

12. Cesco TOFFOLI e Vera EVDOKIMOFF. — Taratura dell'apparecchio di Beckmann nella crioscopia con soluzioni acquose.

Riassunto. Per eliminare gli errori sistematici di cui possono essere affette le determinazioni crioscopiche eseguite con il comune apparecchio di Beckmann, si è trovato pratico fare il confronto fra le letture empiriche ottenute con le soluzioni in esame e quelle fornite dallo stesso apparecchio, nelle stesse condizioni, con soluzioni di cloruro di potassio, per le quali la letteratura fornisce gli abbassamenti crioscopici con grande precisione.

Résumé. — Dans le but d'éliminer les erreurs systématiques qui peuvent se vérifier dans les déterminations cryoscopiques effectuées avec l'appareil ordinaire de Beckmann, on a trouvé avantageux en pratique de faire la comparaison entre les lectures empiriques obtenues avec les solutions examinées et celles fournies par le même appareil, dans les mêmes conditions, avec des solutions de chlorure de potassium, pour lesquelles la littérature indique les abaissements avec une grande précision.

Summary. — In order to avoid the systematical errors which are likely to occur in cryoscopic determinations carried out with the usual Beckmann apparatus, it has been found useful in practice to compare the empirical readings obtained from the solutions under investigation with those supplied by the same apparatus, under the same conditions, with solutions of potassium chloride, for which the literature gives us very precise data on cryoscopic depressions.

Zusammenfassung. — Um die systematischen Fehler zu beseitigen mit welchen die mit dem üblichen Apparat von Beckmann ausgeführten kryoskopischen Bestimmungen behaftet sind, ist als zweckdienlich befunden worden, einen Vergleich zwischen den empirischen Ablesungen, welche mit den zu prüfenden Lösungen gemacht wurden und jenen, welche mit demselben Apparat unter gleichen Verhältnissen mit Kaliumchloridlösungen erhalten wurden, zu machen, da für letztere die Gefrierpunktserniedrigungen mit grösster Genauigkeit angegeben sind.

In numerosi laboratori le ricerche crioscopiche si eseguono ancora con l'apparecchio di Beckmann: di solito il termometro dà direttamente il centesimo di grado mentre il millesimo viene stimato con l'aiuto di una lente d'ingrandimento. Ma l'approssimazione della determinazione non è quella della lettura: essa dipende da altre circostanze fra le quali la differenza fra la temperatura del bagno e quella di congelamento della soluzione, la velocità di raffreddamento di questa e l'entità della so-
prafusione.

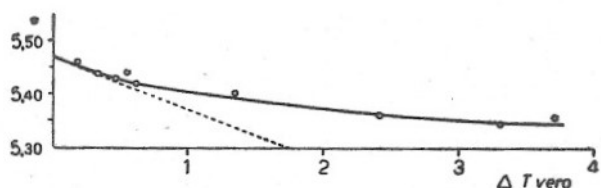


FIG. 1.

Per ridurre gli errori s'introducono correzioni nei risultati ed accorgimenti di tecnica nel procedimento sperimentale ⁽¹⁾. Attualmente determinazioni crioscopiche di precisione si eseguono mediante pinze termoelettriche con una tecnica volta ad eliminare o a ridurre al minimo ogni errore.

Per una ricerca che abbiamo in corso sulla struttura del gruppo anilino-formaldeide-bisolfito $\text{Ar-NH-CH}_2\text{-SO}_3\text{-Na}$ ⁽²⁾ interessava sapere se

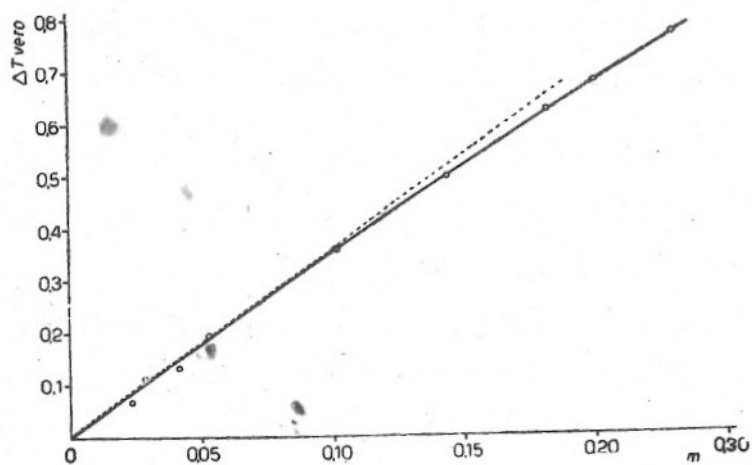


FIG. 3.

a forti diluizioni si poteva rilevare una seconda dissociazione oltre quella che si stabilisce fra l'ione solfonico e quello sodico. Abbiamo subito rilevato che l'approssimazione fornita dall'apparecchio di Beckmann a nostra disposizione era insufficiente allo scopo che si voleva raggiungere. Abbiamo

ottenuto invece i migliori risultati ricorrendo alla taratura empirica dell'apparecchio.

⁽¹⁾ JELLINEK, Lehrbuch der Physikalische Chemie, 2^a ed., Stuttgart 1928, II parte, pag. 797 e segg.; OSTWALD-LUTHER, Misure chimico-fisiche, prima trad. italiana, 1930, Hoepli, Milano, pag. 285 e segg.

⁽²⁾ Fa parte di una serie di ricerche sulle combinazioni molecolari da combinazioni azometiniche, questi Rendiconti, 2, 677 (1939).

Oltre alle letture con le soluzioni in esame, abbiamo eseguito una serie di letture empiriche con soluzioni di cloruro di potassio, operando sempre con lo stesso apparecchio e nelle stesse condizioni. Confrontando le letture fornite dalle soluzioni di cloruro di potassio con le rispettive molarità, e queste con gli abbassamenti crioscopici quali vengono forniti dalle migliori esperienze che abbiamo trovato in letteratura, abbiamo costruito un diagramma (fig. 2) che dà l'abbassamento crioscopico vero in funzione della lettura empirica.

Le più recenti determinazioni eseguite a scopo teorico con la migliore precisione sono quelle di L. Cavallaro ⁽³⁾, che vengono date con quattro decimali fino a $1^{\circ},5$ e con tre decimali fino a 5° , ed alle quali si può attribuire un errore medio della misura individuale, forse del 5 per mille. Il diagramma $\Delta T/m$, però, che si può ricostruire con tali determinazioni è affetto da errori inferiori: forse del 2 per mille, esclusi eventuali errori sistematici.

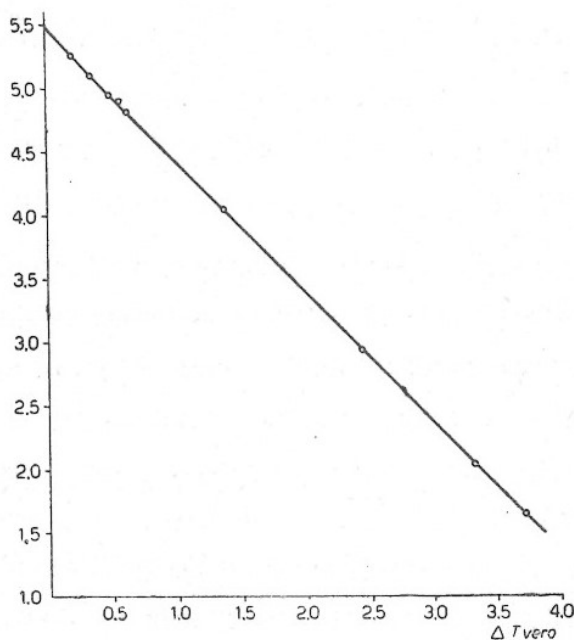


FIG. 2.

L'analisi, che per brevità omettiamo, dei risultati ottenuti, fa ritenere che la costruzione del nostro diagramma (fig. 2) che dà gli abbassamenti veri in funzione delle letture empiriche, non introduca errori superiori a $0^{\circ},005$; e che quando, da una serie di letture empiriche eseguite su soluzioni a concentrazione crescente della sostanza in esame, si costruisce la curva che dà gli abbassamenti crioscopici in funzione della concentrazione m , tale curva risulti priva degli errori sistematici a meno di $0^{\circ},005-0^{\circ},010$.

I risultati che diamo nella parte sperimentale mostrano che l'apparecchio e le modalità da noi usati forniscono alla lettura diretta abbassamenti via via più grandi di quelli veri mano a mano che gli abbassamenti crescono, con l'aumentare, cioè, della concentrazione: mentre alle prime letture, cioè a concentrazioni basse, bisogna attribuire al punto di congela-

⁽³⁾ Atti dell'Acc. d'Italia, Memorie, 11, 697 (1940).

mento del solvente puro la lettura empirica di $5^{\circ},470$, verso i 3° di abbassamento bisogna attribuire al punto di congelamento del solvente la lettura di $5^{\circ},350$: tra l'una e l'altra vi è lo scarto notevole di $0^{\circ},120$.

La fig. 1 (linea tratteggiata) mostra che per basse concentrazioni ($\Delta T < 0^{\circ},5$) l'errore che si commetterebbe, senza introdurre alcuna correzione, raggiunge il 10%. Si tratta naturalmente di un errore sistematico indipendente dagli scarti delle misure individuali.

Il metodo presenta il vantaggio di essere esclusivamente sperimentale e di potersi estendere anche a soluzioni relativamente concentrate (fino a $\Delta T = 5^{\circ}$): si distingue, pertanto, da quelli basati sulla taratura dell'apparecchio eseguita con soluzioni di sostanze organiche non dissociate per le quali s'introduce l'ipotesi che gli abbassamenti siano quelli previsti dalla teoria classica delle soluzioni diluite (⁴).

PARTE SPERIMENTALE

Si è usata la solita apparecchiatura di Beckmann costituita da: un termometro di Beckmann di complessivi 53 cm e che pesa 85 g: i 6 gradi della scala si estendono per 23 cm: dà direttamente il centesimo di grado; un crioscopio che, vuoto, pesa 35 g, contenente 20 g di solvente acqua, immerso in un becker contenente 70 g di alcole e questo in un vaso con 600 g ca di miscela frigorifera di ghiaccio e sale. L'agitatore è costituito da un filo di platino di 13 g lungo 46 cm dei quali 21 avvolti a spirale. La temperatura del bagno d'alcole è di circa 3° più basso di quella di congelamento della soluzione. Le soprafusioni sono comprese fra $1^{\circ},0$ e $1^{\circ},5$.

Le letture l con cloruro di potassio hanno dato i risultati riuniti nella tabella, dove sono pure segnati, per ogni concentrazione, i relativi ΔT veri ottenuti per interpolazione dai valori forniti da Cavallaro. In base a tali valori si è costruito: a) il diagramma della fig. 1 che dà, per ogni ΔT vero, la lettura l_0 che si dovrebbe attribuire al solvente puro, affinché la differenza fra le due letture empiriche (col solvente e con la so-

(⁴) OSTWALD-LUTHER, op. cit., pag. 286.

luzione) abbia a dare il ΔT vero: $l_0 = l + \Delta T_{\text{vero}}$; b) il diagramma della fig. 2 che permette di risalire dalla lettura empirica l al ΔT vero.

	KCl molarità m	Lettura empirica l	ΔT vero	l_0
1	0,0566	5,257	0,1974	5,454
2	0,0991	5,102	0,3401	5,442
3	0,1415	4,952	0,4785	5,430
4	0,1620	4,901	0,5492	5,450
5	0,1798	4,812	0,6074	5,419
6	0,4110	4,040	1,3598	5,400
7	0,7418	2,936	2,4255	5,362
8	1,016	2,034	3,3112	5,345
9	1,142	1,642	3,7129	5,355

Fra le varie crioscopie eseguite utilizzando detto diagramma (figura 2) ne abbiamo scelta una fra quelle meno riuscite: risulta costituita da due serie di letture: le 1, 2, 4, 5 e le 3, 6, 7, 8, 9, 10, fatte in giorni diversi (fig. 3). La correzione degli errori sistematici, fatta nel modo indicato, ha permesso di ottenere un risultato buono non ostante che qualche lettura sia affetta da un rilevante scarto individuale. Difatti la tangente al primo tratto della curva (per ΔT tendente a 0) corrisponde ad un valore di $\Delta T/m = 3,60$ mentre il risultato teorico per una completa dissociazione in due ioni è di $\Delta T/m = 2K = 2 \times 1,853 = 3,706$. Si è potuto concludere che a forti diluizioni la sostanza si dissocia esattamente in due ioni e non presenta tracce di un'ulteriore dissociazione.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica. Maggio 1947.