungamente il miscuglio. Queste operazioni fu necessario ripeterle per vari giorni allo scopo di ottenere una soluzione completa, di cui, appena formata, si procedeva con il

metodo idrotrimetrico, alla determinazione del percento di idrato.

Ad assicurare che durante le operazioni delle altre miscele, di cui sarà detto or ora, non fosse avvenuta alcuna alterazione nel percento determinato (per assorbimento di vapore acqueo e di anidride carbonica contenuti nell'aria), infine di ogni serie di misura si procedeva ad una seconda determinazione del percento di idrato: i due valori risultarono sempre pressochè uguali. La soluzione così formata, corrispondente alla massima concentrazione delle mie esperienze, la chiamerò *soluzione principale*, perchè da essa si ricavarono le altre nel modo seguente: Si procedeva, volta per volta, a mescolare determinati pesi della soluzione principale con glicerina pura, e, trattandosi di sostanze eminentemente igroscopiche ed alterabili all'aria, fu necessario prendere molte precauzioni nell'eseguimento delle miscele e nella determinazione delle pesate. Le miscele erano fatte in un matraccio di conosciuto peso chiuso con un turacciolo di gomma, in cui passavano un ramo d'un sifone ed un tubo congiunto ad una tromba ad aspirare; l'altro ramo del sifone pescava nella bottiglia contenente la glicerina pura, passando attraverso un turacciolo a chiusura ermetica. Aspirando l'aria del matraccio, la glicerina si travasava in esso in quella quantità che si stimava opportuno e quindi si pesava.

La stessa operazione si ripeteva per far passare nel matraccio una certa quantità di soluzione principale, adoperando in ciò un secondo sifone e, determinato il peso di essa, si riscaldava lentamente il matraccio per dare al miscuglio una certa fluidità e lo si agitava lungamente per ottenere una perfetta miscela, che si travasava infine, con le stesse precauzioni, nel vaso a resistenza, empiendolo fino ad un segno di affioramento.

Il percento delle nuove soluzioni così formate si ricava come segue:

Se α indica il percento della soluzione principale, in p grammi di essa, vi saranno $\frac{\alpha p}{100}$ gr. di idrato. Essendo d'altra parte P il peso in gr. della glicerina pura aggiunta, il mi-

scoglio diventerà $p + P$ gr. con gr. $\frac{ap}{100}$ di idrato, onde il per cento di questo sarà dato dalla seguente proporzione:

$$P + p : \frac{ap}{100} = 100 : x, \text{ da cui } x = \text{per cento di idrato} = \frac{ap}{P + p}.$$

Queste operazioni e calcoli si ripetevano per ogni soluzione, su cui si procedeva alla determinazione della resistenza. Tali determinazioni furono fatte per ciascuna soluzione a varie temperature tra 13° e 30° ed, a tale uopo, il vaso a resistenza era immerso in un gran bagno di acqua, a cui potevasi aggiungere, mediante appositi sifoni, quantità a piacere di acqua calda o fredda contenute in due serbatoi; un terzo sifone permetteva poi di togliere dal bagno l'eccesso di acqua. Regolando i due rubinetti dell'acqua fredda e calda e manovrando continuamente l'agitatore, potevasi facilmente portare il bagno alla temperatura voluta, che era indicata da un termometro a decimi di grado precedentemente comparato col campione di questo Istituto di Fisica. Per il grande coefficiente di temperatura delle soluzioni in esame ed anche per la lentezza di mettersi esse in equilibrio termico con l'ambiente esterno, occorre che prima di procedere ad una misura di resistenza, la temperatura del bagno fosse restata costante almeno per 15 minuti. Effettivamente poi non si procedeva alla lettura del punto di estinzione del suono, se non quando due misure fatte alla distanza di cinque minuti davano gli stessi risultati. Determinate così le resistenze delle varie soluzioni, per ottenere le conducibilità rispetto al mercurio puro a 0° , scelsi come liquido intermediario una soluzione di acido acetico al 20 % (densità = 1,026) la cui conducibilità a 18° rispetto a quelle del mercurio puro a 0° è $= 1500.10^{-10}$.

Se con R e r si indicano le resistenze ottenute per l'acido acetico predetto e per una soluzione sperimentale quando il vaso a resistenza viene riempito sino allo stesso punto di affioramento e con C e c si indicano le due conducibilità delle predette sostanze, rispetto al mercurio, si avrà evidentemente:

$$c = \frac{CR}{r}.$$

Tale conducibilità si riferisce naturalmente alla temperatura alla quale fu determinato il valore di ν .

Operando nel modo predetto si sono determinati i valori delle conducibilità delle varie soluzioni qui sotto indicate. Da essi si ricavano i coefficienti di temperatura, cioè l'incremento della conducibilità unitaria per l'aumento di un grado nella temperatura della soluzione, con la nota formula:

$$\alpha' = \frac{C_t - C_{t'}}{C_{t'}(t - t')}, \quad \text{per } t > t'.$$

I risultati sono riassunti nei due quadri seguenti:

QUADRO I.

*Conducibilità elettriche dell'idrato sodico in soluzione di glicerina al 96 %
in ricchezza, al variare della concentrazione e della temperatura.*

Percento delle soluzioni	Conducibilità alla temperatura di 14°	Coefficienti di temperatura tra 14° e 18°	Conducibilità alla temperatura di 18°	Coefficienti di temperatura tra 18° e 24°	Conducibilità alla temperatura di 24°	Coefficienti di temperatura tra 24° e 30°	Conducibilità alla temperatura di 30°
0,38	49,7.10 ⁻¹⁰	0,091	67,8.10 ⁻¹⁰	0,090	104,4.10 ⁻¹⁰	0,079	153,8.10 ⁻¹⁰
1,15	162,0.10 ⁻¹⁰	0,093	222,2.10 ⁻¹⁰	0,081	310,0.10 ⁻¹⁰	0,083	500,0.10 ⁻¹⁰
1,91	226,4.10 ⁻¹⁰	0,092	310,0.10 ⁻¹⁰	0,072	444,0.10 ⁻¹⁰	0,083	666,6.10 ⁻¹⁰
2,61	255,7.10 ⁻¹⁰	0,105	363,3.10 ⁻¹⁰	0,078	535,0.10 ⁻¹⁰	0,082	800,0.10 ⁻¹⁰
3,62	279,0.10 ⁻¹⁰	0,113	405,0.10 ⁻¹⁰	0,080	600,0.10 ⁻¹⁰	0,087	888,0.10 ⁻¹⁰
5,00	280,0.10 ⁻¹⁰	0,125	413,8.10 ⁻¹⁰	0,087	630,0.10 ⁻¹⁰	0,086	960,0.10 ⁻¹⁰
6,5	250,0.10 ⁻¹⁰	0,125	375,0.10 ⁻¹⁰	0,093	585,0.10 ⁻¹⁰	0,096	888,0.10 ⁻¹⁰
7,48	218,0.10 ⁻¹⁰	0,123	325,0.10 ⁻¹⁰	0,103	525,0.10 ⁻¹⁰	0,096	827,6.10 ⁻¹⁰
8,52	179,0.10 ⁻¹⁰	0,127	270,0.10 ⁻¹⁰	0,118	461,6.10 ⁻¹⁰	0,097	730,0.10 ⁻¹⁰
9,10	148,2.10 ⁻¹⁰	0,155	240,0.10 ⁻¹⁰	0,122	415,0.10 ⁻¹⁰	0,106	678,0.10 ⁻¹⁰
10,21	110,6.10 ⁻¹⁰	0,157	180,0.10 ⁻¹⁰	0,124	314,1.10 ⁻¹⁰	0,123	545,0.10 ⁻¹⁰
13,40	43,6.10 ⁻¹⁰	0,208	80,0.10 ⁻¹⁰	0,160	156,8.10 ⁻¹⁰	0,157	305,4.10 ⁻¹⁰

QUADRO II.

*Conducibilità elettriche dell'idrato potassico in soluzioni di glicerina al 96 %
in ricchezza, al variare della concentrazione e della temperatura.*

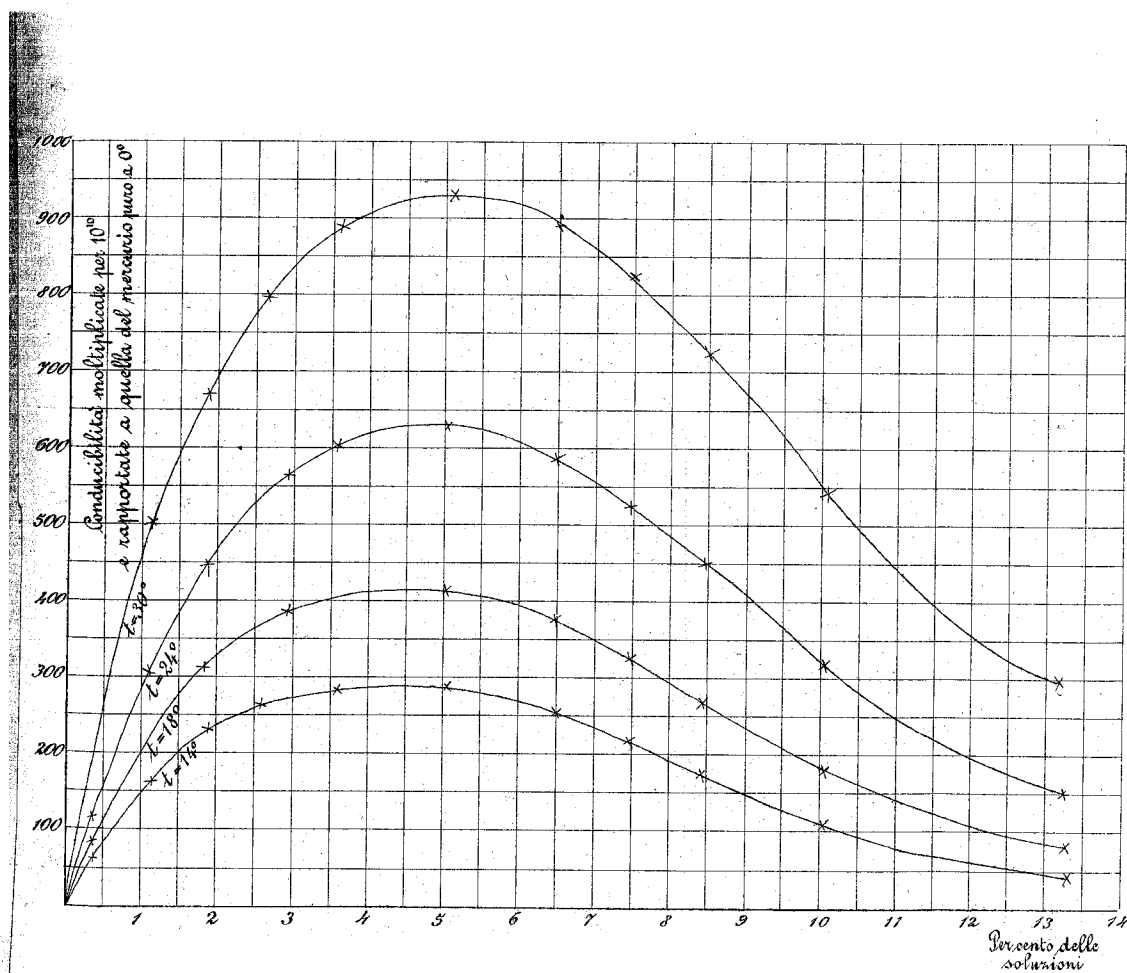
Percento delle soluzioni	Conducibilità alla temperatura di 13°	Coefficienti di temperatura tra 13° e 18°	Conducibilità alla temperatura di 18°	Coefficienti di temperatura tra 18° e 24°	Conducibilità alla temperatura di 24°	Coefficienti di temperatura tra 24° e 30°	Conducibilità alla temperatura di 30°
0,47	$44,5 \cdot 10^{-10}$	0,090	$65,0 \cdot 10^{-10}$	0,090	$110,0 \cdot 10^{-10}$	0,089	$153,7 \cdot 10^{-10}$
0,95	$81,2 \cdot 10^{-10}$	0,099	$126,0 \cdot 10^{-10}$	0,098	$200,0 \cdot 10^{-10}$	0,070	$282,4 \cdot 10^{-10}$
1,33	$118,4 \cdot 10^{-10}$	0,099	$177,3 \cdot 10^{-10}$	0,090	$273,4 \cdot 10^{-10}$	0,094	$428,6 \cdot 10^{-10}$
1,80	$161,5 \cdot 10^{-10}$	0,099	$241,8 \cdot 10^{-10}$	0,089	$371,2 \cdot 10^{-10}$	0,090	$570,0 \cdot 10^{-10}$
2,28	$184,0 \cdot 10^{-10}$	0,109	$285,0 \cdot 10^{-10}$	0,091	$445,0 \cdot 10^{-10}$	0,080	$660,0 \cdot 10^{-10}$
3,23	$233,0 \cdot 10^{-10}$	0,109	$360,0 \cdot 10^{-10}$	0,090	$555,0 \cdot 10^{-10}$	0,084	$835,0 \cdot 10^{-10}$
5,32	$288,0 \cdot 10^{-10}$	0,113	$451,0 \cdot 10^{-10}$	0,099	$720,8 \cdot 10^{-10}$	0,101	$1160,0 \cdot 10^{-10}$
7,03	$306,0 \cdot 10^{-10}$	0,110	$475,0 \cdot 10^{-10}$	0,109	$760,0 \cdot 10^{-10}$	0,109	$1220,0 \cdot 10^{-10}$
8,55	$300,0 \cdot 10^{-10}$	0,103	$455,0 \cdot 10^{-10}$	0,100	$730,0 \cdot 10^{-10}$	0,107	$1200,0 \cdot 10^{-10}$
10,26	$250,0 \cdot 10^{-10}$	0,128	$410,0 \cdot 10^{-10}$	0,100	$660,0 \cdot 10^{-10}$	0,114	$1115,0 \cdot 10^{-10}$
13,01	$170,0 \cdot 10^{-10}$	0,141	$290,0 \cdot 10^{-10}$	0,114	$489,0 \cdot 10^{-10}$	0,106	$800,0 \cdot 10^{-10}$
14,34	$122,0 \cdot 10^{-10}$	0,160	$220,0 \cdot 10^{-10}$	0,129	$390,0 \cdot 10^{-10}$	0,112	$652,8 \cdot 10^{-10}$
15,58	$99,1 \cdot 10^{-10}$	0,158	$177,3 \cdot 10^{-10}$	0,120	$305,0 \cdot 10^{-10}$	0,114	$516,0 \cdot 10^{-10}$
16,60	$68,1 \cdot 10^{-10}$	0,177	$128,3 \cdot 10^{-10}$	0,125	$224,5 \cdot 10^{-10}$	0,144	$418,8 \cdot 10^{-10}$

Per meglio seguire l'andamento dei fenomeni in quistione al variare della concentrazione e della temperatura, ho tracciato, nelle due tavole messe in fine, le curve delle conducibilità. La prima di esse si riferisce alle soluzioni di idrato sodico e comprende quattro curve riferibili rispettivamente alle temperature di 14°, 18°, 24° e 30°. Altrettanto dicasi per la seconda tavola tracciata con i risultati avuti per le soluzioni dell'idrato potassico.

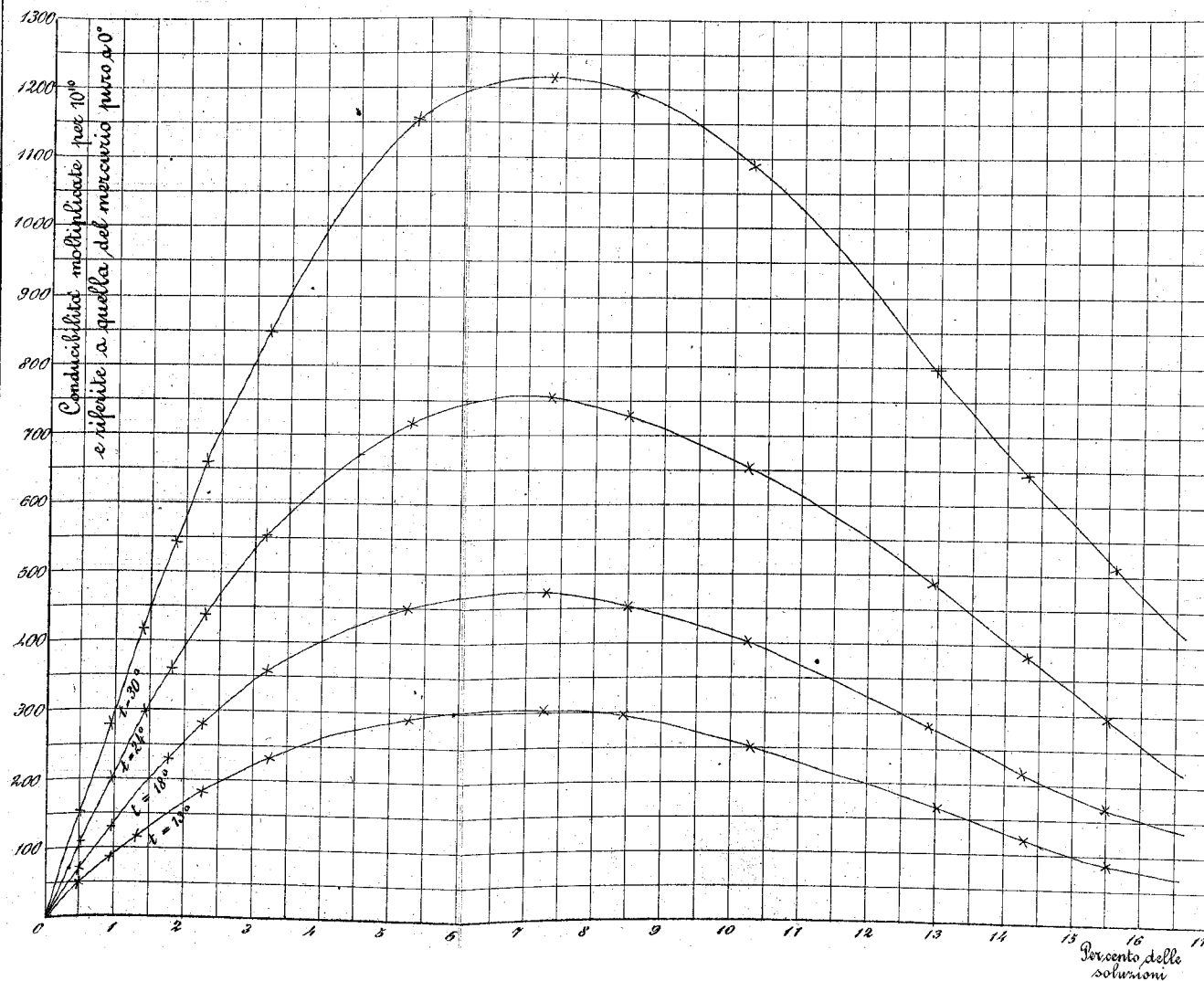
Dai risultati ottenuti si può dedurre:

1° Le conducibilità dei due idrati presi in esame ed in soluzioni gliceriche sono molto più piccole di quelle che gli stessi composti presentano in soluzioni acquose. Così, limitandomi al confronto dei soli massimi, secondo il Kohlrausch si ha:

*Conducibilità elettriche dell'idrato sodico in soluzioni gliceriche
al variare della concentrazione e della temperatura*



*Conducibilità elettriche dell'idrato potassico in soluzioni gliceriche
al variare della concentrazione e della temperatura*



Per l'idrato sodico in soluzione acquosa il massimo di conducibilità a 18° corrisponde alla concentrazione del 15 % ed è uguale a $346,3 \cdot 10^{-3}$.

Per l'idrato potassico la concentrazione corrispondente al massimo di conducibilità è del 29,4 % e detto massimo è $543,4 \cdot 10^{-3}$ alla temperatura di 18°. Dalle mie esperienze, riportate precedentemente, risulta invece che le conducibilità massime degli stessi idrati in soluzioni gliceriche sono inferiori alla milionesima parte di quelli trovati dal Kohlrausch in soluzioni acquose.

2° Anche in soluzioni gliceriche i due idrati studiati presentano massimi di conducibilità che si verificano:

Per l'idrato sodico alla concentrazione del 5 %.

Per l'idrato potassico alla concentrazione del 7,03 %.

Il rapporto $\frac{7.03}{5.00} = 1.4$ dei due percento si trova essere

lo stesso del rapporto tra i pesi molecolari dei due idrati.

$\frac{\text{Peso molecolare KOH}}{\text{Peso molecolare NaOH}} = \frac{56}{40} = 1.4$. Tale risultato non si

verifica per i massimi delle conducibilità in soluzioni acquose.

3° Altra singolarità dei due idrati nelle soluzioni studiate è data dai grandi coefficienti di temperatura, che giungono ai valori di 0,21 e 0,17 per l'idrato sodico e per quello potassico rispettivamente, mentre nelle soluzioni acquose dei due stessi composti tali coefficienti di temperatura giungono appena ai valori massimi di 0,03 e 0,07.

4° Analogie tra le conducibilità dei due idrati in soluzioni acquose e gliceriche sono le seguenti:

a) I valori delle conducibilità per lo stesso solvente, acqua o glicerina non differiscono di molto tra loro per i due idrati.

b) I massimi delle conducibilità corrispondono a soluzioni meno ricche di soda che di potassa.