

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

1° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

Chimica. — *Sulla velocità di cristallizzazione di miscele isomorfe.* Nota di M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN⁽¹⁾.

È noto che la velocità di cristallizzazione⁽²⁾ di un corpo è tanto maggiore quanto più esso è puro⁽³⁾ e che si può dire di conoscere la massima velocità (KG.) di una sostanza soltanto quando, dopo ripetute cristallizzazioni da un solvente, si osservano gli stessi valori per quanto le cristallizzazioni stesse vengano ripetute. Il Bogojawlensky (l. c.) volle constatare l'entità delle diminuzioni di KG. che si osservano introducendo quantità note d'impurità nella sostanza pura; tali esperienze vennero eseguite sciogliendo nel dibenzile del benzofenone e del sulfonal. Pickardt⁽⁴⁾ in un lavoro eseguito nel laboratorio di Ostwald fece vedere, sperimentando su benzofenone e anidride benzoica, che gli *abbassamenti della KG.* dipendono non dalla qualità della sostanza presa come impurità, ma dal numero di molecole disciolte; secondo questo A. sono dunque uguali le diminuzioni di KG. provocate da numeri uguali di molecole d'impurità disciolte. Il Pickardt deduce ancora dalle sue esperienze che gli abbassamenti (per brevità chiamerò così in seguito le già dette diminuzioni di KG.) sono proporzionali alle radici quadrate delle concentrazioni della sostanza disciolta. Così 4 molecole d'impurità provocano un abbassamento doppio che una sola molecola. Per misurare tali abbassamenti si deve procedere nel seguente modo. Si determina la KG. della sostanza pura a diverse temperature; se in tal modo si può trovare la KG. massima (spesso ciò non è possibile, e allora la sostanza non è adatta a tali misure) si preparano le miscele che hanno determinate concentrazioni in molecole. Anche per tali miscele si potranno trovare delle curve di KG. ed i relativi massimi. Le differenze fra i massimi di KG. della sostanza pura e delle miscele danno gli *abbassamenti*. Da questi si può calcolare una *costante K d'abbassamento molecolare della KG.* per la sostanza sperimentata, la quale costante entra nella seguente relazione

$$V = K \sqrt{C}$$

dove V è l'abbassamento e C la concentrazione in molecole, o in generale

(1) Presentata nella seduta del 20 marzo 1904.

(2) Rimando per brevità chi desiderasse schiarimenti su tale costante e sulla sua misura ad una nota precedente da me pubblicata con Bruni in questi Rendiconti 1903, II, 119.

(3) Tammann, Zeitschr. für physik. Ch. XXVI, 314; Bogojawlensky, ibidem, XXVII 585.

(4) Zeitschr. für physik. Ch. XLII, 17.

la somma delle concentrazioni di diverse sostanze, poichè anche qui vale secondo Pickardt la legge degli abbassamenti indipendenti.

Nelle esperienze di questo A., di fronte ai casi in cui il principio già detto si verifica più o meno esattamente, ne sono riportati altri in cui le deviazioni dalla regola sono attribuite a cause simili a quelle che analoghe eccezioni producono nelle esperienze crioscopiche (fenomeni di associazione dei fenoli, degli alcool ecc.). Fra tali cause di eccezione non occorre però al Pickardt di notare quelle che potrebbero provenire dalla formazione di soluzioni solide da miscele liquide che cristallizzano. Quando l'impurità disciolta allo stato liquido nella sostanza di cui si misura la KG. non può sciogliersi anche allo stato solido, è comprensibile che il corpo che cristallizza, dovendo man mano separarsi dall'impurità, proceda con velocità minore che se fosse pura. Se invece da una fase liquida può formarsi una sola fase cristallina ⁽¹⁾ è prevedibile che gli abbassamenti avranno luogo in minor misura che nel caso precedente, o non avverranno affatto. Questo appunto mi sono proposto di verificare.

I. Una sostanza adatta per questo scopo è l'*azobenzolo*, di cui Friedländer e Tammann ⁽²⁾ misurarono la KG. Tale velocità ha un massimo valore di 570 mm., al minuto primo. In quel che segue tutte le velocità sono come sempre indicate col numero dei millimetri percorsi in l'; il tubetto impiegato aveva un diametro interno di mm. 1.6 e uno spessore di 0.5 mm. Accanto ai dati sulla KG si trovano le osservazioni relative alla formazione di centri o germi spontanei di cristallizzazione. I numeri di molecole di sostanza disciolta sono calcolati su 100 mol. di miscela.

Con l'azobenzolo danno soluzioni solide lo *stilbene* e la *benzilidenanilina* ⁽³⁾. Sperimentai appunto impiegando come impurità queste sostanze, ed inoltre per confronto altre sostanze di comportamento crioscopico normale.

⁽¹⁾ Nella memoria che si trova nella Zeitschr. für Physik. Ch. XXVI, 314 (vedi anche Bogojawlensky, ibidem XXVII, 592) il Tammann dice che quando la sostanza impura cristallizza lentamente, avviene la separazione dell'impurità; che se al contrario la cristallizzazione avviene a temperature dove ha assunto una certa velocità, e però confusamente, si ha la formazione di soluzioni solide. Ciò evidentemente non può accadere, poichè quando non si possono avere miscele isomorfe, la rapidità più o meno grande con la quale la sostanza cristallizza non può avere influenza che sopra una ripartizione e suddivisione meccanica più o meno spinte dell'impurità nella massa cristallina. Del resto l'inesattezza è forse più di parole che di concetto.

⁽²⁾ Zeitschr. für physik. Ch. XXVI, 152.

⁽³⁾ Bruni e Gorni, Gazz. Chim. Ital., 1900, I, 55.

Azobenzolo p. f. 68° 5

Miscela	KG	Temperatura del bagno esterno	Osservazioni
Azobenzolo puro . . .	570 circa	da 38° a 45°	Pochi germi.
4 mol. stilbene . . .	440	50°	Germi.
"	545 circa	48	Molti germi, che impediscono le misure a temperature più basse.
4 mol. benzilidenanilina	440	da 38° a 44°	Germi.
4 mol. acido cinnamico	150	44°	Nessun germe.
"	187	39	Qualche germe.
"	210	34	"
"	210 circa	30	Molti germi.
4 mol. difenile . . .	390	41	Nessun germe.
"	390	38	"
4 mol. benzofenone . .	300	44	Germi.
"	300	40	"

Come si vede, nel caso delle miscele isomorfe la KG. viene abbassata di poco, o rimane la stessa. La differenza di comportamento fra stilbene e benzilidenanidina trova un perfetto riscontro nella diversa entità delle anomalie crioscopiche (l. c.).

II. L'acido *fenilpropionico* è anche adatto per queste misure; la sua KG. fu misurata da Friedländer e Tammann (l. c.) ed ha un valore massimo di circa 280. Questa sostanza dà soluzioni solide con l'acido cinnamico (Bruni e Gorni, l. c.). L'acido da me impiegato, benchè fondesse a 48° (48° 5 è la temperatura data dagli autori) non aveva una KG. superiore a 210; ciò era dovuto alla presenza di qualche piccola impurità. Per ottenere un prodotto che avesse la massima velocità avrei dovuto farlo cristallizzare ripetutamente da un solvente; ma ciò non era necessario per le misure più che altro qualitative che mi proponevo di fare.

Acido fenilpropionico p. f. 48°

Miscela	KG	Temperatura del bagno esterno	Osservazioni
Acido fenilpropionico puro . .	170	35°	Nessun germe.
"	191	26	"
"	210	20	Qualche germe.
"	200	18	"
4 mol. acido cinnamico	181.8	19, 2	Germi.
"	182.4	16	"
"	180 circa	10, 5	Parecchi germi.
4 mol. azobenzolo . .	112.5	18	Nessun germe.
"	115.2	16	"
"	113.5	14	"
4 mol. benzofenone . .	106.7	20	"
"	107.5	18	"
"	106.7	16	"
2 mol. acido cinnamico	189.5	18	Germi.
2 mol. azobenzolo . .	136.3	19	Nessun germe.
"	141.3	17	"
"	134.8	15	"

Anche qui le miscele che danno soluzioni solide cristallizzano con velocità di poco inferiore a quella dell'acido fenilpropionico puro. Durante queste misure potei convincermi che questa sostanza può dare anche una modificazione labile di cui però (per la sostanza pura) non si riesce a misurare la KG. Potei invece misurarla approssimativamente per le seguenti due miscele.

4 mol. acido cinnamico a 18°, KG = 70,7; 16°, 74.5, 10°.5, 70.5 circa
 1 mol. azobenzolo a 14°, KG = 70 circa; a 10°.5, 70 circa.

Si direbbe dunque che anche con questa modificazione l'acido cinnamico dà soluzioni solide. Tale modificazione labile dell'acido fenilpropionico potrebbe essere quella che corrisponde alla forma stabile dell'acido cinnamico: è noto che le due sostanze sono isodimorfe.

III. In precedenti esperienze eseguite con Bruni sulla KG. (l. c.) ebbi occasione di misurare la velocità della α -naftilammina. Questa sostanza dà soluzioni solide con α -naftolo (1); l'anomalia crioscopica ottenuta, benchè assai notevole, lascia supporre che le due sostanze non siano miscibili allo stato solido in tutti i rapporti. Perciò dovevo supporre che l'anomalia nell'abbassamento di KG si facesse sentire più con soluzioni diluite che con soluzioni concentrate. La cosa è appunto confermata dai numeri ottenuti.

In queste esperienze potei constatare che la α -naftilammina è dimorfa. La forma labile, designata con «germi lenti» nella tabella precedente è

α -naftilammina p. f. 50°

Miscela	KG	Temperatura del bagno esterno	Osservazioni
α -naftilammina pura. .	63.1	19°	Nessun germe.
»	64.8	17	Qualche germe lento.
»	66.6	15. 5	»
»	66.6	13	Germi di tutte due le forme.
4 mol. α -naftolo . . .	32.0	15	Pochi germi.
»	32.0	11. 5	»
4 mol. dibenzile . . .	30.0	14. 5	Germi di tutte due le forme.
»	30.0	11. 5	»
4 mol. benzofenone . .	24.0	17	»
»	24.6	15	»
»	24.0	13	»
2 mol. α -naftolo . . .	47.0	14. 2	Germi lenti.
»	46.0	11	»
2 mol. dibenzile . . .	40.6	16	Germi.
»	40.8	14	Germi lenti.
»	36.7	11	»

(1) Bruni e Padoa, Gazz. Chim. Ital. 1903, I, 78.

dotata di un numero di germi (KZ.) maggiore della forma stabile, ma ha una KG. piccolissima, difficilmente misurabile.

IV. Un'altra sostanza presa in esame è il *dibenzile* che dà miscele isomorfe con l'*idrobenzoïno* e con l'*isoidrobenzoïno* (1). Di questo idrocarburo non era stata misurata precedentemente la KG.

Dibenzile p. f. 52°

Miscela	KG	Temperatura del bagno esterno	Osservazioni
Dibenzile puro. . . .	160	46°	Germi al disotto di 31°.
"	280	44.5	A temperature inferiori a 28° KG non sembra aumentare ulteriormente.
"	390	41	
"	430	39	
"	525	31	
"	540 circa	28	
4 mol. isoidrobenzoïno .	294	32	Misure fatte appena preparata la miscela.
"	300	30	Pochi germi.
"	300	28	
"	350	28	Misure fatte dopo 48 ore dalla preparazione della miscela.
"	368	24	Pochi germi.
4 mol. idrobenzoïno . .	540 circa	28	Parecchi germi.
4 mol. benzofenone . .	195	38	Nessun germe.
"	250	32	"
"	278	30	"
"	300	28	Qualche germe.
"	300	26	"
4 mol. fenantrene . . .	—	—	Molti germi (più del dibenzile puro). KG non si può misurare esattamente ma certo non supera 300.

È notevole il fatto che la miscela con l'idrobenzoïno appena preparata ha una velocità uguale a quella della miscela con benzofenone, e però non anormale; ma lasciata a sè per molte ore acquista assai in velocità. Questo fenomeno, riscontrato anche in casi che espongo in seguito, si direbbe dovuto ad una specie di *maturazione* che subiscono le soluzioni solide e che si manifesta anche dopo successive fusioni della miscela. Mi propongo di esaminare meglio il fenomeno.

V. Il *fenantrene* dà soluzioni solide in tutti i rapporti con *antracene* e *carbazolo* (2). Questo idrocarburo contiene spesso, come è noto, dell'*antacene*;

(1) Bruni e Padoa, Gazz. Chim. Ital. 1903, I, 78.

(2) Garelli e Ferratini, Gazz. Chim. Ital. 1893, I, 442.

perciò lo cristallizzai due volte dal toluolo e due dall'alcool. Dopo tali operazioni fondeva a 98°.5, quindi o non conteneva affatto antracene o ne conteneva assai poco. La KG. non si può misurare esattamente nemmeno a temperature vicine al punto di fusione a causa dei numerosi germi che si formano. Tuttavia a 90° la KG. non è inferiore a 2000. Ora, una miscela con 4 mol. di antracene, presenta ugualmente gran numero di germi e a 90° ha una velocità non inferiore a 2000. Non potei fare osservazioni con una miscela che conteneva 4 mol. di carbazolo poichè, anche a 98°, si formavano numerosissimi germi che in pochi istanti riempiono tutto il tubo. Ecco invece alcuni dati ottenuti con altre sostanze impiegate come impurità.

Fenantrene p. f. 98°.5

Miscela	KG	Temperatura del bagno esterno	Osservazioni
4 mol. benzofenone . .	200	90°	
"	270	89	
"	700 circa	85	Germi.
4 mol. dibenzile . . .	285	90	"
"	300	89	"

VI. Il *tribromofenolo* dà soluzioni solide con la *tribromoanilina* ⁽¹⁾. La sua KG. non era stata misurata precedentemente.

Tribromofenolo p. f. 93°-94°

Miscela	KG	Temperatura del bagno esterno	Osservazioni
Tribromofenolo puro. .	72.7	87°	Aghi, nessun germe.
"	210	83	" "
"	300 circa	80	Germi.
"	300 "	77	Molti germi.
4 mol. tribromoanilina .	180	83	Germi.
"	250	80	Parecchi germi.
"	250	78	Molti germi.
4 mol. benzoïno . . .	112.8	80	Alcuni germi.
"	118	79	Molti germi.
"	—	78	KG. non sembra aumentare ulteriormente; troppi germi.
4 mol. trifenilmetano .	120	80	Id. id.
"	150 circa	78	Come per la miscela del benzoïno.

VII. Il *m-bromonitrobenzolo* dà miscele isomorfe col *m-cloronitro-* ⁽²⁾ e col *m-dinitrobenzolo* ⁽³⁾. È dimorfo enantiotropo; una forma è stabile dal

⁽¹⁾ Bruni e Padoa, Gazz. Chim. Ital. 1903, I, 78.

⁽²⁾ Küster, Zeitschr. für physik. Ch. VIII, 584.

⁽³⁾ Bruni e Padoa, Questi Rendic. 1903, I, 348.

punto di fusione (53°) a circa 40°; al disotto di questa temperatura è stabile l'altra forma. La forma stabile sopra i 40° è quella che ha la minor KG; per la forma stabile sotto i 40° vennero fatte misure di KG. da Jendrichowski (1). Riporto separatamente i dati relativi alle due forme.

m-bromonitrobenzolo p. f. 53°

I. FORMA STABILE SOPRA 40°

Miscela	KG	Temperatura del bagno esterno	Osservazioni
Bromonitrobenzolo puro .	4.7	45°	Nessun germe; al disotto dei 40° si forma la 2 ^a modificazione.
"	8.1	42.6	
"	14.4 circa	41	
4 mol. m-cloronitrobenzolo	7.5	43.5	Nessun germe, al disotto di 42° vi è tendenza alla trasformazione nella 2 ^a modificazione.
"	12.0	42	
4 mol. dibenzile . . .	3.4 circa	42.5	KG assai piccola, tendenza come sopra.
"	—	41.5	
4 mol. benzofenone . .	2.1	45	" " "
"	4.3 circa	43	
4 mol. m-dinitrobenzolo .	5.4	43.5	Nessun germe; si ha la forma veloce.
"	8.3	41.5	

II. FORMA STABILE SOTTO 40°

Bromonitrobenzolo puro .	632	30°	Nessun germe.
"	668	27	"
"	618	24	"
4 mol. m-cloronitrobenzolo	600	27	"
"	570	24	Appena preparata la miscela.
"	660	27	Nessun germe; misure fatte dopo 3 ore dalla preparazione della miscela.
"	636	24	
4 mol. m-dinitrobenzolo .	339	25	Nessun germe; misure fatte appena preparata la miscela.
"	397	22	
"	439	19	
"	441	17	
"	404	29	Misure eseguite dopo 24 ore dalla preparazione della miscela.
"	456	25	
"	483	22	
"	475	19	
4 mol. dibenzile . . .	330	30	Nessun germe.
"	320	27	"
4 mol. benzofenone . . .	167	30	"
"	167	27	"
"	162	40	"

(1) Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen*, pag. 146.

Anche qui le miscele isomorfe aumentano di KG. se vengono lasciate a sè parecchie ore.

VIII. La *bromocanfora* è completamente isomorfa con la *clorocanfora* (1).

Bromocanfora p. f. 76°

Miscela	KG	Temperatura del bagno esterno	Osservazioni
Bromocanfora pura . .	1300	60°	A 52° si formano germi.
"	1620	57	A temperature più basse la formazione di germi impedisce la misura.
"	1855	54	
"	1900 circa	52	
4 mol. clorocanfora . .	1800	57	A temperature più basse KG aumenta ancora ma non si può misurare esattamente a causa dei germi.
"	2110	53	
4 mol. dibenzile . . .	984	54	
"	1080	50.5	
"	1120	47	Germi.
4 mol. benzofenone . .	675	54	
"	814	50	
"	900	47	
"	969	44	
"	996	41	Germi.

In questo caso è assai notevole il fatto che la clorocanfora accresce notevolmente la KG della bromocanfora. Avrò occasione assai presto di dare maggiori particolari su questo caso d'isomorfismo.

Riassumendo:

1°. Dalle esperienze fatte si deduce che l'aggiunta ad una sostanza, di corpi che con essa danno soluzioni solide, non ne diminuisce o ne diminuisce di poco la KG.; in ogni caso l'entità di tale diminuzione è legata con quella delle anomalie crioscopiche.

2°. Questo fatto risulta dimostrato qualitativamente; non è il caso di calcolare in base ai risultati ottenuti dai coefficienti di ripartizione o dei pesi molecolari, poichè la legge degli abbassamenti molecolari della KG. non ha forse quella validità così generale che le attribuisce il Pickardt, come mi risulterebbe da esperienze in corso.

3° Le misure di velocità di cristallizzazione, quando diano un risultato affermativo, possono servire agevolmente a concludere per la formazione di soluzione solida in casi in cui il fatto non sia noto. È vantaggiosa la cir-

(1) Vedi Graham-Otto, 3^a edizione, vol. III, pag. 255.

costanza che per tali esperienze non occorrono che piccole quantità di sostanza. Quando un corpo è polimorfo non è difficile trarre a mezzo di queste misure, utili conclusioni sulla formazione di miscele isomorfe in varie modificazioni cristalline.

4°. Esperienze di Tammann (1) dimostrano che l'aggiunta di sostanze estranee favorisce talvolta, e talvolta ostacola la formazione di germi; dalle mie esperienze risultano confermate le conclusioni del Tammann; inoltre si può dire che l'aggiunta di sostanze isomorfe non esercita un'azione caratteristica sulla formazione dei germi.

Mineralogia. — *Note mineralogiche sul giacimento cuprifero di Boccheggiano* (2). Nota di E. TACCONI, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Col fondo che la munificenza del compianto dott. Carlo Riva legava al professore di Mineralogia della R. Università di Pavia, allo scopo di fare delle gite scientifiche cogli studenti di Scienze Naturali, vennero compiute nel settembre del passato anno, alcune escursioni nella regione metallifera massetana, ai soffioni boraciferi della Toscana, alle saline di Volterra ed alla regione marmifera delle Alpi Apuane (3).

Due gite furono dedicate a visitare le miniere cuprifere di Capanne Vecchie e Boccheggiano, dove, grazie alla squisita cortesia degli ingegneri Conedera e Marengo, si ebbe campo non solo di conoscere quegli importanti giacimenti minerari, ma anche il modo di estrazione e di lavorazione dei minerali di rame. A Boccheggiano si raccolsero alcuni interessanti campioni di minerali, e scopo di questa Nota è appunto di descriverne i caratteri.

Io non entrerò a parlare delle condizioni di giacitura e di formazione di questa massa filoniana, poichè tale argomento è trattato lungamente, e certo con maggior competenza, nel lavoro dell'ing. Lotti: *Descrizione geologico-mineraria dei dintorni di Massa Marittima in Toscana* (4); solo mi limiterò a riportare alcune indicazioni gentilmente fornitemi dall'ing. Marengo, direttore della miniera di Boccheggiano:

(1) Zeitschr. für physik. Ch. XXV, 441.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Mineralogia della R. Università di Pavia.

(3) A queste escursioni, guidate dai professori L. Brugnatelli e T. Taramelli, presi parte io pure per cortese invito di detti professori, ai quali mi è grato esprimere i miei vivi ringraziamenti.

(4) R. Ufficio Geologico, *Memorie descrittive per la Carta geologica d'Italia*, vol. VIII, Roma, 1893.