

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCC.
1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

ovvero

$$k^2 = 0,0000239 \frac{cm}{sec}$$

La concordanza tra i valori calcolati (2^a colonna) e i valori trovati (3^a e 5^a colonna) è come si vede buonissima e quindi si può concludere:

- 1° che nella diffusione degli elettroliti nei colloidi è verificata l'equazione differenziale (2);

- 2° che il metodo sovra esposto può servire a determinare con precisione il coefficiente di diffusione di un elettrolito.

Chimica fisica. — *Sulle relazioni fra le proprietà dei vari corpi come solventi crioscopici e le loro costanti di cristallizzazione* (1). Nota I di G. BRUNI (2) e M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Allo scopo di studiare le relazioni che esistono fra l'attitudine dei corpi a servire come solventi crioscopici e la loro velocità di cristallizzazione, abbiamo eseguito una serie di esperienze che esponiamo in questa prima Nota riservandoci di svolgere in una successiva le opportune considerazioni e conclusioni.

La velocità di cristallizzazione era già stata oggetto di osservazioni da parte di Gernez (3), di Moore (4) e di Tumlriz (5), però le nostre conoscenze in questo campo sono dovute quasi esclusivamente ai numerosi ed originali lavori eseguiti pochi anni or sono da G. Tammann e dai suoi scolari (6).

Quando si raffreddi un liquido al disotto del suo punto di congelamento in un tubetto di piccolo diametro ed a pareti sottili, immerso in un bagno tenuto a temperatura costante e si provochi artificialmente la cristallizzazione in un punto, si osserva che questa si propaga nel tubo con una velocità che in condizioni uguali è costante e caratteristica per ogni data so-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna

(2) Debbo dichiarare che la collaborazione del dott. Padoa nelle ricerche esposte in questa pubblicazione ed in altre che seguiranno non si è limitata alla esecuzione materiale, ma si è estesa altresì alla loro condotta ed alla trattazione teorica dell'argomento.
G. BRUNI.

(3) Compt. rend. 95, 1278 (1882).

(4) Zeitschr. physik. Chemie, XII, 545 (1893).

(5) Wien. Sitz. Ber. 103, II a, 268 (1894).

(6) Zeitschr. physik. Chemie, XXIII, 326; XXIV, 152 (1897); XXV, 441; XXVI, 307; XXVII, 585 (1898); XXVIII 96; XXIX, 51, 66 (1899).

stanza. Questa *velocità di cristallizzazione* (che Tammann esprime col numero di millimetri percorsi in un minuto primo ed indica con K. G.) varia col sopraraffreddamento e cioè cresce dapprima con esso per tendere ad un massimo, raggiunto il quale resta costante per un certo intervallo di temperatura e dopo il quale in generale diminuisce per tendere allo zero. Come osserva Tammann questa proprietà è una di quelle che presentano le maggiori differenze da sostanza a sostanza: infatti dal fosforo che percorre 60 metri al minuto si passa a certi corpi organici la cui velocità di cristallizzazione si misura a frazioni di millimetro. Facciamo qui notare che la presenza di sostanze sciolte nel liquido di fusione ne diminuisce a parità di condizioni la velocità di cristallizzazione, e precisamente in modo che quantità equimolecolari provocano uguali diminuzioni come ebbe ad osservare Pickardt in un lavoro eseguito sotto la direzione di Ostwald (*).

Oltre alla velocità di cristallizzazione, ogni corpo possiede un'altra costante caratteristica, affatto indipendente dalla prima e cioè il *numero dei germi* o centri spontanei di cristallizzazione che per un dato sopraraffreddamento si producono in una certa massa di sostanza fusa. Anche su questo numero che Tammann indica con K. Z. egli eseguì numerose misure. Come si disse questa costante è affatto indipendente dalla K. G., talchè vi sono corpi velocissimi e con piccolissimo K. Z. e viceversa.

Il metodo seguito in queste determinazioni è sostanzialmente lo stesso indicato da Tammann (**); si riempivano cioè dei tubetti di vetro del diametro interno di mm. 45 circa e dello spessore di 0,5 mm. graduati in centimetri. Il tempo impiegato dalla superficie di separazione delle due fasi a percorrere una certa lunghezza veniva misurato mediante un cronometro. Per renderci conto della tecnica del metodo e per vedere come le nostre misure concordassero con quelle di Tammann, sperimentammo dapprima su una delle sostanze da lui studiate e cioè sull'apiolo; come si vede dalle cifre riportate, le nostre misure concordano colle sue entro i limiti inevitabili in questo genere di esperienze degli errori d'osservazione:

Apiolo p. fus. 30°0 (forma stabile).

Temper. del bagno	Sopraraffreddamento	K. G. (mm. in 1')	Osservazioni
24,5	5,7	2,4	nessun germe
13,9	16,1	6,7	"
7,4	22,6	7,7	"
0,0	30,0	6,8	"

(*) Zeitschr. f. physik. Chemie, XLII, 17.

(**) Ibidem, XXIV, 152.

Ecco ora i numeri trovati da Tammann (1):

20,0	10,0	5,4	—
15,0	15,0	6,7	—
10,0	20,0	7,1	—
5,0	25,0	7,1	—
0,0	30,0	7,1	—

Ed ora riportiamo i dati relativi alle altre sostanze per le quali ci siamo più che altro preoccupati di riconoscere le costanti di cristallizzazione a temperature poco inferiori al punto di congelamento, e questo per ragioni che verranno esposte in seguito.

Per quelle sostanze per le quali venne raccolto un numero sufficiente di misure attendibili, esprimiamo graficamente i risultati facendo uso di diagrammi in cui si portano sull'asse delle ascisse i sopraraffreddamenti o le temperature, e su quello delle ordinate le velocità.

1. α -Naftilammina p. fus. 50° (fig. 1).

Temper. del bagno	Sopraraffreddamento	K. G. (mm. in 1')	Osservazioni
39°	11°	14,0	nessun germe
30	20	41,5	"
20	30	61,3	"
14	36	62,7	"
10	40	—	troppi germi

2. Benzilidenanilina p. fus. 56° (fig. 1).

45°	11°	3,5	nessun germe
35	21	26,0	"
25	31	34,1	"
17,6	38,4	38,7	alcuni germi
10	46	—	troppi germi

3. Anetolo p. fus. 20° (fig. 1).

11°	9°	6,0	nessun germe
6,2	13,8	45,0	"
4	16	90,9	"
0,0	20	180,0	pochi germi
— 2	22	180 circa	numerosi germi

4. Isoapiolo p. fus. 56°.

48°	8°	1,3 circa	molti germi
-----	----	-----------	-------------

(1) Ibidem, XXIX, 70.

5. Dibenzile p. fus. 53°.

46° ₂	6° ₈	116	circa	qualche germe
35	18	—	—	troppi germi

6. Trifenilmetano p. fus. 92° (fig. 1).

Questo corpo è dimorfo monotropo ⁽¹⁾ e la forma stabile mostra il punto di fusione sopra indicato; ad essa si riferiscono le misure seguenti:

85°	7°	15,0	nessun germe
81	11	17,6	"
70	22	20,0	"
61,6	30,4	20,0	parecchi germi
50,6	41,4	16,2	molti germi
10	82	assai piccola	troppi germi
— 7	99	0,0	—

Abbiamo verificato che queste velocità non variano per replicate fusioni del corpo.

Raffreddando rapidamente il liquido a — 7° i germi della modificazione stabile formati durante il raffreddamento non si propagano affatto; la velocità di cristallizzazione è quindi, come fu indicato nella tabella, diventata nulla. Raffreddando ulteriormente il corpo si presenta come una massa vetrosa, amorfa, sempre più dura. Lasciando invece innalzare la temperatura fino a — 4° si formano germi di una modificazione labile i quali a contatto con quelli stabili preesistenti si trasformano lentamente, ciò che succede assai più rapidamente a 0°.

7. Acido stearico p. fus. 64°.

K. G. è piccolissima, non misurabile a causa dell'enorme numero di germi; K. Z. è grandissimo a tutte le temperature ed anche 3 o 4 gradi al disotto del punto di fusione.

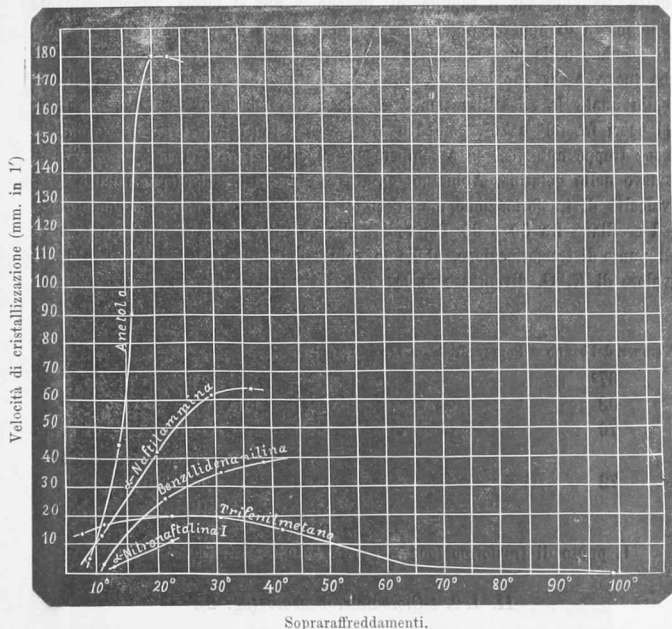
8. α -Nitronaftalina p. fus. 58°₅ (fig. 1).

Temper. del bagno	Sopraraffreddamento	K. G. (mm. in 1')	Osservazioni
46°	12° ₅	3,2	nessun germe
36	22,5	11,2	"

Raffreddando il corpo fuso a temperature inferiori si formano numerosi germi di una forma labile dotata di grande velocità, la quale fonde a

(1) Zeitschr. f. Kryst. V, 478; IX, 546.

circa 52° e si trasforma assai rapidamente nella stabile soprattutto a bassa temperatura; così a -15° si ottiene la forma stabile dotata di grandissima K. G. e che immediatamente si trasforma nella stabile. Questo corpo è quindi



Sopraraffreddamenti.

Fig. 1.

dimorfo monotropo ciò che non era stato finora osservato. Della forma labile abbiamo potuto eseguire una determinazione approssimativa:

31° 21° 103 circa

9. Bromocanfora p. fus. 76°

62,5 13,5 981,8 nessun germe

A temperature inferiori si hanno troppi germi. K. G. non sembra aumentare notevolmente.

10. Clorocanfora p. fus. 92°-93°; fusione istantanea a 100°.

Il comportamento di questo corpo è assai singolare e finora, crediamo, unico. Raffreddando il liquido di fusione a 86° si forma istantaneamente una massa di apparenza gelatinosa; a più bassa temperatura (p. e. a 50°) si formano nella massa amorfa molti germi cristallini e la trasformazione ha luogo assai rapidamente. Si può seguire abbastanza bene la velocità colla quale la cristallizzazione procede attraverso la massa amorfa, quando si operi fra 60° e 70°, poichè a più bassa temperatura i germi formantisi sono troppo numerosi ed a temperatura superiore i cristalli si trasformano di nuovo nella gelatina. Abbiamo tentato di eseguire a 63° alcune misure della velocità di trasformazione, ma i dati ottenuti per K. G. non sono concordanti ed oscillano fra 60 e 90. Per vedere almeno approssimativamente quale fosse il punto di trasformazione, abbiamo voluto determinare a che temperatura il valore di K. G. diventasse nullo; ecco i risultati ottenuti:

Temper. del bagno	Sopraraffreddamento	K. G. (mm. in 1')	Osservazioni
67°	—	8,3	nessun germe
68	—	appena percettibile	"
70	—	nulla	La superficie di separazione è stazionaria.
72	—	—	I cristalli si trasf. lentissimam. in gelatina.

Il punto di trasformazione si scosta quindi assai poco da 70°.

11. 1. 2. 4-Clorodinitrobenzolo (fig. 2).

Questo corpo è dimorfo (1); le due forme fondono rispettivamente a 50° e a 43°. Raffreddando in condizioni differenti è abbastanza facile ottenere l'una o l'altra delle due modificazioni ed anche il misurare per entrambe la velocità di cristallizzazione.

Modificazione I. p. fus. 50°.

35°	15°	1,75	qualche germe
18	32	3,7	parecchi germi
12	38	3,3 circa	molti germi
7	43	2,0	" "

(1) Zeitschr. f. Kryst. I, 590.

Modificazione II. p. fus. 43°.

32,5°	10,5°	1,12	nessun germe
24,2	18,8	10,8	"
19,2	23,8	28,0	qualche germe
18	25	32,0	"
13,6	29,4	40,7	"
— 2	45	60	"

In questo caso sembra che si tratti di enantiotropia poichè sotto 0° si formano molti germi della modificazione I e pochi della modificazione II, ma questi ultimi si propagano rapidamente a spese degli altri. A questa temperatura sembra quindi che la forma II sia diventata stabile.

12. 1. 3. 4-Clorodinitrobenzolo.

Di questo corpo erano già note tre forme cristalline: I p. fus. 38°;8; II p. fus. 37°,1; III p. fus. 36°,3 (1); di esse noi non ebbimo ad osservare che la prima che è naturalmente la più stabile; inoltre ne trovammo una quarta con punto di fusione 28°.

Modificazione I, p. fus. 38°,8.

Temper. del bagno	Sopraraffreddamento	K. G. (mm. in 1')	Osservazioni.
22,5°	16,3°	0,066	nessun germe
12	26,8	0,49	qualche germe

Raffreddando a 0° si formano molti germi della

Modificazione IV, p. fus. 28°.

0°	28°	3,0	molti germi
12	16	1,3	nessun germe

Da quanto espone Laubenheimer anche le modificazioni II e III da noi non osservate debbono cristallizzare con estrema lentezza.

13. m.Bromonitrobenzolo p. fus. 54°.

42,6°	11,4°	8,1	nessun germe
37	17	un po' maggiore	"

A 37° si osserva la formazione di numerosi germi di una nuova modificazione dotata di grande velocità di cristallizzazione e così pure a temperature più basse.

22°	—	675 circa	molti germi
-----	---	-----------	-------------

(1) Laubenheimer Berichte IX, 760; Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. III, 384.

Sembra che questa nuova modificazione fonda circa alla stessa temperatura dell'altra; non abbiamo però potuto escludere che la fusione non sia preceduta da una trasformazione in quest'ultima.

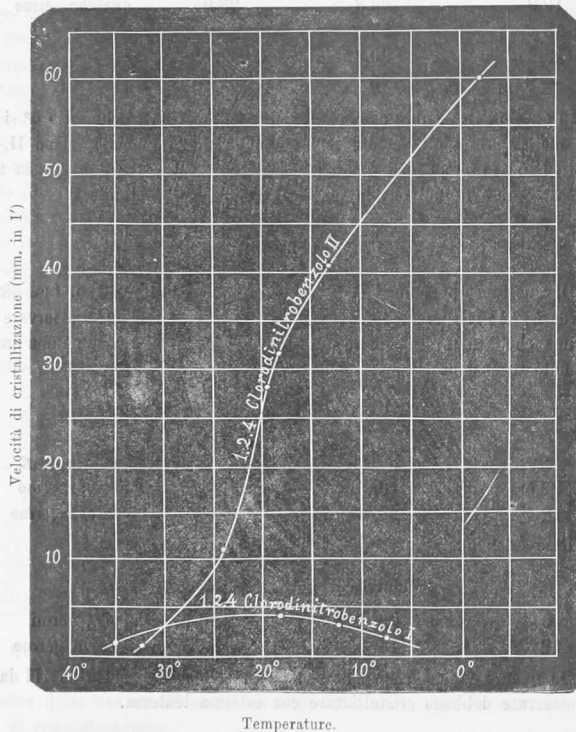


Fig. 2.

14. m. Cloronitrobenzolo.

Anche il comportamento di questa sostanza è dei più interessanti. Essa è dimorfa monotropa (1) e le due modificazioni fondono rispettivamente a 44° ed a 23°.

(1) Zeitschr. f. Kryst. I, 127.

La velocità è quindi di nuovo aumentata.

Si vede che il valore di K. G. non resta costante nemmeno da una serie di esperienze all'altra; su esso avranno probabilmente influenza altre cause difficilmente determinabili.

Chimica. — *Composti di argento e di mercurio di alcune ossime e trasformazione delle ossime stereoisomere* ⁽¹⁾. Nota di L. FRANCESCONI ed E. PIAZZA, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Le ossime, come è noto, hanno la proprietà di comportarsi come basi e come acidi; cioè hanno l'idrogeno ossimico sostituibile dai metalli alcalini e pesanti, e possono anche dare sali con gli acidi. Trattando la maggior parte delle ossime in soluzione eterea con alcoolato sodico si ottengono le sodio-ossime; trattandole invece in soluzione eterea con acido cloridrico gassoso se ne ottengono i cloridrati.

Noi abbiamo ottenuto da alcune ossime, composti con nitrato d'argento e con nitrato mercurioso, della costituzione dei quali crediamo doverci occupare avendo osservato alcuni fatti interessanti. È opportuno però, prima di fare delle considerazioni sulla loro formola di struttura, che si espongano i risultati sperimentali.

Azione del nitrato d'argento sulla soluzione nitrica della canforossima.

Se si scioglie la canforossima in acido nitrico diluito al 10% circa e al liquido liberato dalle piccole quantità di ossima indisciolta si aggiunge una soluzione concentrata di nitrato d'argento, si ottiene un precipitato voluminoso, bianco, costituito da aghetti finissimi e che raccolto e bruciato su lamina di platino deflagra repentinamente e lascia residuo d'argento. Il punto di fusione di questa sostanza lavata semplicemente sul filtro con acido nitrico diluito, va da 145° a 150°. Fonde dapprima, e pochi gradi al di sopra si decompone annerendo. Si può però ottenere questa sostanza ben cristallizzata facendo una soluzione più diluita di canforossima nell'acido nitrico e ad essa aggiungendo nitrato d'argento; allora dopo qualche tempo di riposo si separano dei bei cristalli lucenti, molto ben definiti e più grandi di quelli che si hanno operando con soluzioni più concentrate, nelle quali il precipitato si ha quasi istantaneamente.

Oppure il prodotto ottenuto si può cristallizzare dal benzolo, che è il suo miglior solvente, e dal quale si separa per lento svaporamento in cri-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma. (1)