

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

terminale o col sub massimo, essa si continua nella fase del lavoro costante. Nel lavoro volontario diminuire il carico, equivale diminuire lo stimolo nervoso.

Gli eccitamenti acustici da me usati, erano per il riflesso del padiglione ultra massimali, perciò si può ammettere che per le due cause suddette gli stimoli venissero resi sub-massimali e che perciò il riflesso del padiglione potesse continuarsi senza stancarsi nella fase costante.

Riconosciuta una parte costante per la forza delle contrazioni nel riflesso del padiglione, devesi però notare come si vede nel tracciato 3, che in ultimo dopo essersi ripetute le contrazioni 2 o 3 mila volte, apparisce una diminuzione nella loro forza. Probabilmente è questa una fatica centrale dei riflessi.

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

Tutti coloro che hanno avuto occasione di eseguire misure crioscopiche, impiegando corpi di varia natura quali solventi, hanno notato come differente sia l'attitudine che le diverse sostanze mostrano a tale impiego, e come esse si comportino diversamente nel congelamento e specialmente nei fenomeni di sopraffusione.

Nelle determinazioni usuali di peso molecolare si impiegano naturalmente come solventi soltanto quelle sostanze che a tale scopo meglio si prestano, cioè che non occorre spesso nella loro esecuzione di fare le osservazioni suaccennate; le quali si presentano invece evidenti, numerose e svariate a coloro che per l'indole generale delle loro ricerche impiegano i corpi di natura la più differente come solventi crioscopici. Tali furono ad esempio le ricerche dei primi crioscopisti, i quali, allo scopo di verificare la validità e l'applicabilità generale delle leggi di Raoult e van't Hoff, sperimentarono sopra un notevole numero di solventi svariati (Paternò e Nasini, Beckmann, Eykman, Auwers).

Però le ricerche, nelle quali su più larga scala si ebbe occasione di osservare il comportamento di un grandissimo numero dei più disparati solventi, furono senza dubbio quelle che da oltre un decennio si vanno compiendo in questo Laboratorio per opera specialmente di F. Garelli e di uno di noi sulle

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

relazioni fra la costituzione chimica dei corpi e la loro attitudine a formare soluzioni solide. Infatti, su poco più di 100 sostanze di cui fu finora studiato il comportamento come solventi crioscopici, ne furono in queste ricerche impiegate oltre 80 di cui circa 60 per la prima volta.

Il differente comportamento dei vari solventi crioscopici oscilla fra due casi limiti: anzitutto quello dei corpi aventi (per servirci per ora di un'espressione un po' vaga) grande tendenza a cristallizzare, i quali quando vengono raffreddati si congelano o senza soprafusione, o con soprafusioni debolissime; inoltre, anche quando la temperatura del bagno esterno è di poco inferiore al punto di fusione, l'introduzione di un germe fa cessare immediatamente la soprafusione, mentre il termometro ritorna prontamente al punto di congelamento esatto. Sono questi i corpi più adatti a servire in pratica per le determinazioni crioscopiche come il benzolo, la naftalina ed in genere gli idrocarburi aromatici.

Vi sono sostanze colle quali si possono ottenere bensì soprafusioni abbastanza notevoli ed anche di parecchi gradi (acido acetico, acqua ecc.), ma che nondimeno forniscono letture assai precise pel fatto che l'introduzione di una particella cristallina provoca anche qui un congelamento rapido, ed un ritorno assai pronto del termometro alla temperatura di fusione. In tutti i corpi di questa categoria la presenza di germi cristallini non permette che si verifichi alcuna soprafusione.

L'altro caso limite è dato dai corpi nei quali i fenomeni di soprafusione si manifestano in misura assai più considerevole: in essi non solamente questa soprafusione può in assenza di germi raggiungere valori fortissimi (fino a decine di gradi), ma la stessa introduzione dei germi nel liquido fuso e sopraraffreddato non ne provoca l'immediata cristallizzazione e quindi non impedisce l'ulteriore discesa del termometro. Inoltre, una volta cominciata la cristallizzazione, il ritorno della temperatura al punto di congelamento è assai lento ed irregolare, talchè non è raro il caso che per veder risalire il termometro al punto di congelamento si debba attendere qualche decina di minuti. Con uno di tali corpi (l'anetolo) ebbero già a sperimentare parecchi anni sono Paternò e Nasini⁽¹⁾, i quali espressero anzi con singolare precisione la differenza di comportamento che noi abbiamo ora tratteggiata. Finalmente noteremo che per questi corpi l'agitazione meccanica non giova, come per quelli dell'altra categoria, a rendere più rapida la cristallizzazione e più pronto il risalire del termometro, ma allorquando essa sia troppo frequente, riesce addirittura dannosa come ebbero già fra altri ad osservare Garelli e Montanari⁽²⁾ a proposito dell'acetofenone.

Ed ora passiamo ad esaminare le cause alle quali si possono attribuire

(1) Gazz. Chim. Ital. 1889, 208.

(2) Ibidem., 1894, II, 245.

questi diversi comportamenti. Vari autori, ultimo fra i quali il Wyruboff⁽¹⁾, allo scopo di spiegare il fenomeno della sopraffusione, emisero l'ipotesi che soltanto quelle sostanze che possono esistere in diverse modificazioni polimorfe siano in grado di dare delle soprafusioni, poichè queste sarebbero dovute all'esistenza di differenti sorta di molecole nel liquido. Questa affermazione in tale forma così generica apparisce già a prima vista poco verosimile.

Ma poichè le classiche ricerche di W. Ostwald⁽²⁾ hanno insegnato a distinguere nei fenomeni di sopraffusione gli stati di *equilibrio metastabile* da quelli di *equilibrio instabile*, poteva apparire assai plausibile l'ipotesi che, mentre tutte le sostanze potessero dare la sopraffusione instabile, lo stato metastabile fosse proprio delle sole sostanze polimorfe. In tal modo sarebbe spiegabile la distinzione fra solventi, già da noi descritta.

Noi abbiamo cercato di fare un raffronto fra le sostanze notoriamente polimorfe ed il loro comportamento crioscopico. (Come fonte principale pel polimorfismo, ci ha servito l'ottima ed estesa monografia di Arzruni: *Physikalische Chemie der Krystalle*).

Fra le sostanze studiate come solventi crioscopici solo sette erano state fin qui riscontrate sicuramente polimorfe: ora di queste, quattro appartengono bensì alla seconda categoria (m.cloronitrobenzolo⁽³⁾, benzofenone⁽⁴⁾, acido cinnamico⁽⁵⁾, e mentolo⁽⁶⁾), ma le altre tre sono indubbiamente da ascrivere alla prima categoria (trifenilmetano⁽⁷⁾, m.dinitrobenzolo⁽⁸⁾, e resorcina⁽⁹⁾). Dunque anche con tale ipotesi non si possono spiegare le cose in modo soddisfacente.

Attrassero invece la nostra attenzione i lavori di Tammann e dei suoi scolari sulla *velocità di cristallizzazione* e sul *numero dei germi* delle sostanze fuse, e noi ci siamo proposti di esaminare quali relazioni intercedano fra queste *costanti di cristallizzazione* ed i fatti di cui abbiamo parlato.

Da un primo esame dei risultati qualitativi o quantitativi delle esperienze di Tammann, risultò già evidente il nesso stretto che passa fra le costanti di cristallizzazione di un corpo ed i fenomeni di sopraffusione. Quando cioè un corpo possiede una grande K. G. anche poco al disotto del suo punto di fusione, è evidente che il suo liquido nel rapido congelarsi cederà in brevi istanti tutto il calore di fusione e la cessazione della sopraffusione sarà così

(1) Bull. Soc. chim. 1901, 105.

(2) Zeitschr. f. physik. Chemie. XXII, 289, 302.

(3) Ibidem. f. Kryst. I, 127.

(4) Ibidem. I, 125; XI, 80.

(5) Ibidem. I, 451; X, 329.

(6) Ibidem. physik. Chemie, XXVII, 597.

(7) Ibidem. f. Kryst. V, 472, 478; IX, 546.

(8) Pogg. Ann. 158, 241; Zeitschr. f. Kryst. VI, 55.

(9) Zeitschr. f. Kryst. I, 44; Groth, Physikal. Krystallographie, 2^a Aufl. 464.

pronta e netta. In quanto all'entità del sopraraffreddamento raggiungibile, questa dipenderà piuttosto dal formarsi o no di germi spontanei nella massa fusa e dal numero dei medesimi; tale numero poi qualora sia notevole anche poco sotto il punto di fusione avrà anch'esso manifestamente un'influenza sul ritorno della temperatura al punto stesso. Se al contrario la sostanza impiegata possiede una piccola *K. G.* sempre a temperature vicine al suo punto di fusione, la temperatura potrà notevolmente abbassarsi sotto il punto stesso anche quando il liquido si trovi in presenza di germi cristallini; inoltre il ritorno del termometro al punto di congelamento avverrà lentamente, perchè anche lentamente vien ceduto il calore di fusione al bulbo. Tali fenomeni saranno ancor più accentuati quando alla piccola *K. G.* si aggiunga anche un *K. Z.* piccolo o quasi nullo.

Una conferma di quanto andiamo esponendo si trova già, come abbiamo detto, nei dati di Tammann. Tuttavia, sia per accertare ancor meglio la cosa, sia per vedere quali altre cause, oltre quelle già dette, potessero eventualmente influire sui fenomeni di soprafusione più volte ricordati, abbiamo voluto eseguire altre esperienze specialmente su sostanze già adoperate come solventi crioscopici. I risultati di queste esperienze furono già esposti nella Nota I. (Questi Rendiconti, 1903 2° sem. 119).

Ci proponiamo di raccogliere e di esporre sotto forma di tabelle i risultati delle ricerche degli sperimentatori precedenti e nostre, sia nel campo crioscopico, sia in quello delle costanti di cristallizzazione, a fine di rendere più evidenti le relazioni che abbiamo detto esistere fra questi due ordini di fatti. In queste tabelle indichiamo per tutti i solventi adoperati da noi, o pei quali ci è stato possibile ottenere informazioni sicure⁽¹⁾, il punto di fusione, la costante molecolare di abbassamento (e quindi implicitamente anche il calore di fusione), ed inoltre l'attitudine di essi ad essere impiegata come solventi. Esprimiamo tale attitudine dividendo i diversi solventi in quattro categorie, partendo dalla prima nella quale poniamo quelli che si prestano sotto tutti i rapporti nel modo migliore e danno cioè le misure nette e più costanti, e giungendo alla quarta nella quale trovano posto quei solventi il cui impiego è impossibile, o può condurre solo a risultati malsicuri. Nelle ultime due colonne aggiungiamo di confronto i dati relativi al numero dei germi (*K. Z.*) ed alla velocità di cristallizzazione (*K. G.*), notando che pel primo abbiamo adottata la classificazione in quattro categorie già proposta ed adoperata da Tammann secondo l'ordine decrescente del numero dei germi che si formano per un dato sopraraffreddamento. Per la velocità di cristallizzazione diamo, dove è conosciuta, quella massima, ed inoltre quella a pochi gradi sotto il punto di fusione.

(1) Dobbiamo queste informazioni quasi esclusivamente al nostro amico prof. F. Gallucci che ringraziamo vivamente.

Quando un dato nelle ultime due colonne non è accompagnato da alcuna indicazione, esso proviene da osservazioni nostre; le osservazioni di Tamman sono indicate con T., quelle di Friedländer e Tamman con F. T., e quelle di Bogojawlenski con Bog.

SOLVENTI	Abbassam. molecolare del punto di fusione	Punto di fusione	Osservazioni	Attitudi- ne come solvente	K. Z.	K. G.
Acqua	18,5	0°	Dimorfo	II	—	—
Bromuro stannico	280	30	—	I	—	—
" d'arsenico	194	30	—	II	—	—
" d'antimonio	264	94	—	I	—	—
Ipoazotide	41	—10	—	I	—	grande
Acido formico	27,7	8,5	—	II	—	notevole
" acetico	39	17	—	I	—	grande
" butirrico	40 circa	—4	—	II	—	—
" palmítico	44	60	—	III	I	minima
" stearico	45	64	—	III	I	"
" crotonico	65	72	—	II	II (T.)	—
" elaidinico	39	47	—	III	—	assai piccola
Anidride succinica	63	118,6	—	II	—	—
Ossalato dimetilico	53	54	—	II	—	—
Succinato "	55,5	19,5	—	I	—	—
Tartrato "	—	49	—	IV	—	minima
Racemato "	—	82	—	IV	—	piccola
Ioduro di metilene	140 circa	4	—	IV	—	assai piccola
Bromoformio	144	8	—	I	—	grande
Bromuro d'etilene	118	8,5	—	I	—	"
Uretano	51,4	48,7	—	II	I (T.)	—
Benzolo	51	5,5	—	I	—	grande
p. Xilolo	43	14	—	I	—	"
Naftalina	70	80	—	I	—	assai grande
Fenantrene	120	96	—	I	II (T.)	" "
Antracene	116,5	213	—	I	II (T.)	" " "
Difenile	80	70	—	I	II (T.)	" "
Dibenzile	72	52	—	I	II	116,5 a 46°A
Stilbene	83,8	124	—	I	III (T.)	assai grande

SOLVENTI	Abbassam. molecolare del punto di fusione	Punto di fusione	Osservazioni	Attitudi- ne come solvente	K. Z.	K. G.
Difenilmetano	67	26°	—	I	—	grande
Trifenilmetano	124,5	92	Dimorfo (i dati si riferi- scono alla forma stabile)	III	IV (T.)	17,6 a 81°; max. 20.0
p.p. Dimetilidibenzile	—	82	—	I	—	grande
p. Bromotoluolo	82	27	—	I	II (T.)	—
p. Iodotoluolo	100	35	—	II	—	—
p. Biclorobenzolo	74,8	53	—	I	—	grande
p. Clorobromobenzolo	98	67	—	I	—	"
p. Bibromobenzolo	124	89	—	I	I (T.)	"
s. Triclorobenzolo	87	63,5	—	I	—	assai grande
α. Bromonaftalina	—	5	—	IV	—	assai piccola
β. Cloronaftalina	97	54	—	I	—	assai grande
β. Bromonaftalina	123	59	—	I	—	"
β. Iodonaftalina	150	54	—	II	—	grande
Nitrobenzolo	70	5	—	II	—	—
m. Dinitrobenzolo	98	90	Dimorfo (i dati si riferi- scono alla forma stabile)	II	II (T.)	a 80°, 1090 (Bog.)
m. Cloronitrobenzolo	—	{ stab. 44 lab. 23	Dimorfo mo- notropo	IV	{ stab. IV lab. I	circa 150 (variabile) assai piccola
m. Bromonitrobenzolo	—	{ stab. 54 lab. ?	Dimorfo	IV	{ stab. IV lab. III	8,1 a 42°,6 675 ca. a 22°
o. Bromonitrobenzolo	—	42	—	IV	III (T.)	1,3 ca. a 30°
1.2.4. Clorodinitrobenzolo	—	{ stab. 50 lab. 43	Dimorfo	IV	{ stab. III lab. IV	max. 3,7 a 18° 32,0 a 18°
1.3.4. Clorodinitrobenzolo	—	{ stab. 38°,8 lab. I 37,7 " II 36,3 " III 28	Tetramorfo	IV	IV	0,066 a 22°,5; 0,49 a 12°
α. Nitronaftalina	{ stab. 91 lab. —	61 52	Dimorfo mo- notropo	{ stab. III lab. —	II IV I	3,0 a 0°; 1,33 a 12° 3,2 a 46°; 11,2 a 36° 103 ca. a 31°
Azossibenzolo	85	36	—	III	—	piccola
Azobenzolo	82,5	69	—	I	I (T.)	187 a 61°; max. 570 (F.T.)
p. Toluidina	53	39	—	II	—	—
α. Naftilammina	79	50	—	III	III	62,7 a 14°; 14,0 a 39°
Difenilammina	86	54	—	II	III	96 a 42°; max. 112
Benzilanilina	87	36	—	III	III (T.)	—
Fenolo	75	41	—	I	II (T.)	assai grande

SOLVENTI	Abbasam. molecolare del punto di fusione	Punto di fusione	Osservazioni	Attitudine come solvente	K. Z.	K. G.
p. Cresolo	75	36°	—	II	—	grande
Timolo	83	48	—	III	—	—
β. Naftolo	112,5	121	—	I	II (T.)	assai grande
s. Tribromofenolo	204	95	—	I	—	"
Anetolo	62	20	—	IV	IV	6,0 a 11°; max. 180
Apiolo	—	stab. 30 lab. —	—	stab. IV lab. —	IV (T.) (T.)	2,4 a 24°5; max. 7,7 —
Isoapiolo	80	55	—	III	I	1,3 a 48°; max. --
Resorcina	65	110	Dimorfo (i dati si riferiscono alla forma stabile)	II	IV (T.)	grande
m. Nitrobenzaldeide	—	58	—	IV	III (T.)	—
p. "	70	107	—	II	—	—
α. Benzaldossima	—	36	—	IV	IV	minima
Benzilidenanilina	—	56	—	IV	IV	3,5 a 45°; max. —
Acetofenone	56,5	19,5	—	III	—	—
Benzofenone	stab. 98 lab. —	48,1 26	Dimorfo mo- notropo	stab. IV lab. —	IV (T.) IV (T.)	12,5 a 40°; max. 55,6 (F.T.) —
Acido benzoico	78,5	122,5	—	II	II (T.)	assai grande
" fenilacetico	90	79	—	II	II (T.)	—
" fenilpropionico	89,5	49	—	II	II (T.)	44,4 a 44°; max. 300 (F.T.)
Anidride benzoica	—	42	—	IV	IV (T.)	30 ca. (variabile F.T.)
Benzoato fenilico	—	71	—	III	—	—
Salolo	—	43	—	IV	IV	1,2 a 34°5; max. 4,0 (F.T.)
p. Bromobenzoato metilico	84	81	—	II	—	—
Cinnamato metilico	71	36	—	II	—	—
Cloruro di ftalile	98,5	12	—	IV	—	assai piccola
Etere ftalaldeidico	60,5	66	—	III	—	—
Mentolo	124	42	Dimorfo (i dati si riferiscono alla forma stabile)	IV	VII (T.)	0,2 a 35°; max. 11 (Bog.)
Canforossima	—	120	Dimorfo enantiotropo	IV	—	—
Clorocanfora	—	93	vedi Nota 1 ^a	IV	III	—
Bromocanfora	—	76	—	I	II	980 ca. a 62°5
Carbazolo	123	286	—	I	—	assai grande
Chinossalina	88,5	27	—	I	II	"

I risultati di questo raffronto riassuntivo si possono concretare nel modo seguente:

1. Non hanno nessuna influenza sull'attitudine di un corpo a servire come solvente crioscopico nè il calore latente di fusione, nè di conseguenza la costante di abbassamento molecolare.

2. Non si possono per ora rilevare relazioni generali fra il comportamento ora detto e la costituzione chimica dei corpi. L'unica regolarità comprendente un notevole numero di sostanze finora osservata è la seguente: che gli idrocarburi aromatici sono quasi senza eccezione solventi della prima categoria: hanno grande K. G., danno fenomeni di fusione assai limitati ed assai netti e si presentano sotto una sola forma cristallina. L'unica eccezione è data dal trifenilmetano che è dimorfo ed appartiene alla III categoria.

3. La velocità di cristallizzazione ed il numero dei germi sono i fattori che presentano la massima influenza determinante e dalla loro combinazione risulta il carattere complessivo di un corpo come solvente crioscopico. È ovvio che il valore di tali costanti, che deve esser preso in considerazione, non è già il valore massimo che esse assumono a temperature per lo più notevolmente distanti dal punto di congelamento, ma bensì quello che si riferisce a temperature poco distanti dal punto stesso. Un esempio tipico è dato dall'anelto, che è come solvente da porre nella IV categoria nonostante che esso raggiunga 20 gradi sotto il suo punto di congelamento la notevole K. G. di 180 mm., poichè a 9 gradi sotto quel punto tale velocità non è che di 6 mm. al l'. In genere si può dire che delle due costanti in questione quella che ha un'influenza maggiore è la K. G., poichè si vede che molti corpi anche con K. Z. assai limitata sono tuttavia ottimi solventi. D'altra parte però anche corpi con K. Z. molto grande possono essere discreti solventi, pure avendo piccola K. G.: un esempio ce ne è fornito dall'acido stearico che già 3 o 4 gradi sotto il punto di fusione ha un fortissimo numero di germi.

Un fattore che ricorre assai di rado, ma del quale si deve tuttavia tener conto, è la variazione della K. G. in seguito a ripetute fusioni; ed effettivamente i due corpi per i quali questo fenomeno venne finora osservato (anidride benzoica e m.cloronitrobenzolo) sono assolutamente inadatti alle ricerche crioscopiche.

Notiamo finalmente che la presenza di sostanze disciolte (che ricorre sempre nelle determinazioni crioscopiche) diminuisce la velocità di cristallizzazione del solvente; ne segue che si avrà una graduale variazione del comportamento del solvente rispetto ai sopraraffreddamenti mano a mano che la soluzione si riscontra. È difatti sperimentalmente noto che quando si operi con solventi a grande tendenza di cristallizzazione, coi quali quando sono puri, difficilmente si riesce ad ottenere la soprafusione necessaria ad una

buona lettura, queste si ottengono assai più facilmente dopo l'introduzione della sostanza sciolta. Ed è pure noto come colle soluzioni molto concentrate è spesso assai difficile eseguire letture anche mediocrementemente soddisfacenti.

4. Resta confermato quanto afferma Tammann riguardo alle modificazioni polimorfe, e cioè che ognuna delle modificazioni cristalline di un corpo ha la sua propria K. G., e che questa velocità non ha un rapporto fisso con la stabilità o labilità delle forme stesse. E così mentre vi sono dei corpi, come il m. cloronitrobenzolo, nei quali la forma stabile ha una K. G. di gran lunga maggiore di quella della forma labile, ve ne hanno altri (mibromonitrobenzolo, α -nitronaftalina) nei quali si verifica il fatto inverso, ed infine per talune sostanze (1.2.4. clorodinitrobenzolo) le curve della K. G. si tagliano (Nota I, fig. 2).

5. Il fatto che una sostanza si presenti sotto due o più modificazioni non sembra avere un'influenza generale sui fenomeni che accompagnano il congelamento. Questa influenza si farà sentire o no a seconda dell'intervallo di temperatura che intercede fra i punti di fusione delle diverse modificazioni: se cioè ad esempio una sostanza è dimorfa e le due modificazioni hanno punti di fusione assai vicini fra di loro, non è impossibile che all'atto del congelamento la cristallizzazione segua ora in una forma ora in un'altra con conseguenze facilmente immaginabili. La qualcosa sarà invece da escludersi quando i punti di fusione stessi differiscono fra loro di molti gradi. Abbiamo già notato che i corpi a grande K. G. si presentano in generale sotto una sola forma, ed invero i dati finora noti confermano tale osservazione; tuttavia si può osservare che tale fatto è forse dovuto alle difficoltà sperimentali che si incontrano con tali sostanze. Difatti da un corpo fuso le modificazioni labili si ottengono raffreddando rapidamente in modo da portarlo a temperature in cui i rapporti di stabilità siano invertiti, oppure K. G. e K. Z. della forma stabile siano assai diminuiti. Ora quanto più sono elevati per una sostanza i valori di queste sostanze, tanto più difficile sarà oltrepassare il campo « pericoloso » senza che intervenga effettivamente la cristallizzazione stabile.

Con quanto abbiamo esposto non crediamo di avere esaurito l'argomento e proseguiremo le esperienze su molte delle sostanze non ancora studiate.