

ANNALI DELLA SCUOLA NORMALE SUPERIORE DI PISA *Classe di Scienze*

AUGUSTO BANCHETTI

**La miscibilità del fenolo con soluzioni saline e le sue
applicazioni allo studio dei sali doppi**

*Annali della Scuola Normale Superiore di Pisa, Classe di Scienze 1^{re} série, tome 16,
n° 5 (1930), p. 1-53*

http://www.numdam.org/item?id=ASNSP_1930_1_16_5_1_0

© Scuola Normale Superiore, Pisa, 1930, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annali della Scuola Normale Superiore di Pisa, Classe di Scienze » (<http://www.sns.it/it/edizioni/riviste/annaliscienze/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

AUGUSTO BANCHETTI

LA MISCIBILITÀ DEL FENOLO

CON SOLUZIONI SALINE

E LE SUE APPLICAZIONI

ALLO STUDIO DEI SALI DOPPI

PISA

TIPOGRAFIA EDITRICE PACINI MARIOTTI

—
1930 - IX

INTRODUZIONE

È noto che l'acqua ed il fenolo non sono miscibili in tutte le proporzioni. La loro solubilità reciproca cresce col crescere della temperatura fino ad essere completa alla temperatura critica di solubilità e, naturalmente, al di sopra di essa. Senza insistere sulla rappresentazione grafica dell'equilibrio fra due liquidi parzialmente miscibili, fatta riportando in ascisse la composizione del miscuglio ed in ordinate la temperatura di miscibilità, giova ricordare che si può avere una miscibilità completa anche al di sotto della temperatura critica, naturalmente per miscugli di composizione diversa dalla composizione critica.

L'aggiunta di un terzo componente fa variare la « t_m » (temperatura di miscibilità) di due liquidi e precisamente, secondo la legge enunciata dal BANCROFT, l'innalza se esso è solubile in uno solo dei due liquidi o se, pur essendo solubile anche nell'altro, l'ordine di grandezza delle due solubilità è notevolmente diverso, l'abbassa se le sue solubilità nei due liquidi sono dello stesso ordine di grandezza. Manca ancora, però, una formula che si adatti quantitativamente

all'andamento del fenomeno, non ostante le ricerche di diversi sperimentatori. ⁽¹⁾

Nel caso della coppia acqua-fenolo è stato trovato che, se il terzo componente è una sostanza organica (azobenzolo, antrachinone ecc.) l'innalzamento della temperatura di miscibilità, per un miscuglio di data composizione, è all'incirca proporzionale alla concentrazione molecolare della sostanza aggiunta, ma nel caso di elettroliti è evidente che le cose si svolgeranno in modo meno semplice.

Questo fenomeno, dell'influenza di un terzo componente sulla temperatura di miscibilità di due liquidi, è stato applicato dal DUBRISAY ⁽²⁾ allo studio di diverse reazioni in soluzione: neutralizzazione degli acidi colle basi, azione di un acido su di un sale, azione reciproca di due sali, azione dell'acido borico sugli alcool polivalenti. Fra l'altro questo autore conclude che il metodo da lui proposto permette di vedere se, mescolando le soluzioni di due sali, si ha o no la formazione di un sale doppio.

Il principio del metodo è il seguente: Preparate due soluzioni equimolecolari di due sali, che indicherò con S₁

⁽¹⁾ Per quanto riguarda lo studio degli equilibri fra due liquidi e dell'influenza di un terzo componente sulla loro temperatura di miscibilità si veda:

ALEXEJEW, *Wied. Ann.* 28, 305 (1886); ROTHMUND, *Zeit. phys. Chem.* 26, 433 (1898); SCHREINEMAKERS, *Zeit. phys. Chem.* 29 (1899); PFEIFFER, *Zeit. phys. Chem.*, 9, 444 (1892); TIMMERMANS, *Zeit. phys. Chem.*, 58, 129 (1907); BOUTARIC e NABOT, *J. Chim. Phys.*, 20, 484 (1923).

⁽²⁾ Il DUBRISAY ha pubblicato i suoi lavori sui *Comp. Rend.*, t. 167, 168, 170, 171, 172, 175, e sul *Bull. Soc. Chim. France* [4], 25, 354; e [4], 29, 78; sono raccolti in un articolo d'insieme in *Ann. de Chimie* [9], 17, 222 (1922).

ed S_2 , egli determina la tm. dei miscugli ottenuti aggiungendo ad un volume fissato di fenolo (più precisamente di fenolo contenente una quantità di acqua sufficiente per mantenerlo liquido alla temperatura ordinaria) un ugual volume: 1) della soluzione di S_1 ; 2) della soluzione di S_2 ; 3) di soluzioni ottenute mescolando le soluzioni dei due sali, così che la concentrazione molecolare totale risulta eguale alla concentrazione delle soluzioni dei sali separati S_1 ed S_2 . Ammette poi che le tm. delle soluzioni miste possano essere calcolate colla regola del miscuglio, in base alle tm. delle soluzioni contenenti uno solo dei due sali. Quando fra le tm. così calcolate e quelle osservate si hanno delle differenze bene apprezzabili, nella soluzione si ha, secondo il DUBRISAY, formazione di sale doppio.

Si possono rappresentare graficamente i risultati con dei diagrammi, le ascisse dei quali danno la composizione della soluzione salina e le ordinate le differenze fra le tm. osservate e quelle calcolate. L'uso di soluzioni equimolecolari è dovuto al fatto che URBAIN e CORNEC⁽³⁾ hanno mostrato, nel caso degli scarti fra gli abbassamenti crioscopici osservati e quelli calcolati per soluzioni saline miste, che, quando si parta da soluzioni equimolecolari dei due sali, la curva rappresentatrice degli scarti presenta, in corrispondenza della composizione del complesso che si forma, una deviazione netta o soltanto un massimo, a seconda che questo complesso è pochissimo o notevolmente dissociato nei componenti.

Avendo avuto in visione dal Prof. Porlezza qualche tesi di alcuni suoi laureandi che si erano occupati della que-

⁽³⁾ URBAIN e CORNEC, *Bull. Soc. Chim. France*, aprile 1919.

stione, mi è parso che le esperienze in questo campo dovessero essere più numerose per trarre conclusioni sufficientemente convincenti. Oltrechè del materiale ancora inedito favoritomi ringrazio il Prof. Porlezza dei consigli che mi à dato durante il lavoro.

Intanto non sarebbe fuori di luogo domandarsi prima di tutto se è possibile che i sali doppi esistano, come tali, in soluzione. I numerosi lavori su questo argomento⁽⁴⁾ sono, in verità, poco concordi, e non è facile dire la parola decisiva dato anche la poco netta distinzione tra sali doppi e sali complessi.

⁽⁴⁾ LINEBARGER, *Am. Chem. J.*, 15, 337; JONES e MACKAY, *Am. Chem. J.*, 19, 83; JONES e OTA, *idem*, 22, 5; JONES e KNIGHT, *idem*, 22, 110; JONES e CALDWELL, *idem*, 25, 349; JONES e HOWARD, *idem*, 48, 500; TORRANCE e KNIGHT, *Chem. News*, 117, 270; URBAIN e CORNEC, *l. c.*; BOURION e ROUYER, *Com. Ren.*, 175, 1406 (1922); ed *Ann. Chimie* [10], 10 (1928).

Calcolo delle temperature di miscibilità.

Le conclusioni del DUBRISAY sulla esistenza dei sali doppi in soluzione sono fondate sulle differenze che si hanno fra la tm. osservata e quella calcolata colla regola del miscuglio, per soluzioni saline miste. Ci si può domandare, però, se sia giustificato il calcolare la tm. colla regola del miscuglio e se non si possa trovare, invece, un altro metodo, più rigoroso, e tale che si debba attribuire agli scarti fra le tm. con esso calcolate e quelle trovate sperimentalmente, valore maggiore che non a quelli ottenuti col metodo proposto dal DUBRISAY (che indicherò in seguito, per brevità, come « metodo D. »).

È questa una cosa molto importante perchè, finchè non si troverà un modo soddisfacente per calcolare le temperature di miscibilità, non sarà lecito attribuire valore decisivo agli scarti fra tm. calcolata e tm. osservata. Ricorriamo ad una rappresentazione grafica, col solito metodo usato nello studio degli equilibri nei sistemi binari, cioè riportando sulle ascisse la composizione (rapporto percentuale delle quantità dei due sali presenti) e sulle ordinate le temperature di

miscibilità (fig. 1). L'ordinata zero è la tm. dell'acqua pura con ugual volume di fenolo e cioè, nella fig. 1, 67°. Per maggior chiarezza dirò fin d'ora che non usavo del fenolo puro ma, come già il DUBRISAY, una soluzione di acqua nel fenolo, contenente, nelle mie esperienze, le percentuali in peso: 25 % d'acqua e 75 % di fenolo, allo scopo di poter eseguire con una buretta le misure di volume, comodamente, a temperatura ordinaria, e rendere il metodo più semplice di quello che sarebbe stato usando fenolo solido o fuso. Quando alla soluzione fenolica così preparata (che chiamerò in seguito, per brevità, fenolo), si aggiunge un ugual volume d'acqua, è facile vedere che la composizione complessiva del miscuglio così ottenuto è all'incirca (in peso) del 38 % di fenolo e del 62 % d'acqua, ossia cade nella zona della concentrazione critica e la tm. è appunto quella critica. ⁽⁵⁾ È preferibile fare le esperienze in questa zona perchè gli errori nella determinazione della concentrazione hanno minor influenza sul valore della tm. Di più in questa zona l'intorbidamento e la chiarificazione sono più netti.

La temperatura critica di miscibilità è, secondo il TIMMERMANS, 65°,3, altri sperimentatori hanno trovato valori più elevati; nelle mie esperienze varia fra 66° e 67°. Ritornando alla fig. 1 l'ordinata del punto C corrisponde alla tm. di

⁽⁵⁾ Infatti se, per esempio, si prendono 10 cc. di soluzione fenolica al 75 %, che ha il peso specifico di 1,042 circa, e ad essi si aggiungono 10 cc. di acqua, il peso del miscuglio è approssimativamente gr. 20,42, ed esso contiene tanto fenolo quanto ce n'è in 10,42 gr. di soluzione fenolica, ossia: $75 \times 10,42/100 = 7,82$ gr. La composizione è dunque: 7,82 gr. di fenolo e 12,6 gr. di acqua, ossia 38 % di fenolo e 62 % di acqua.

un certo volume della soluzione fenolica con un volume uguale della soluzione del sale S_2 della concentrazione scelta, l'ordinata del punto D dà la tm. relativa alla soluzione del sale S_1 . (Nella fig. 1 sono rappresentati i risultati delle esperienze della tav. VI). Secondo l'ammissione del DUBRISAY le ordinate dei punti della retta CD danno le tm. teoriche di soluzioni miste dei due sali la cui composizione è data dall'ascissa corrispondente. Così l'ordinata di F_1 dà la tm. di un certo volume della soluzione composta per il 75% della soluzione di S_2 e per il 25% dalla soluzione di S_1 con un volume uguale di fenolo. Se la tm. di soluzioni di concentrazione gradatamente crescente fino a quella scelta come limite variasse, per ciascun sale, linearmente colla concentrazione, essa sarebbe rappresentata dal segmento AC per S_2 e da BD per S_1 . Per un certo valore F scelto tra A e B, l'ordinata del punto corrispondente F_1 sul segmento CD è uguale alla somma delle ordinate dei punti corrispondenti di AC e BD, vale a dire si à che: $FF_1 = FF_2 + FF_3$. Si può allora pensare che, quando l'andamento delle tm. delle soluzioni dei singoli sali non è lineare, il che costituisce, si può dire, la regola, sia bene tenerne conto nel calcolare le tm. delle soluzioni saline miste.

Un esempio di tale andamento è dato dalla fig. 1 nella quale le curve sperimentalmente ottenute sono rappresentate da AMC e BND (per come lità disegnerò sempre delle spezzate invece che delle curve) che danno dunque le tm. di soluzioni saline di S_1 e di S_2 rispettivamente, di concentrazione gradatamente crescente fino a quella scelta come limite. Per tener conto di questo fatto il modo più semplice per calcolare la tm. teorica sembra quello di sostituire alla retta CD (le ordinate dei punti della quale sono, come si è

detto, la somma delle ordinate dei punti di ugual ascissa di AC e BD) la curva CPD ottenuta sommando le ordinate dei punti delle curve sperimentali AMC e BND. Si prende, in altri termini, come tm. teorica, la somma delle tm. relative ai singoli sali, contate a partire dalla tm. dell'acqua pura col fenolo. Questo metodo, che indicherò come « metodo S », porta a valori di solito molto grandi per gli scarti, a causa della convessità notevole della curva CPD. Se si considera l'andamento della tm. per i singoli sali si nota che lo scarto maggiore dall'andamento rettilineo si ha nel primo tratto, perchè le prime aggiunte del sale provocano un innalzamento della tm. molto maggiore di quello provocato dalle successive. Ho pensato perciò di rendere più regolare il primo tratto delle curve, assumendo come tm. corrispondente alla ordinata zero, ossia alla retta AB della fig. 1, la media aritmetica di quelle risultanti dalla intersezione delle rette passanti per D ed S da un lato, per C ed R dall'altro colle rette BC ed AD. Nella fig. 1 la nuova retta di riferimento in tal modo ottenuta è la A_1B_1 e le tm. teoriche si ottengono facendo la somma delle tm. relative ai singoli sali, contate a partire da A_1B_1 . Indicherò questo metodo come « metodo B ».

Il Prof. PORLEZZA ⁽⁶⁾ aveva anch'egli ritenuto necessario tener conto delle tm delle soluzioni dei singoli sali proponendo di sostituire, per i calcoli, alla ipotenuusa CD (che dà le tm. calcolate secondo il DUBRISAY) del triangolo rettangolo avente per base il segmento parallelo ad AB e passante per D (fig. 1) e per altezza la differenza delle tm e-

⁽⁶⁾ Ricerche non ancora pubblicate.

streme relative ai due sali S_1 ed S_2 , una curva ottenuta nel seguente modo: Si riportavano perpendicolarmente alla base di tale triangolo, nei punti corrispondenti alle concentrazioni considerate, le differenze fra le tm. spettanti alle soluzioni semplici dei sali S_2 ed S_1 a quelle concentrazioni e si riunivano poi i punti così ottenuti.

Per es. aggiungendo all'ordinata del punto D la differenza fra le ordinate di R e di S si ha la tm. della soluzione composta per il 25 % dalla soluzione di S_2 e per il 75 % dalla soluzione di S_1 . Indicherò questo come il « metodo P ».

Si può però pensare anche ad un metodo analogo, e cioè di calcolare la tm teorica sottraendo la differenza fra le tm. delle soluzioni di ugual concentrazione dei due sali dalla tm. della soluzione a concentrazione limite del sale S_2 (che è la maggiore tm. osservata) ottenendo in tal caso la tm. teorica della soluzione mista che contiene il sale S_1 alla concentrazione delle soluzioni considerate. (« Metodo A »). In seguito, con esempi numerici, saranno meglio spiegati questi metodi per calcolare le tm. teoriche, per ora bisogna osservare che non uno è al sicuro dalla critica. L'obiezione che si può fare al metodo D è che esso non tiene conto dell'andamento delle tm. per i singoli sali, ai metodi P ed A che non tengono conto dell'effettiva composizione delle soluzioni saline miste. Il metodo S, che appare preferibile, dà però scarti certamente troppo elevati, il metodo B, che cerca di migliorarlo, non è esente da arbitrarietà. Infine, notando che le tm dei singoli sali sono le tm di soluzioni di concentrazione gradatamente crescente fino a quella scelta come limite, mentre le soluzioni miste hanno sempre una concentrazione molecolare complessiva uguale a quella limite, si

può anche ritenere che i valori ottenuti per soluzioni più diluite nulla possano dirci riguardo alle soluzioni miste, di concentrazione costante.

Questa è una critica a tutti i metodi, meno quello D, che apparirebbe allora preferibile, in mancanza di meglio, perchè più semplice. Per poter decidere quali di questi metodi sia il migliore bisognerebbe poterne dare una giustificazione teorica, ma le considerazioni teoriche, per ora, non possono avere base sicura. Si ritiene generalmente che l'aumento della *tm.* sia essenzialmente dovuto al numero di particelle (molecole od ioni) presenti in soluzione. Questo spiega perchè la formazione dei sali doppi (che importa una diminuzione del numero di particelle presenti, avendosi la riunione di diverse in una sola) porti ad una *tm.* più bassa di quella teoricamente prevedibile. Ma questa ipotesi, basata in fondo sull'analogia coi fenomeni ebullioscopici, non vale perfettamente. Basta pensare al fatto che soluzioni equimolecolari abbastanza diluite (meno di 0,1 mol.) di sali diversi hanno la stessa temperatura di ebollizione, mentre per soluzioni equimolecolari, anche 0,06 mol., la *tm.* è diversa per i diversi sali. Non solo, ma non si può spiegare questo fatto ammettendo che sia dovuto ad un diverso grado di dissociazione, rivelato da questo metodo meglio che da altri, perchè, nella zona critica, la *tm.* delle soluzioni dei solfati di zinco e di magnesio è maggiore di quella dei solfati alcalini che sono certamente più dissociati. Nè la cosa può attribuirsi esclusivamente a fenomeni di idrolisi perchè, per esempio, il grado di idrolisi del solfato ammonico, ad ugual diluizione, supera quello dei solfati di Zn e Mg, mentre la *tm.* è minore della loro. Influiscono certamente altri fattori che rendono impossibile il risolvere teoricamente il problema.

In via approssimativa ho tentato di fare questo nel modo seguente: per le soluzioni miste di due solfati che siano entrambi fortemente ionizzati, per es. di sodio e di ammonio, si può ritenere che la diminuzione del grado di dissociazione di un sale, dovuta all'aggiunta dell'altro sale, sia all'incirca la stessa che produce l'aggiunta, in quantità uguale, del sale stesso; ossia, in altri termini, che il grado di dissociazione di ciascun sale nelle soluzioni miste sia uguale a quello che gli compete nelle sue soluzioni di concentrazione molecolare uguale a quella complessiva della soluzione mista. Ammettendo allora che l'innalzamento della tm. dipenda essenzialmente dal numero di particelle presenti in soluzione (per quanto abbia detto che l'ipotesi non è giusta) si potrà calcolare la tm. di una soluzione contenente per esempio 75 cc. ⁽⁷⁾ di soluzione N/4 di S_2 e 25 cc. di soluzione N/4 di S_1 , nel seguente modo. L'innalzamento prodotto dall'aggiunta a 75 cc. di S_2 di 25 cc. di S_1 dovrà essere uguale a quello che si ha aggiungendo 25 cc. di S_1 a 75 cc. di soluzione N/4 di S_1 . La tm. della soluzione mista si otterrà dunque sottraendo dalla tm. (con 100 cc. di fenolo) che compete a 100 cc. di S_1 , quella relativa a 75 cc. (ossia alla soluzione con 75 cc. di soluzione N/4 di S_1 e 25 cc. di acqua), ottenendo così l'innalzamento prodotto dall'aggiunta di 25 cc. di S_1 , ed aggiungendo il valore trovato alla tm della soluzione con 75 cc. di S_2 e 25 cc. di acqua. Il risultato che così si ottiene è lo stesso che dà il metodo P. Analogamente si può ricavare il valore della tm. della

⁽⁷⁾ Possiamo parlare di cc. anzichè di gr. molecole trattandosi di soluzioni equimolecolari.

soluzione mista anzidetta, notando che, viceversa, l'innalzamento prodotto dall'aggiunta di 75 cc. di S_2 a 25 cc. di S_1 , dovrà essere uguale a quello che producono 75 cc. di S_2 aggiunti a 25 cc. di S_2 , ossia facendo la differenza fra la tm. di 100 cc. di S_2 e quella di 25 cc. ed aggiungendola a quella di 25 cc. di S_1 . Si ottengono gli stessi risultati che dà il metodo A. Questi ragionamenti mostrano che si può arrivare a ricavare i metodi P ed A facendo a meno di considerazioni geometriche, però, essendo fondati su una ipotesi non confermata dall'esperienza, e valendo soltanto per coppie di sali ad ugual grado di dissociazione, non possono costituire una vera conferma teorica della validità dei due metodi. Non resta dunque altra via che cercare sperimentalmente quale dei metodi a cui ho accennato sia preferibile.

Esecuzione delle esperienze.

Le esperienze fatte mirano a trovare:

- a) Se il metodo chimico-fisico proposto dal DUBRISAY può realmente dare delle indicazioni sicure su modificazioni o reazioni che avvengono in soluzione;
- b) quale sia il sistema migliore per calcolare le tm. delle soluzioni saline miste col fenolo;
- c) quali conclusioni si possono trarre per le diverse coppie di sali studiate.

Per rispondere alle prime due domande ho studiato le coppie: acido solforico - solfato potassico; acido solforico - solfato ammonico; solfato potassico - cloruro potassico e solfato potassico - acido tartarico. Nelle prime due è pro-

babile che si abbia una reazione in soluzione, con formazione dei solfati acidi, nelle seconde non dovrebbe accadere niente. Ho poi studiato il comportamento di varie coppie di solfati di Mg, Cd, Zn, e di Na, K, NH_4 , usando soluzioni N/4, salvo due esperienze con soluzioni N/8. Infine ho fatto due esperienze, fuori della zona critica, prendendo, anziché volumi uguali, volumi diversi di fenolo e di soluzioni saline.

Le soluzioni saline adoperate furono preparate per pesata, usando prodotti puri. Per maggior sicurezza ne ho sempre controllata la concentrazione determinandone l'indice di rifrazione col rifrattometro ad immersione Zeiss. Del resto tutte quante le esperienze sono state fatte sempre colle stesse soluzioni, quindi, anche se non fossero state esatte, i risultati sarebbero stati sempre confrontabili. Per preparare la soluzione di fenolo usata per le esperienze distillavo del fenolo del commercio, trascurando le prime e le ultime porzioni e raccogliendo la parte che distilla a $183^\circ\text{-}184^\circ$ in un palloncino pesato. Dopo raffreddamento, al fenolo raccolto aggiungevo il 25 % in peso di acqua distillata e, scaldando cautamente, ottenevo la soluzione, che si forma con notevole assorbimento di calore.

Per determinare le tm. introducevo in un provettone di vetro, pulito e asciutto, alto 35 cm. e di 3 cm. di diametro, 10 cc. della soluzione fenolica, facendoli cadere a goccia a goccia da una buretta. Aggiungevo poi complessivamente 10 cc. di acqua e delle soluzioni saline, nel rapporto desiderato, chiudevo il provettone con un tappo di sughero a due fori, uno centrale nel quale era infilato un termometro diviso in decimi ed uno laterale attraverso al quale passava un agitatore di vetro ad anello. Immergevo il provettone in un becher contenente acqua ad una temperatura uguale a quella

prevista per la miscibilità, ed in quantità tale che la parte del provettone che conteneva il liquido si trovava nel mezzo di essa. Agitavo ininterrottamente il miscuglio, che assumeva un aspetto lattiginoso, e facevo salire gradatamente la temperatura del bagno, finchè non superava di qualche grado la tm. prevista. Continuavo poi ad agitare, mantenendo costante la temperatura del bagno, finchè il miscuglio diventava trasparente, notando la temperatura a cui questo aveva luogo. Raffreddando poi il provettone, sia togliendolo in parte dal bagno, sia agitando energicamente, ottenevo di nuovo l'intorbidamento. Anche l'intorbidamento non è sempre istantaneo e di solito avviene ad una temperatura leggermente superiore a quella di chiarificazione, però non si sono mai avuti fenomeni di ritardo analoghi ai fenomeni della soprafusione.

Per poter osservare comodamente e contemporaneamente il termometro ed il liquido nel provettone, mettevo in posizione opportuna uno specchio inclinato, su cui si vedeva chiaramente il comportamento del miscuglio dei due liquidi. Finita l'esperienza, provettone, termometro ed agitatore venivano lavati ed asciugati con cura.

La tm. più bassa che si osserva nello studio di ciascuna coppia di sali è naturalmente quella di 10 cc. di fenolo con 10 cc. di acqua. Essa dovrebbe avere sempre lo stesso valore, ma, come si vede dalle tabelle delle pagine seguenti, varia da 66° a 67° circa, a causa degli inevitabili errori sperimentali. Però, avendo usato sempre la stessa soluzione fenolica per ogni coppia di sali ed anche per due o tre coppie (preparandone circa 500 gr. ogni volta) queste piccole differenze della tm. dell'acqua col fenolo non hanno importanza.

Nell'è numerose esperienze eseguite ho potuto notare quanto segue:

Quando la tm. non è molto elevata (da 60° a 80°) la chiarificazione della soluzione avviene quasi istantaneamente e, agitando poi energicamente, si ha di nuovo l'intorbidamento, di modo che si può mantenere per qualche tempo il liquido alla temperatura di chiarificazione. Per temperature fra 80° e 90° è necessario, dopo la chiarificazione, togliere il provettone dal bagno per ottenere un raffreddamento abbastanza rapido ed osservare la temperatura di intorbidamento. Per temperature superiori a 90°, infine, non si ha più un rischiaramento rapido, ma lento e graduale, di modo che non è più possibile cogliere con precisione la temperatura di chiarificazione ed anche l'intorbidamento non è molto netto. Però, facendo prima raffreddare fino ad intorbidamento e poi riscaldando ancora, essendo il liquido a temperatura vicina a quella di miscibilità, il secondo rischiaramento è abbastanza rapido e si può vedere bene a quale temperatura ha luogo. Non è possibile continuare questo alternativo riscaldamento e raffreddamento, allo scopo di osservare con maggior precisione la tm, perchè, probabilmente a causa dell'alterazione della composizione del miscuglio liquido, da cui evaporano inevitabilmente ed in quantità incontrollabile acqua e fenolo, la tm. va continuamente innalzandosi e già alla seconda esperienza si ha un risultato leggermente superiore a quello della prima. In generale, però, la differenza fra il primo rischiaramento, il secondo e la temperatura di intorbidamento non supera 0°,15. Influenza notevole ha invece la temperatura del bagno esterno, che va regolata con una certa accuratezza, per non incorrere in errori non indifferenti.

Se infatti la temperatura esterna non è sufficientemente alta l'aumento della temperatura del liquido è troppo lento, e, probabilmente a causa della evaporazione, si osserva una tm. troppo alta. Se invece la temperatura esterna è troppo alta il liquido si riscalda più rapidamente del termometro e quindi si legge una tm. più bassa del vero. Finchè la tm. non è molto alta gli errori che così si possono commettere si mantengono su $0^{\circ},1-0^{\circ},2$, ma, quando la tm. supera 90° , si possono avere errori anche di mezzo grado. Di solito, per evitare errori troppo grandi, ho ripetuto due volte ogni esperienza e qualche volta tre, quattro, cinque volte, fino ad avere risultati concordanti. È facile, del resto, accorgersi degli errori dovuti alla non adatta temperatura del bagno esterno e ripetere le esperienze in condizioni migliori. Non è forse possibile, però, attribuire un valore assoluto ai numeri ottenuti per le diverse tm., che son soltanto confrontabili fra di loro, perchè, quando la tm. è elevata, la evaporazione più intensa produce una differenza non trascurabile fra la composizione iniziale e quella finale del miscuglio.

Non è facile dire quale sia il valore degli errori sperimentali possibili. Per temperature non troppo elevate vanno da $0^{\circ},1$ a $0^{\circ},2$, per temperature alte si può arrivare fino a $0^{\circ},5$. Naturalmente, però, avendo ripetuto le esperienze fino ad avere risultati concordanti, la possibilità di errore diminuisce molto.

Per studiare ciascuna coppia di sali determinavo, di solito, nel modo detto, le tm. dei miscugli di 10 cc. di fenolo con:

2,5 cc. della soluzione del sale S_1 più 7,5 cc. di acqua,
 5 cc. » » » » » » 5 cc. » » ,
 7,5 cc. » » » » » » 2,5 cc. » » .

Lo stesso facevo colla soluzione del sale S_2 ed infine determinavo le tm. di 10 cc. di fenolo colle soluzioni miste così costituite:

2,5 cc. della soluzione del sale S_2 più 7,5 cc. della soluz. di S_1 ,
5 cc. » » » » » 5 cc. » » » » ,
7,5 cc. » » » » » 2,5 cc. » » » » .

Avevo così tutti i dati necessari per i calcoli. Quando l'ò ritenuto opportuno ho determinato anche le tm. di altre soluzioni miste, per avere un maggior numero di valori.

Spiegazione delle tavole riassuntive.

I risultati ottenuti sono raccolti nelle tabelle delle pagine seguenti.

Per i singoli sali nella linea « volumi » è indicato il numero di cc. di soluzione di ciascun sale a cui venivano aggiunti i cc. di acqua necessari per avere un volume totale di 10 cc. Nella linea « tm. » è indicata la temperatura di miscibilità, con 10 cc. di fenolo, delle soluzioni così ottenute; nella linea « i » l'innalzamento relativo della tm., ossia la differenza fra due valori consecutivi di questa. Per le soluzioni miste nella linea « volumi » è dato il numero v di cc. di soluzione del sale a maggior tm. (indicato con S_2) che, unito a $10 - v$ cc. di soluzione dell'altro sale (S_1), si mescola con 10 cc. di fenolo alla temperatura indicata nella linea « to. » (tm. osservata). Nelle linee successive « tc. D », « tc. P » ecc. sono segnati i valori delle tm. calcolate coi metodi già ricordati. I valori della « tc. B » per $v = 8,5$,

segnati fra parentesi in alcune tavole, sono calcolati per estrapolazione, mancando una tm. Le linee « tc.-to. » danno gli scarti fra le tm. calcolate coi varii metodi e quelle osservate. I risultati sono stati rappresentati graficamente, riportando in ascisse la composizione (i numeri danno i cc. della soluzione del sale S_2) e nelle ordinate gli scarti. La fig. 2 dà gli scarti per le varie coppie, calcolati col metodo D; le figg. 3 e 4 quelli calcolati coi metodi P e B. Il numero delle curve si riferisce al numero d'ordine delle tabelle.

Credo opportuno accennare anche al modo col quale ho calcolato i valori riportati nelle tabelle. Prendiamo come esempio la prima.

Le tm. per i singoli sali sono, come si sa, determinate sperimentalmente. Le tm. indicate per $v=0$ si calcolano facendo la differenza fra le tm. relative a $v=10$ e $v=2,5$, dividendola per tre e sottraendo il quoziente dalla tm. corrispondente a $v=2,5$. Così per il solfato potassico si ha: $80^{\circ},3 - 72^{\circ},6 = 11^{\circ},7$; $11^{\circ},7 : 3 = 3^{\circ},9$; $72^{\circ},6 - 3^{\circ},9 = 68^{\circ},7$.

Il calcolo delle tm. col metodo D si fa facendo la differenza fra la tm. (soluzioni miste) per $v=10$ (10 cc. di S_2) e quella per $v=0$ (10 cc. di S_1), dividendola per quattro ed aggiungendo il quoziente prima al valore della tm. per $v=0$ (ottenendo così la tm. per $v=2,5$), poi alla somma ottenuta (si ha così la tm. per $v=5$) e così via. Il calcolo col metodo P si fa come segue: Sottraendo la tm. del sale S_1 per $v=2,5$ da quella di S_2 per $v=2,5$ ed aggiungendo la differenza alla tm. di S_1 per $v=10$ si ha la «tc. P.» per $v=2,5$. Analogamente per gli altri valori. Nell'esempio: $72^{\circ},6 - 69^{\circ},7 = 2^{\circ},9$; $75^{\circ},75 + 2^{\circ},9 = 78^{\circ},65$.

Col metodo A si procede in modo analogo. La differenza

fra le tm. per $v=2,5$ per i singoli sali, sottratta dalla tm. per $v=10$ del sale S_2 , dà la « tc. A » per $v=7,5$. Così $72^{\circ},6 - 69^{\circ},7 = 2^{\circ},9$; $84^{\circ},3 - 2^{\circ},9 = 81^{\circ},4$.

Il calcolo col metodo B, per es. per $v=2,5$, dovrebbe farsi, una volta trovata la tm. teorica per $v=0$, (media di quelle calcolate per i due sali) sottraendo tale tm. dalla tm. per $v=2,5$ di S_2 e da quella per $v=7,5$ di S_1 , sommando le due differenze ed aggiungendo la somma alla tm. calcolata per $v=0$. Evidentemente si ha lo stesso risultato sottraendo la tm. per $v=0$ dalla somma delle tm. relative a $v=2,5$ e $v=7,5$ dei sali S_2 ed S_1 rispettivamente. Per es.: $72^{\circ},6 + 74^{\circ},0 = 146^{\circ},6$; $146^{\circ},6 - 68^{\circ},2 = 78^{\circ},4$.

Il calcolo col metodo S è identico a questo, soltanto, invece della tm. calcolata per $v=0$, si considera quella osservata, ossia, nell'esempio scelto, si prende 66° , invece di $68^{\circ},2$.

TAVOLA I.

Soluzioni N/4 di H₂SO₄ e K₂SO₄

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
H ₂ SO ₄ (S ₁)					
tm.	66°,8	69°,7	72°	74°	75°,75
i	—	2°,9	2°,3	2°	1°,75
K ₂ SO ₄ (S ₂)					
tm.	66°,8	72°,6	76°,95	80°,55	84°,3
i	—	5°,8	4°,35	3°,6	3°,75

tm. calcolata per V=0; H₂SO₄: 67°68; K₂SO₄: 68°,7; media 68°,2

Soluzioni miste

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
to.	75°,75	76°,5	78°,1	81°,1	84°,3
tc. D		77°,88	80°,02	82°,16	
tc. P		78°,65	80°,7	82°,3	
tc. A		77°,75	79°,35	81°,4	
tc. S		79°,8	82°,15	83°,45	
tc. B		78°,4	80°,75	82°,05	
tc-to. D		1°,38	1°,92	1°,06	
tc-to. P		2°,15	2°,6	1°,2	
tc-to. A		1°,25	1°,25	0°,3	
tc-to. S		3°,3	4°,05	2°,35	
tc-to. B		1°,9	2°,65	0°,95	

TAVOLA II.

Soluzioni N/4 di H₂SO₄ e (NH₄)₂ SO₄

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
H ₂ SO ₄ (S ₁)					
tm.	66°,8	69°,7	72°	74°	75°,75
(NH ₄) ₂ SO ₄ (S ₂)					
tm.	66°,8	71°,65	75°,1	78°,15	81°,15
i		4°,85	3°,45	3°,05	3°

tm. calcolata per V=0; H₂SO₄: 67°,68; (NH₄)₂SO₄: 68°,48; media 68°,1

Soluzioni miste

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
to.	75°,75	75°,9	76°,7	78°,7	81°,15
tc. D		77°,1	78°,45	79°,8	
tc. P		77°,7	78°,85	79°,9	
tc. A		77°	78°,05	79°,2	
tc. S		78°,85	80°,3	81°,05	
tc. B		77°,55	79°	79°,75	
tc-to. D		1°,2	1°,75	1°,1	
tc-to. P		1°,8	2°,15	1°,2	
tc-to. A		1°,1	1°,35	0°,5	
tc-to. S		2°,95	3°,6	2°,35	
tc-to. B		1°,65	2°,3	1°,05	

TAVOLA III.

Soluzioni N/4 di K₂SO₄ e KCl

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
K ₂ SO ₄ (S ₂)					
tm.	66°,8	72°,6	76°,95	80°,65	84°,5
i	—	5°,8	4°,35	3°,70	3°,85
KCl (S ₁)					
tm	66°,8	70°,65	73°,65	76°,35	78°,85
i	—	3°,85	3°	2°,7	2°,50

tm. calcolata per V = 0; K₂SO₄: 68°,63; KCl : 67°,92, media 68°,3

Soluzioni miste

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
to.	78°,85	80°,4	82°	83°,35	84°,5
tc. D		80°,26	81°,67	83°,08	
tc. P		80°,9	82°,15	83°,15	
tc. A		80°,20	81°,20	82°,45	
tc. S		82°,15	83°,8	84°,5	
tc. B		80°,65	82°,3	83°	
tc-to. D		-0°,14	-0°,33	-0°,27	
tc-to. P		0°,5	0°,15	-0°,2	
tc-to. A		-0°,2	-0°,8	-0°,9	
tc-to. S		1°,75	1°,8	1°,15	
tc-to. B		0°,25	0°,3	-0°,35	

TAVOLA IV.

Soluzioni N/4 di K₂SO₄ e Ac. Tartarico

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
K ₂ SO ₄ (S ₂)					
tm.	66°,8	72°,6	76°,95	80°,55	84°,3
i	—	5°,8	4°,35	3°,6	3°,75
Acido Tartarico (S ₁)					
tm.	66°,8	67°,1	67°,4	67°,6	67°,8
i	—	0°,3	0°,3	0°,2	0°,2

tm. calcolata per $V = 0$; K₂SO₄: 68°,7; ac. tart. 66°,86, media 67°,8

Soluzioni miste

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
to.	67°,8	72°,7	77°,0	80°,65	84°,3
tc. D		71°,92	76°,05	80°,17	
tc. P		73°,3	77°,35	80°,75	
tc. B		72°,4	76°,55	79°,85	
tc-to. D		—0°,78	—0°,95	—0°,48	
tc-to. P		0°,6	0°,35	0°,1	
tc-to. B		—0°,3	—0°,45	—0°,8	

TAVOLA V.

Soluzioni N/4 di Mg SO₄ e Cd SO₄

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
Mg SO ₄ (S ₂)					
tm.	66°,25	74°	80°,3	86°,9	94°,2
i		7°,75	6°,3	6°,6	7°,3
Cd SO ₄ (S ₁)					
tm.	66°,25	72°,95	78°,5	84°,5	90°,7
i		6°,7	5°,55	6°,0	6°,2

tm. calcolata per V=0. MgSO₄ : 67°,27; Cd SO₄ 67°,03; media 67°,15

Soluzioni miste

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
to.	90°,7	91°,6	92°,6	93°,3	94°,2
tc.D		91°,57	92°,45	93°,32	
tc.P		91°,75	92°,5	93°,1	
tc.B		91°,35	91°,65	92°,70	
tc-to D		-0°,03	-0°,15	+0°,02	
tc-to P		0°,15	-0°,1	-0°,2	
tc-to B		-0°,25	-0°,95	-0°,60	

TAVOLA VI.

Soluzioni N/4 di $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e Na_2SO_4

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
Na_2SO_4 (S ₂)					
tm.	67°	73°,9	79°,1	84°	88°,6
i		6°,9	5°,2	4°,9	4°,6
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (S ₁)					
tm.	67°	71°,8	75°,4	78°,6	81°,7
i		4°,8	3°,6	3°,2	3°,1

tm. calcolata per V=O: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 68°,5; Na_2SO_4 : 69°, media 68°,75

Soluzioni miste

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
to.	81°,7	83°,5	85°,2	86°,9	88°,6
tc.D		83°,42	85°,15	86°,87	
tc.P		83°,8	85°,4	87°,1	
tc.B		83°,75	85°,75	87°,05	
tc-to D		-0°,08	-0°,05	-0°,03	
tc-to P		0°,3	0°,2	0°,2	
tc-to B		0°,25	0°,55	0°,15	

TAVOLA VII.

Soluzioni N/4 di Cd SO₄ e Na₂ SO₄

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
Cd SO ₄ (S ₂)					
tm.	66°,25	72°,95	78°,5	84°,5	90°,7
i		6°,7	6°,55	6°	6°,2
Na ₂ SO ₄ (S ₁)					
tm.	66°,25	73°,2	78°,25	82°,85	87°,45
i		6°,95	5°,05	4°,6	4°,6

tm. calcolata per V=0; Cd SO₄: 66°,7, Na₂ SO₄: 68°,45; media 67°6

Soluzioni miste

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
to.	87°,45	87°,3	87°,5	88°,25	90°,7
tc. D		88°,26	89°,07	89°,89	
tc. P		87°,2; 87°,7	87°,7	89°,1	
tc. B		88°,2	89°,15	90°,1	
tc-to. D		0°,96	1°,57	1°,64	
tc-to. P		-0°,1; 0°,4	0°,2	0°,85	
tc-to. B		0°,9	1°,65	1°,85	

TAVOLA VIII.

Soluzioni N/4 di CdSO₄ e K₂SO₄

Volumi	0	2,5	5	7,5	8,5	10
CdSO ₄ (S ₂)						
tm.	66°,3	73°,05	78°,6	84°,55	87°,1	91°
i		6°,75	5°,55	5°,95	—	6°,45
K ₂ SO ₄ (S ₁)						
tm.	66°,3	72°,2	76°,45	80°,2	81°,95	84°,05
i		5°,9	4°,25	3°,75	—	3°,85

tm. calcolata per V=0; CdSO₄: 67°,07, K₂SO₄: 68°,25; media 67°,65

Soluzioni miste

Volumi	0	2,5	5	7,5	8,5	10
to.	84°,05	84°,75	85°,9	87°,6	88°,9	91°
tc. D		85°,79	87°,52	89°,26	89°,95	
tc. P		84°,9	86°,2	88°,4	89°,2	
tc. B		85°,6	87°,4	89°,1	(89°,95)	
tc-to. D		1°,04	1°,62	1°,66	1°,05	
tc-to. P		0°,15	0°,3	0°,8	0°,3	
tc-to. B		0°,85	1°,5	1°,5	(1°,05)	

TAVOLA IX.

Soluzioni N/4 di Cd SO₄ e (NH₄)₂ SO₄

Volumi	0	2,5	5	7,5	8,5	10
Cd SO ₄ (S ₂)						
tm.	(vedi tav. VIII)					
(NH ₄) ₂ SO ₄ (S ₁)						
tm.	66°,3	71°,3	74°,8	77°,9	79°,1	80°,9
i		5°,0	3°,5	3°,1	—	3°

tm. calcolata per V=O, Cd SO₄: 67°,07, (NH₄)₂ SO₄: 68°,1; media: 67°,6

Soluzioni miste

Volumi	0	2,5	5	7,5	8,5	10
to	80°,9	82°,2	84°,15	86°,75	88°,15	91°
tc.D		83°,42	85°,95	88°,47	89°,48	
tc.P		82°,65	84°,7	87°,55	88°,9	
tc.B		83°,35	85°,8	88°,25	(89°,4)	
tc-to D		1°,22	1°,80	1°,72	1°,33	
tc-to P		0°,45	0°,55	0°,8	0°,75	
tc-to B		1°,15	1°,65	1°,5	(1°,25)	

TAVOLA X.

Soluzioni N/4 di Mg SO₄ e Na₂SO₄

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
Mg SO ₄ (S ₂)					
tm.	66°,25	74°	80°,3	86°,9	94°,2
i		7°,75	6°,3	6°,6	7°,3
Na ₂ SO ₄ (S ₁)					
tm.	66°,25	73°,2	78°,25	82°,85	87°,45
i		6°,95	5°,05	4°,6	4°,6

tm. calcolata per V=O; Mg SO₄ : 67°,3; Na₂ SO₄ : 68°,45; media : 67°,9

Soluzioni miste

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
to	87°,45	88°,15	89°,2	91°,2	94°,2
tc.D		89°,14	90°,82	92°,51	
tc.P		88°,25	89°,5	91°,5	
tc.B		88°,95	90°,65	92°,2	
tc-to D		0°,99	1°,62	1°,31	
tc-to P		0°,1	0°,3	0°,3	
tc-to B		0°,8	1°,45	1°	

TAVOLA XI.

Soluzioni N/4 di Mg SO₄ e K₂ SO₄

Volumi	0	2,5	5	7,5	8,5	10
Mg SO ₄ (S ₂)						
tm.	66°,45	74°,15	80°,45	87°,2	90°,4	95°
i		7°,7	6°,3	6°,75	—	7°,8
K ₂ SO ₄ (S ₁)						
tm.	66°,45	72°,3	76°,6	80°,35	81°,9	84°,15
i		5°,85	4°,3	3°,75	—	3°,8

tm. calcolata per V=0; Mg SO₄ : 67°,2; K₂ SO₄ : 68°,35; media : 67°,8

Soluzioni miste

Volumi	0	2,5	5	7,5	8,5	10
to	84°,15	85°,7	87°,75	90°,8	92°,4	95°
tc.D		86°,86	89°,57	92°,29	93°,37	
tc.P		86°	88°	91°	92°,65	
tc.B		86°,7	89°,25	91°,7	(93°,18)	
tc-to D		1°,16	1°,82	1°,49	0°,97	
tc-to P		0°,3	0°,25	0°,2	0°,25	
tc.to B		1°	1°,5	0°,9	(0°,78)	

TAVOLA XII.

Soluzioni N/4 di Mg SO₄ e (NH₄)₂ SO₄

Volumi	0	2,5	5	7,5	8,5	10
Mg SO ₄ (S ₂)						
tm.	(vedi tavola XI)					
(NH ₄) ₂ SO ₄ (S ₁)						
tm.	66°,45	71°,3	74°,8	77°,9	79°	80°,9
i		4°,85	3°,5	3°,1	—	3°

tm. calcolata per V=0; (NH₄)₂ SO₄ : 68°,1; media : 67°,65

Soluzioni miste

Volumi	0	2,5	5	7,5	8,5	10
to.	80°,90	83°,3	86°,1	89°,8	91°,7	95°
tc.D		84°,42	87°,95	91°,47	92°,88	
tc.P		83°,75	86°,55	90°,2	92°,3	
tc.D		84°,4	87°,6	90°,85	(92°,65)	
tc-to D		1°,12	1°,85	1°,67	1°,18	
tc-to P		0°,45	0°,45	0°,4	0°,6	
tc-to B		1°,1	1°,5	1°,05	(0°,95)	

TAVOLA XIII.

Soluzioni N/4 di Zn SO₄ e Na₂ SO₄

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
Zn SO ₄ (S ₂)					
tm.	66°,35	73°,45	79°,40	85°,5	92°,1
i		7°,1	5°,95	6°,1	6°,6
Na ₂ SO ₄ (S ₁)					
tm.	66°,35	73°,25	78°,3	83°	87°,7
i		6°,9	5°,05	4°,7	4°,7

tm. calcolata per V=O; ZnSO₄: 67°,23; Na₂SO₄: 68°,43; media: 67°,85

Soluzioni miste

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
to.	87°,7	87°,85	88°,35	89°,7	92°,1
tc. D		88°,8	89°,9	91°	
tc. P		87°,9	88°,8	90°,2	
tc. B		88°,6	89°,85	90°,95	
tc-to. D		0°,95	1°,55	1°,3	
tc-to. P		0°,05	0°,45	0°,5	
tc-to. B		0°,75	1°,5	1°,25	

TAVOLA XIV.

Soluzioni N/4 di Zn SO₄ e K₂ SO₄

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
Zn SO ₄ (S ₂)					
tm.	(vedi tavola XIII)				
K ₂ SO ₄ (S ₁)					
tm.	66°,35	72°,25	76°,55	80°,25	84°
i		5°,9	4°,3	3°,70	3°,75

tm. calcolata per V = 0; K₂SO₄ : 68°,33; media : 67°,8

Soluzioni miste

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
to.	84°	85°	86°,4	88°,5	92°,1
tc. D		86°,02	88°,05	90°,07	
tc. P		85°,2	86°,85	89°,25	
tc. B		85°,9	88°,15	89°,95	
tc-to. D		1°,02	1°,65	1°,57	
tc-to. P		0°,2	0°,45	0°,75	
tc-to. B		0°,9	1°,75	1°,45	

TAVOLA XV.

Soluzioni N/4 di Zn SO₄ e (NH₄)₂ SO₄

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
Zn SO ₄ (S ₂)					
tm.	(vedi tavola XIII)				
(NH ₄) ₂ SO ₄ (S ₁)					
tm.	66°,35	71°,25	74°,7	77°,8	80°,8
i		4°,9	3°,45	3°,1	3°

tm. calcolata per $V = 0$, (NH₄)₂ SO₄ : 68°,06; media : 67°,65

Soluzioni miste

Volumi	0	2,5	5	7,5	10
to.	80°,8	82°,5	84°,8	87°,70	92°,1
tc. D		83°,62	86°,45	89°,27	
tc. P		83°	85°,5	88°,5	
tc. B		83°,6	86°,45	89°,1	
tc-to. D		1°,12	1°,65	1°,57	
tc-to. P		0°,5	0°,7	0°,8	
tc-to. B		1°,1	1°,65	1°,4	

TAVOLA XVI.

Soluzioni N/8 di Zn SO₄ e K₂SO₄

Volumi	0	2,5	3,5	5	6,5	7,5	10
Zn SO ₄ (S ₂)							
tm.	66°,2	70°,1	71°,3	73°,25	75°	76°,3	79°,2
i	—	3°,9	—	3°,15	—	3°,05	2°,9
K ₂ SO ₄ (S ₁)							
tm.	66°,2	69°,4	70°,4	71°,9	73°,3	74°,1	76°,2
i	—	3°,2	—	2°,5	—	2°,2	2°,1

tm. calcolata per V = 0; Zn SO₄: 67°,07; K₂SO₄: 67°,14; media 67°,1.

Soluzioni miste

Volumi	0	2,5	3,5	5,0	6,5	7,5	10
to.	76°,2	76°,7	76°,9	77°,2	77°,7	78°,2	79°,2
tc. D		76°,95	77°,25	77°,7	78°,15	78°,45	
tc. P		76°,9	77°,1	77°,55	77°,9	78°,4	
tc. B		77°,1	77°,5	78°,08	78°,3	78°,6	
tc-to. D		0°,25	0°,35	0°,5	0°,45	0°,25	
tc-to. P		0°,2	0°,2	0°,35	0°,2	0°,2	
tc-to. B		0°,4	0°,6	0°,85	0°,6	0°,4	

TAVOLA XVII.

Soluzioni N/8 di Mg SO₄ e K₂ SO₄

Volumi	0	25	35	50	65	75	100
Mg SO ₄ (S ₂)							
tm.	66°,2	70°,35	71°,85	73°,85	75°,8	77°,1	80°,3
i	—	4°,15	—	3°,5	—	3°,25	3°,2
K ₂ SO ₄ (S ₁)							
tm.		(vedi tavola XVI)					

tm. calcolata per V=0; Mg SO₄ : 67°,03; media : 67°,1

Soluzioni miste

Volumi	0	25	35	50	65	75	100
to.	76°,2	76°,95	77°,35	77°,8	78°,4	79°	80°,3
tc.D		77°,22	77°,63	78°,25	78°,86	79°,27	
tc.P		77°,15	77°,65	78°,15	78°,7	79°,2	
tc.B		77°,35	78°,05	78°,65	79°,1	79°,4	
tc-to. D		0°,27	0°,28	0°,45	0°,46	0°,27	
tc-to. P		0°,2	0°,3	0°,35	0°,3	0°,2	
tc-to. B		0°,4	0°,7	0°,85	0°,7	0°,4	

TAVOLA XVIII.

Soluzioni N/4 di Na₂SO₄ e (NH₄)₂SO₄

Volumi	0	5	10	15	20
Na ₂ SO ₄ (S ₂)					
tm.	46°	50°,7	54°,1	57°,9	60°,6
i		4°,7	3°,4	3°,8	2°,7
(NH ₄) ₂ SO ₄ (S ₁)					
tm.	46°	49°,2	52°,1	54°,7	56°,6
i		3°,2	2°,9	2°,6	1°,9

tm. calcolata per V=O; Na₂SO₄: 47°,4; (NH₄)₂SO₄: 46°,74 media: 47°,1

Soluzioni miste

Volumi	0	5	10	15	20
to.	56°,6	58°,1	59°,1	59°,6	60°,6
tc. D		57°,6	58°,6	59°,6	
tc. P		58°,1	58°,6	59°,8	
tc. B		58°,3	59°,1	60°,0	
tc-to. D		-0°,5	-0°,5	0°	
tc-to. P		0°	-0°,5	+0°,2	
tc-to. B		+0°,2	0	+0°,4	

TAVOLA XIX.

Soluzioni N/4 di Zn SO₄ e Na₂ SO₄

Volumi	0	5	10	15	20
Na ₂ SO ₄ (S ₂)					
tm.	(vedi tavola XVIII)				
Zn SO ₄ (S ₁)					
tm.	46°	50°	53°,1	56°	58°,5
i		4°	3°,1	2°,9	2°,5

tm. calcolata per $V=0$; Zn SO₄: 47°,17; media : 47°,3

Soluzioni miste

Volumi	0	5	10	15	20
to.	58°,5	59°,1	59°,7	60°,1	60°,6
tc. D		59°,02	59°,55	60°,07	
tc. P		59°,2	59°,5	60°,4	
tc. B		59°,4	59°,9	60°,6	
tc to. D		-0°,08	-0°,15	-0°,03	
tc-to. P		0°,1	-0°,2	+0°,3	
tc-to. B		0°,3	0°,2	0°,5	

Esame dei risultati ottenuti.

Per i singoli sali, anche quando sono state usate soluzioni fenoliche a tm. diversa, l'andamento delle curve che danno la tm. in funzione della concentrazione è analogo, pur essendo diversi i valori assoluti. Di solito gli innalzamenti relativi (linee « i » delle tabelle) vanno diminuendo col crescere della concentrazione, mentre, se l'andamento fosse lineare, dovrebbero restare costanti. Anche per concentrazioni 0,062 mol. l'andamento della tm. non è esattamente lineare. Si noti, come già è stato accennato, che la deviazione più brusca nelle curve, che possono essere disegnate in base ai valori numerici, è prodotta dalle prime aggiunte del sale. La notevole regolarità dei risultati mostra che non ci sono errori grossolani.

Esaminiamo ora i risultati ottenuti per le varie coppie di sali.

Come ho detto le prime quattro esperienze dovevano servire per vedere se, col metodo chimico-fisico usato, si possono avere indicazioni attendibili sull'effettuarsi di modificazioni chimiche in soluzione. Se si osservano le curve degli scarti, nel caso di soluzioni contenenti H_2SO_4 e K_2SO_4 , si vede che esse presentano, salvo quella indicata con A, un massimo notevole per $v = 5$, ossia per soluzioni contenenti ac. solforico e solfato potassico in quantità equimolecolari, di composizione corrispondente alla formula del solfato acido. Il concludere in base a questo che avvenga realmente una reazione, con formazione di bisolfato, è, dice

anche il DUBRISAY, che à studiato il caso analogo: Na_2SO_4 - H_2SO_4 , soltanto un'ipotesi; ipotesi però molto verosimile, perchè gli scarti superano notevolmente gli errori sperimentali.

Anche per la seconda esperienza, con H_2SO_4 ed $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, si ha un andamento analogo, che porta a ritenere probabile la formazione di solfato acido di ammonio. Il DUBRISAY, avendo avuto scarti piccoli, qualcuno anche negativo, ritiene invece che per la coppia ac. solforico - solfato ammonico non si formi in soluzione il solfato acido d'ammonio, in armonia col fatto che « non è conosciuto ». L'affermazione del DUBRISAY non è però esatta, in quanto che il bisolfato di ammonio è noto da molto tempo⁽⁸⁾. Ne è stato fra l'altro determinato il peso specifico, la conducibilità molecolare delle soluzioni acquose⁽⁹⁾ e la loro viscosità⁽¹⁰⁾.

Le curve P, B, D relative alla terza esperienza, (miscuglio K_2SO_4 - KCl) non mostrano un massimo come nelle esperienze precedenti. La P ha un massimo per $v = 2,5$, il quale però rientra nei limiti degli errori sperimentali, la B è irregolare, la D presenta un minimo, piccolo però, per $v = 5$. Dall'andamento di queste tre curve si conclude che non si hanno reazioni in soluzione, come è naturale che sia.

Le curve S, dato il modo con cui sono calcolate, àno sempre lo stesso andamento delle B. La curva A nella prima e terza esperienza ha un andamento troppo anormale, perciò nelle esperienze successive sono considerati soltanto gli

⁽⁸⁾ Cfr. ad es: Abegg. Handb. anorg. Ch. vol. 3, p. III, pag. 297.

⁽⁹⁾ LANDOLT ecc. Tabelle.

⁽¹⁰⁾ GRUNERT. Zeit. an. u. allg. Chemie, 52, 385.

scarti calcolati secondo i metodi D, P e B. Le curve A ed S non sono state disegnate neppure per queste prime esperienze, ma è facile il farlo in base ai dati delle tabelle.

La quarta esperienza (miscuglio K_2SO_4 - acido tartarico) è interessante per un'altra ragione. L'innalzamento della tm. prodotto dall'acido tartarico è tanto piccolo che le temperature calcolate secondo D sono inferiori a quelle osservate per il solfato potassico. Le tm. delle soluzioni miste sono poi di poco superiori a quelle corrispondenti della soluzione di solfato potassico. È questo un caso in cui non c'è da dare nessun valore agli scarti osservati. L'andamento così caratteristico trova la sua spiegazione nel fatto che l'acido tartarico è notevolmente solubile anche nel fenolo. L'influenza della solubilità di uno dei componenti nel fenolo è in questo caso manifesta, ma nulla ci permette di escludere che essa si faccia risentire, in modo meno appariscente, anche in altri casi e che ad essa siano in parte o addirittura esclusivamente dovute le anomalie che si riscontrano nelle curve degli scarti. È questa una obiezione non trascurabile alla attendibilità delle conclusioni a cui si giunge colle esperienze sulla temperatura di miscibilità. A parte questo, dalle prime esperienze sembra lecito trarre la conclusione che, quando avvengono reazioni in soluzione, esse vengono rivelate dagli scarti fra le tm. calcolate e quelle osservate.

Per quanto riguarda le altre esperienze, troppo lungo sarebbe esaminare i risultati particolareggiatamente. Per le coppie $MgSO_4$ - $CdSO_4$ ed Na_2SO_4 - $(NH_4)_2SO_4$, (tavole V e VI) si vede che non avviene nessuna modificazione in soluzione. Per le coppie: solfato di cadmio - solfati alcalini sembra potersi ritenere che si formino dei sali doppi più ricchi in $CdSO_4$ che in solfato alcalino, del tipo:

2 $\text{CdSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ oppure: 3 $\text{CdSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$. È noto del resto, per es. il sale: 3 $\text{CdSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Per la coppia dei solfati di cadmio e di sodio ho dato nella tavola VII due valori per la « *tc P* ». Il primo: 87°2, è ottenuto sottraendo la differenza delle due ordinate per $v = 2,5$ dalla *tm*. per $v = 10$ di Na_2SO_4 . Questa inversione nel calcolo è giustificata dal fatto che, per $v = 2,5$, la *tm*. della soluzione di solfato di cadmio è inferiore a quella del solfato sodico, mentre in seguito diventa superiore.

Per le coppie: solfato di magnesio - solfati alcalini le curve degli scarti calcolati coi metodi B e D fanno ritenere che si formino dei sali doppî più ricchi in solfato di magnesio che in solfato alcalino, mentre le curve P non presentano massimi. Generalmente col metodo P si hanno degli scarti minori che non cogli altri due, ma questo non ne infirma la validità, perchè tali scarti nelle esperienze I e II sono maggiori di quelli del metodo D. A causa dell'elevata *tm* che presentano le soluzioni di MgSO_4 gli errori sperimentali sono più grandi in queste che non nelle altre esperienze.

Per le coppie solfato di zinco - solfati alcalini pare lecito concludere che i tre metodi portano allo stesso risultato e cioè formazione di sali doppî diversi, con tendenza ad una maggior ricchezza in solfato di zinco che non in solfato alcalino. Per la coppia solfato di zinco - solfato potassico il DUBRISAY aveva invece trovato un massimo notevole per $v = 5$, con soluzioni più diluite di quelle da me usate⁽¹¹⁾. Per mettermi in condizioni analoghe ho fatto due

(11) DUBRISAY: Com. Ren. 170, 1582, (1920).

esperienze (tav. XVI e XVII) con soluzioni N/8, ossia circa 0,0625 mol. In queste esperienze, in cui la *tm.* è bassa, l'intorbidamento e la chiarificazione sono molto bene apprezzabili, sicchè la differenza fra una determinazione e l'altra non supera di solito 0°,05. Ogni esperienza è stata ripetuta due volte e più se i due valori differivano di più di 0°,1, così gli errori sperimentali sono minimi, inoltre sono stati determinati cinque valori della *tm.* Per la coppia solfato di zinco - solfato potassico, gli scarti hanno valori simmetrici e le curve presentano un massimo per $\nu = 5$. Però se la « *tc* » è affetta da un'incertezza di $\pm 0°,1$ e la « *to* » è anch'essa determinata con 0°,05 in più o in meno, complessivamente si possono aumentare o diminuire gli scarti almeno di 0°,15 senza che questo sia troppo arbitrario. In questo modo le differenze fra qualche scarto potrebbero diminuire o sparire, non tutte, però, come è evidente. Può darsi cioè che le curve degli scarti possano avere un'altra forma, ad ogni modo i valori scelti sono i più probabili.

Sembra dunque che in soluzione N/8 si abbia la formazione di un solfato doppio di zinco e potassio, molto probabilmente costituito da quantità equimolecolari dei due solfati. Però i risultati della XVII esperienza (coppia $\text{MgSO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$) per quanto presentino notevole analogia coi risultati ottenuti con soluzioni N/4, fanno ritenere, non avendosi praticamente un massimo nelle curve P e D, ma soltanto nella B, che non si possa attribuire molto valore agli scarti osservati con soluzioni così diluite.

Si potrebbe essere tentati di ritenere che si abbiano scarti maggiori o minori a seconda della differenza fra le *tm.* dei singoli sali, e precisamente che si abbiano scarti notevoli quando tale differenza è grande e scarti piccoli

quando la differenza è piccola, ma questo non è confermato dall'esperienza. Infatti per le coppie: solfato sodico - solfato di zinco, solfato sodico - solfato di cadmio e solfato di cadmio - solfato di magnesio le differenze fra le t_m sono piccole, ma, mentre gli scarti sono notevoli per le prime due, sono minimi per la terza. Viceversa per la coppia solfato sodico - solfato ammonico si ha una differenza notevole fra le t_m dei due sali mentre gli scarti sono piccoli.

Obiezione fondamentale sarebbe il riuscire a provare che il metodo chimico-fisico usato conduce a ritenere che si formi un sale doppio anche quando non è noto, o ad una temperatura alla quale esso non esiste allo stato solido. Ora i solfati doppi corrispondenti alle coppie studiate sono tutti noti ed hanno per la massima parte un campo di esistenza notevolmente esteso, almeno da 25° a 100° ⁽¹²⁾, non tenendo conto, naturalmente, delle trasformazioni di un sale doppio in un altro, che credo non influiscano in modo notevole sul presentarsi o no degli scarti. Unica eccezione è il solfato sodico-ammonico, che si scompone a $59^\circ,3$ ⁽¹³⁾.

Per questo sale, appunto, veniva esclusa l'esistenza in soluzione alla temperatura delle esperienze. Sarebbe assai interessante il riuscire a rivelarne l'esistenza quando si operi a temperature inferiori a 59° , ma non mi è stato possibile. Per operare a tali temperature non si può partire da soluzioni di fenolo con una quantità di acqua diversa dal 25% , mescolandole con volumi uguali di soluzione sa-

⁽¹²⁾ KOPPEL, *Zeit. phys. Chem.*, 52, 385, (1905); *International Critical Tables*.

⁽¹³⁾ *International Critical Tables*: IV, 333.

lina, bisogna invece uscire dalla zona critica, non usando più volumi uguali, ma differenti, di soluzione fenolica e di soluzioni saline. Le esperienze delle tav. XVIII e XIX sono state fatte appunto aggiungendo a 3 cc. di soluzione fenolica al 75^o/_o, 20 cc. di soluzioni acquose, la tm. coll'acqua pura essendo in tal caso 46°. Le soluzioni miste contenevano rispettivamente 5 cc., 10 cc., 15 cc. del sale S₂ e 15, 10, 5 cc. del sale S₁. In queste condizioni, però, non si ha più una chiarificazione od un intorbidamento netti e gli errori sperimentali sono notevoli. Le curve degli scarti presentano un andamento irregolare per entrambe le coppie studiate, e credo che i risultati ottenuti non siano confrontabili con quelli che si hanno usando volumi uguali di fenolo e di soluzione salina.

Infine, per quanto riguarda l'andamento delle curve dei sali semplici, è da notarsi che, mentre nella zona critica le tm. delle soluzioni di solfato di zinco sono superiori alle tm. delle soluzioni di ugual concentrazione di solfato sodico, nelle condizioni di queste esperienze sono inferiori.

RIASSUNTO E CONCLUSIONI.

Riassumendo nel presente lavoro :

1) È stato preso in esame un metodo, proposto dal DUBRISAY, per studiare i sali doppî in soluzione, metodo che è basato sull'andamento delle temperature di miscibilità, col fenolo, di soluzioni contenenti due sali in proporzioni variabili. Tale metodo rivelerebbe la formazione di sali doppî in soluzione in base agli scarti fra le temperature di miscibilità osservate e quelle calcolate colla regola del miscuglio.

2) È stata ripresa la proposta, contenuta in lavori ancora inediti del Prof. PORLEZZA e di suoi laureandi, di tener conto, per il calcolo degli scarti, anche della temperatura di miscibilità delle soluzioni contenenti uno solo dei due sali. Ne sono stati dedotti tre modi diversi per il calcolo delle temperature di miscibilità e sono stati discussi questi metodi e quelli proposti dal DUBRISAY e dal Prof. PORLEZZA.

3) Sono state eseguite determinazioni di temperature di miscibilità tanto per soluzioni di sali semplici, di varia concentrazione, quanto per soluzioni miste, contenenti due sali. Inoltre sono state fatte esperienze anche fuori della zona della concentrazione critica.

4) Essendosi dimostrati, in base alle esperienze fatte, non adatti allo scopo due dei metodi proposti per il calcolo degli scarti, sono stati discussi i risultati ottenuti applicando soltanto gli altri tre ai dati sperimentali.

Si è concluso, pur non potendo dirsi definitivamente risolta la questione studiata, che:

a) il metodo chimico-fisico usato dà indubbiamente nette indicazioni nel caso di vere reazioni che avvengono in soluzione, quale la formazione di bisolfati, calcolando gli scarti con uno qualunque dei tre metodi.

b) Per quanto riguarda la formazione di sali doppi i tre metodi non permettono di trarre conclusioni concordanti. Pare lecito, però, dedurre che, in soluzioni 0,125 mol., si formino dei solfati doppi di zinco e metalli alcalini, di cadmio e metalli alcalini, di magnesio e metalli alcalini. Lo scarto massimo non si è di solito quando i due sali sono in proporzione equimolecolare ma quando predomina il solfato del metallo bivalente.

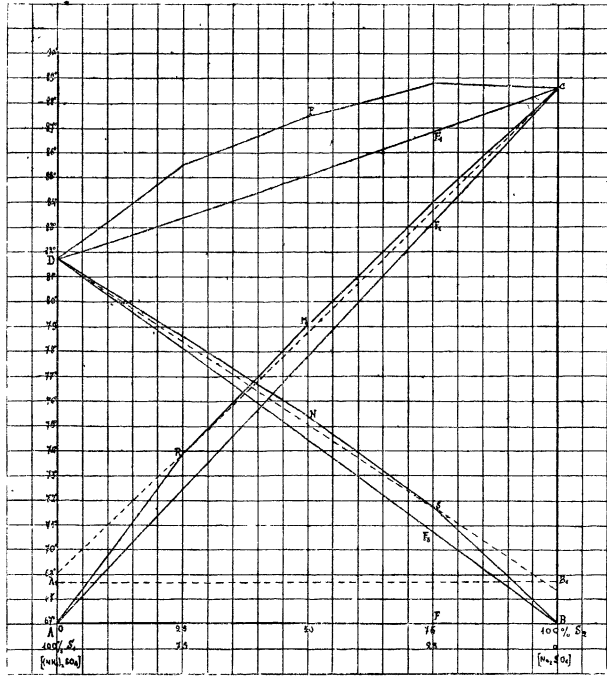
In soluzione 0,062 mol. il metodo non sembra dare risultati attendibili.

c) Fuori della zona della concentrazione critica il metodo non è più applicabile con successo, non avendosi chiarificazione netta e quindi potendosi avere errori sperimentali notevoli.

RIASSUNTO. — In questo lavoro vengono eseguite esperienze concernenti la miscibilità del fenolo con soluzioni di diversi sali in relazione specialmente alle possibili deduzioni nei riguardi della formazione di sali doppi in soluzione.

Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della R. Università di Pisa.

Pisa, R. Scuola Normale Superiore, 1930.



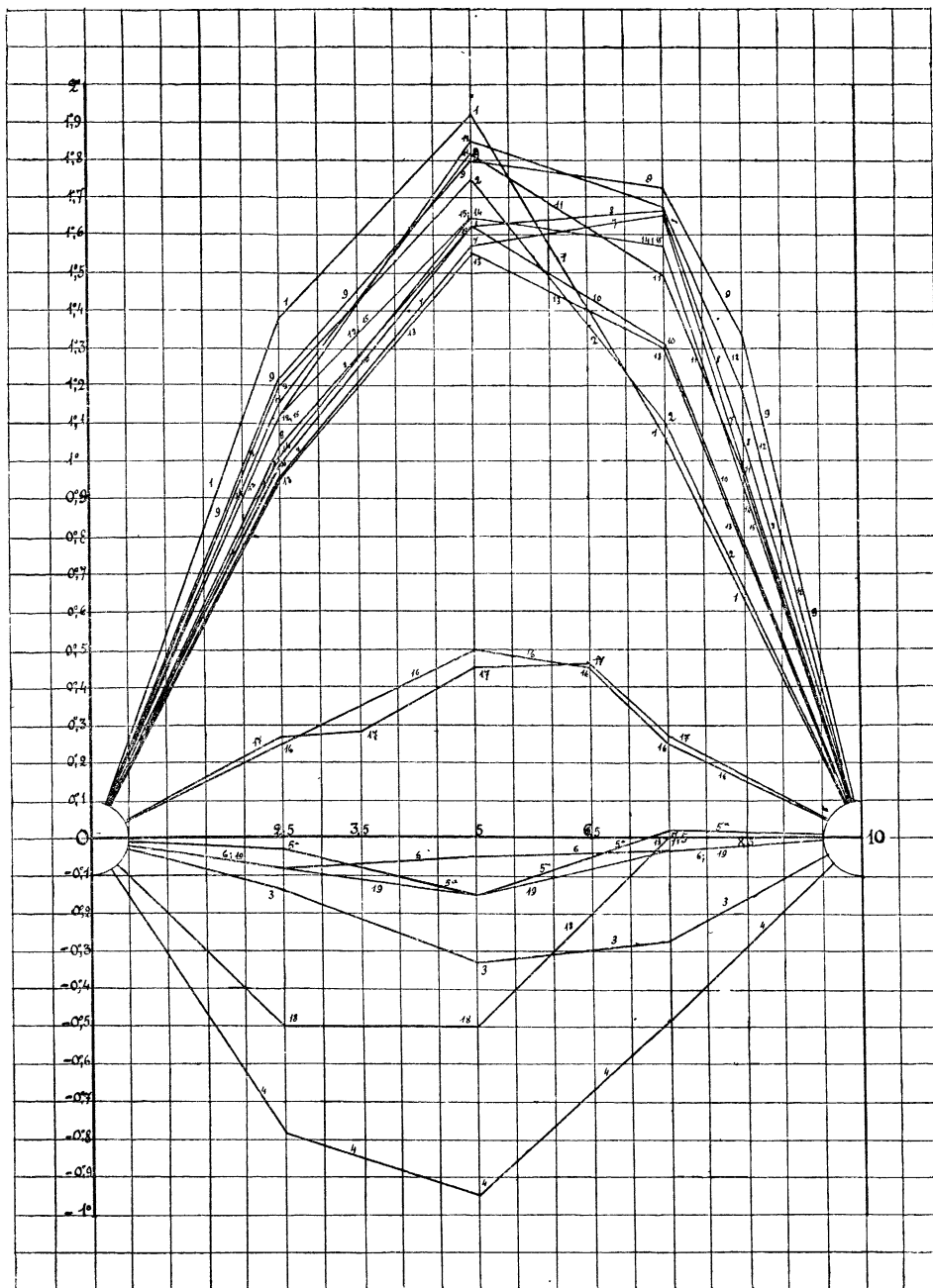


Fig. 2

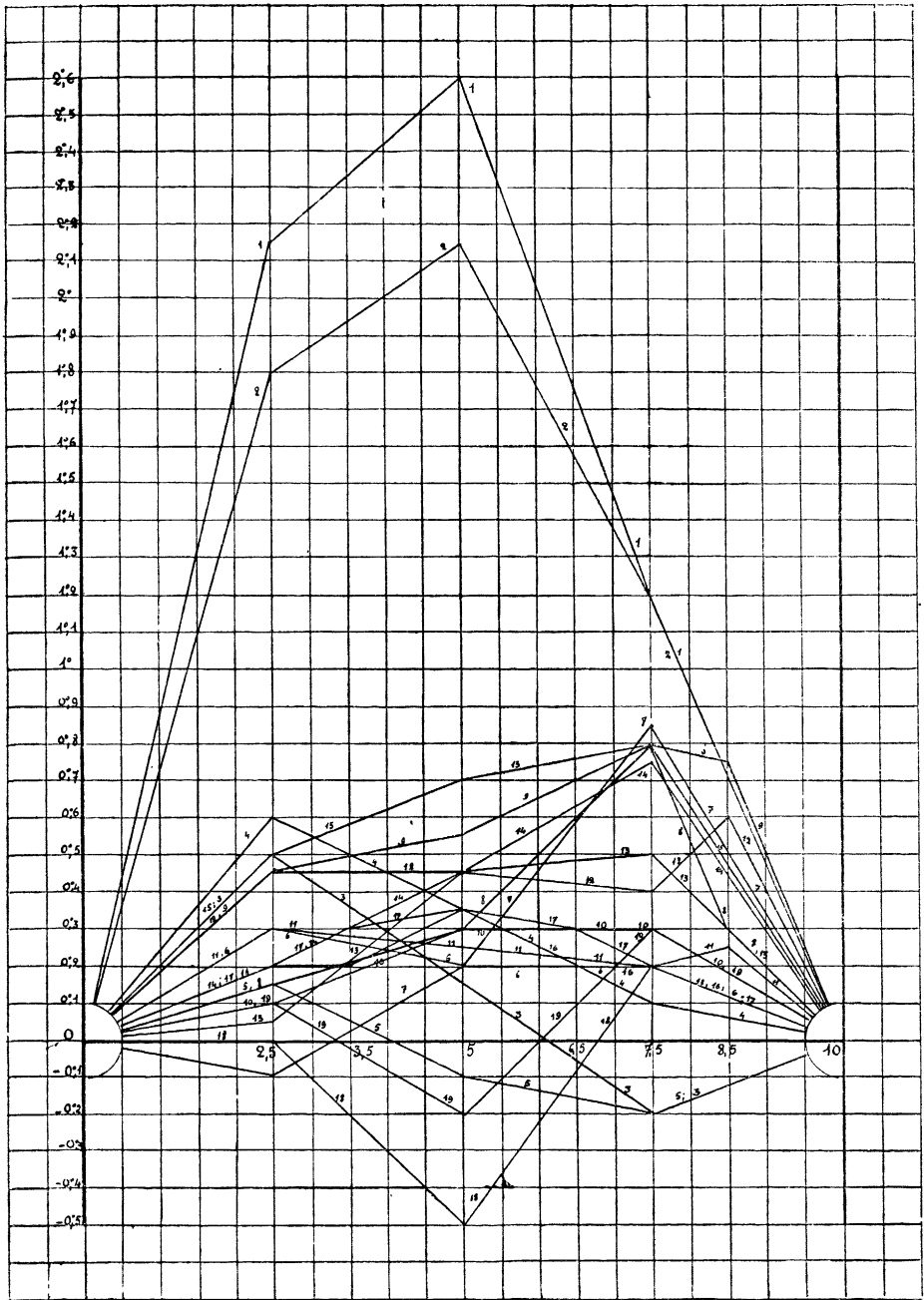


Fig. 3

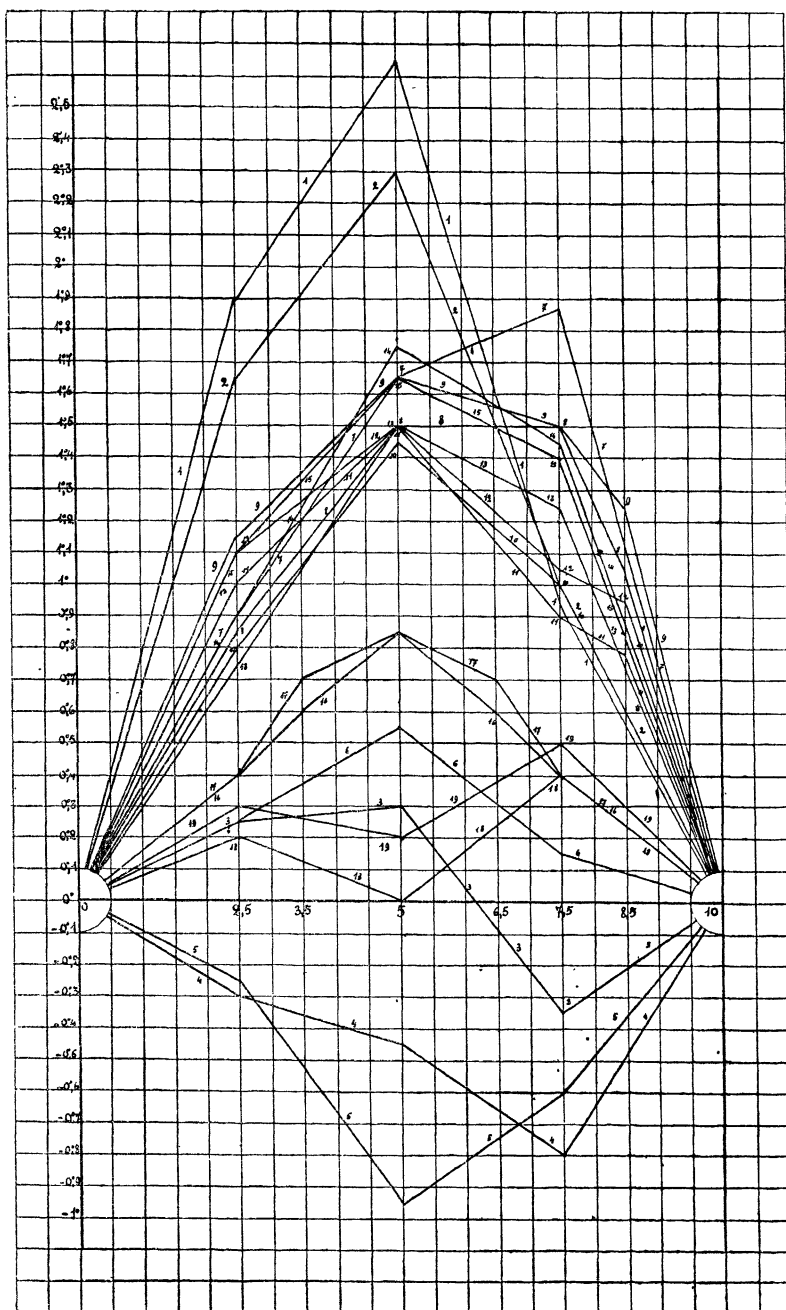


Fig. 4

UNIVERSITA' TORIN
BIBLIOTECA
UNIVERSITARIA