

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

VASETTO GRANDE.

Temp. medie	D	n	$K \frac{n-1}{d}$	$\frac{n^2-1}{n^2+1} \frac{1}{d}$
16° 3	16.67	1.004877	5.354	0.0001949
16. 3	32.12	1.009429	5.380	1954
16. 7	47.52	1.01401	5.396	1961
16. 2	62.92	1.01856	5.402	1960
16. 5	78.29	1.02311	5.403	1960
16. 6	93.64	1.02767	5.410	1960
16. 6	108.97	1.03221	5.413	1960
16. 8	124.30	1.03673	5.407	1957
16. 7	139.60	1.04128	5.405	1957
16. 9	154.78	1.04578	5.415	1956

Conclusioni. — I risultati riferiti dimostrano che l'indice di rifrazione dell'aria sotto pressione cresce più rapidamente di quando voglia la $\frac{n-1}{d} = \text{cost.}$; mentre la $\frac{n^2-1}{n^2+1} \frac{1}{d}$ sembra si mantenga sufficientemente costante, se si eccettuano i valori ottenuti al disotto di 30 atm., valori che non possono avere una grande precisione, perchè, per così piccole pressioni, il densimetro non si trova in condizioni di grande sensibilità.

Chimica. — *Sul congelamento delle soluzioni in solventi dimorfi* (1). Nota di G. BRUNI e A. CALLEGARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I fenomeni di equilibrio eterogeneo che intervengono fra le differenti modificazioni di un corpo polimorfo sono state oggetto di molte ricerche sperimentali e negli ultimi tempi anche di studi teorici assai considerevoli basati sulla teoria delle fasi, cosicchè le nostre conoscenze intorno ad essi possono considerarsi come complete finchè ci si limita ai sistemi di un solo componente. Per ciò che riguarda i sistemi binari noi troviamo bensì vari importanti lavori sperimentali, come pure alcuni studi teorici molto pregevoli; tuttavia un quadro completo dei fenomeni di equilibrio eterogeneo in tali miscele manca ancora. È soprattutto da notarsi che i dati che noi possediamo si riferiscono quasi esclusivamente agli equilibri stabili di corpi enantiotropi; il caso della monotropia ed in genere il campo degli equilibri metastabili è quasi affatto trascurato.

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

Nel caso che uno dei due componenti sia dimorfo enantiotropo e l'altro non dia soluzioni solide con nessuna delle modificazioni cristalline del primo, il punto di trasformazione di questo non viene affatto variato dall'aggiunta dell'altro, come si può dedurre teoricamente e come venne mostrato sperimentalmente da vari autori. Tali punti di trasformazione possono quindi esser determinati anche in miscele con corpi indifferenti, sia con il metodo termometrico, sia con quello dilatometrico. Alla temperatura di trasformazione si tagliano naturalmente le curve di solubilità o di congelamento delle due modificazioni. Perciò la determinazione delle curve di congelamento o solubilità costituisce un altro metodo per la misura del punto di trasformazione, metodo che venne pure impiegato da parecchi autori e specialmente nel laboratorio di H. W. B. Roozeboom; così da Reinders⁽¹⁾ pel joduro mercurico e da v. Zawidzki⁽²⁾ per le miscele di NH_4NO_3 e AgNO_3 . Anche il metodo elettrico impiegato da Cohen⁽³⁾ per le due forme dello stagno si basa del resto sullo stesso principio.

Il caso che il secondo corpo sia isodimorfo e possa così passare dalla fase liquida nelle fasi solide, venne studiato sperimentalmente pel primo da Bellati e scolari⁽⁴⁾, e quindi in modo più completo da Roozeboom e allievi⁽⁵⁾. Roozeboom, basandosi sulla teoria delle fasi, diede inoltre una trattazione teorica⁽⁶⁾ di questo argomento, trattazione estesissima e che per ciò che si riferisce agli equilibri stabili di corpi enantiotropi può esser considerata come affatto esauriente. Degli equilibri instabili fra corpi isodimorfi si occupa solo una recentissima memoria di W. Meyerhoffer⁽⁷⁾, che si riferisce alle curve di tensione di vapore di cristalli misti e della quale ci occuperemo più tardi.

Gli equilibri instabili più importanti che si presentino nei corpi dimorfi sono senza dubbio i fenomeni di congelamento o di fusione delle forme labili e metastabili, quali essi si verificano assai spesso nei corpi monotropi ed anche in corpi enantiotropi il cui punto di fusione ordinario sia poco lontano dal punto di trasformazione, come nello zolfo.

È noto che sia pei corpi enantiotropi che pei monotropi, il punto di fusione labile deve essere più basso di quello stabile⁽⁸⁾. Ciò risulta già dalle figg. 1 e 2 che riferiscono rispettivamente alla enantiotropia ed alla monotropia. Sono in esse AB le curve di tensione di vapore del corpo li-

(1) Zeitschr. f. physik. Ch., XXXII, 494 (1900).

(2) Ibid., XLVII, 721 (1904).

(3) Ibid., XXX, 601; XXXIII, 57; XXXV, 588 (1900-901).

(4) Atti del R. Istituto Veneto, 1891.

(5) Zeitschr. f. physik. Ch., XXX, 430; XXXII, 494, 537; XLVII, 721 (1899-1904).

(6) Ibid., XXX, 413 (1899).

(7) Zeitschr. f. physik. Ch., XLVI (Ostwalds Jubelband), 368 (1903).

(8) Van't Hoff, *Vorlesungen*, II Heft, pagg. 126-127; Roozeboom, *Heterogene Gleichgewichte*, I Heft, pagg. 154, 159.

quido, CO_1 e DO_2 , quelle dei due solidi. I punti d'incontro di queste colle AB danno i punti di fusione, e si vede che O_2 punto di fusione della modifica-

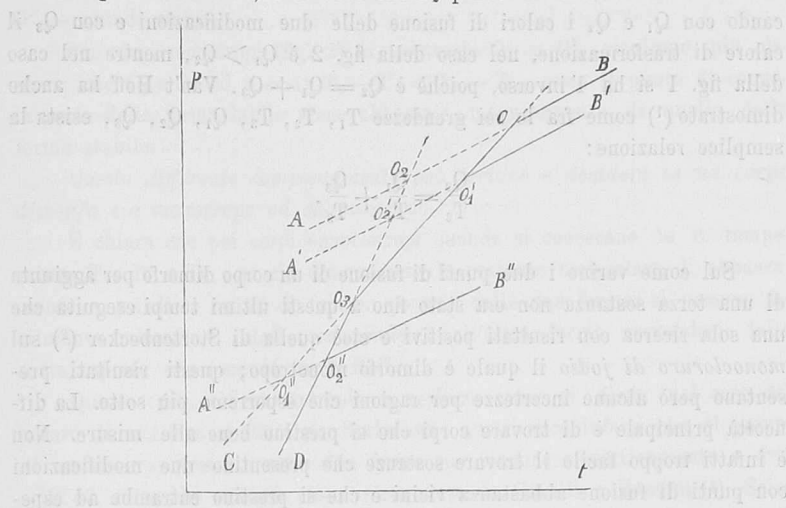


FIG. 1.

zione labile corrisponde in entrambi i casi ad una temperatura T_2 inferiore alla temperatura T_1 , corrispondente al punto O_1 della forma stabile.

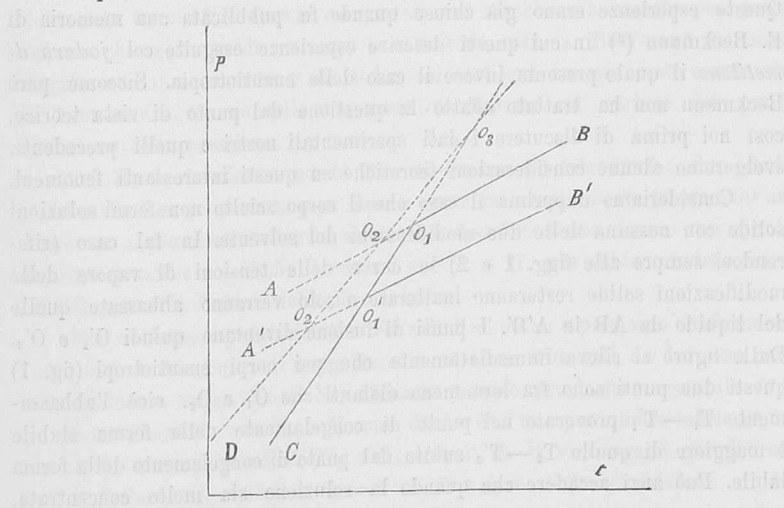


FIG. 2.

Nella fig. 1 esiste il punto d'incrocio O_3 delle due CO_1 e DO_2 che corrisponde ad una temperatura di trasformazione stabile. Nella fig. 2 tale

punto O_3 viene ad essere situato al disopra dei punti di fusione ed è perciò non solo instabile, ma al tutto inaccessibile. È stato dimostrato che indicando con Q_1 e Q_2 i calori di fusione delle due modificazioni e con Q_3 il calore di trasformazione, nel caso della fig. 2 è $Q_1 > Q_2$, mentre nel caso della fig. 1 si ha l'inverso, poichè è $Q_2 = Q_1 + Q_3$. Van't Hoff ha anche dimostrato ⁽¹⁾ come fra le sei grandezze $T_1, T_2, T_3, Q_1, Q_2, Q_3$, esista la semplice relazione:

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_3}{T_3}.$$

Sul come varino i due punti di fusione di un corpo dimorfo per aggiunta di una terza sostanza non era stato fino a questi ultimi tempi eseguita che una sola ricerca con risultati positivi e cioè quella di Stortenbecker ⁽²⁾ sul *monocloruro di jodio* il quale è dimorfo monotropo; questi risultati presentano però alcune incertezze per ragioni che esporremo più sotto. La difficoltà principale è di trovare corpi che si prestino bene alle misure. Non è infatti troppo facile il trovare sostanze che presentino due modificazioni con punti di fusione abbastanza vicini e che si prestino entrambe ad esperienze crioscopiche.

Un altro esempio corrispondente al caso della monotropia venne trovato da noi nella *o. nitro-benzaldeide* che noi impiegammo come solvente crioscopico in alcune ricerche che saranno pubblicate nel prossimo fascicolo. Queste esperienze erano già chiuse quando fu pubblicata una memoria di E. Beckmann ⁽³⁾ in cui questi descrive esperienze eseguite col *joduro di metilene* il quale presenta invece il caso della enantiotropia. Siccome però Beckmann non ha trattato affatto la questione dal punto di vista teorico, così noi prima di discutere i dati sperimentali nostri e quelli precedenti, svolgeremo alcune considerazioni teoretiche su questi interessanti fenomeni.

Consideriamo dapprima il caso che il corpo sciolto non formi soluzioni solide con nessuna delle due modificazioni del solvente. In tal caso (riferendosi sempre alle figg. 1 e 2) le curve delle tensioni di vapore delle modificazioni solide resteranno inalterate e solo verranno abbassate quelle del liquido da AB in A'B'. I punti di fusione diventano quindi O'_1 e O'_2 . Dalle figure si rileva immediatamente che pei corpi enantiotropi (fig. 1) questi due punti sono fra loro meno distanti che O_1 e O_2 , cioè l'abbassamento $T_1 - T'_1$ provocato nel punto di congelamento della forma stabile è maggiore di quello $T_2 - T'_2$ subito dal punto di congelamento della forma labile. Può anzi accadere che quando la soluzione sia molto concentrata,

⁽¹⁾ Lib. cit. I Heft, pag. 20. Cfr. anche Roozeboom, lib. cit., I Heft, pag. 156.

⁽²⁾ Zeitschr. f. physik. Ch., III, 11 (1889); X, 183 (1892).

⁽³⁾ Ibid. XLVI (Ostwalds Jubelband), 853 (1903).

talchè la curva AB sia tanto abbassata da tagliare le altre due al disotto del punto O_3 , come la A''B'', il punto di fusione O''_2 diventi più alto di O'_1 e quindi stabile.

Pei corpi monotropi (fig. 2) al contrario O'_1 e O'_2 risultano più distanti che O_1 e O_2 ed è così: $T_1 - T'_1 < T_2 - T'_2$, ossia il punto di congelamento della forma labile viene abbassato maggiormente di quello della forma stabile.

Questo differente comportamento può servire a decidere se un corpo dimorfo sia monotropo od enantiotropo.

È chiaro che pei corpi enantiotropi quando si conoscano le 3 temperature T_1 , T_2 e T_3 e si sia determinata la costante molecolare di abbassamento e quindi il calore di fusione per una delle due forme, si possono facilmente calcolare i valori corrispondenti all'altra forma servendosi della sovra esposta relazione di van't Hoff.

Questo caso dell'enantiotropia si verifica, come si disse, nel caso del joduro di metilene studiato da Beckmann; questi dice infatti che il joduro di metilene si presenta sotto due forme che fondono rispettivamente a $4^{\circ}0$ e $4^{\circ},47$, fatto che era già stato intraveduto da Garelli e Bassani (1). Sciogliendovi come sostanze normali la canfora ed il benzoilmentolo egli trovò come costante di abbassamento molecolare per la forma fondente più alto il valore $K_1 = 144$, e per quella che fonde più basso $K_2 = 137$, e ne deduce quindi come calori di fusione per la prima $Q_1 = 10,7$ e per la seconda $Q_2 = 11,2$. Questo comportamento sarebbe già bastato per poter dedurre che si tratta di un corpo enantiotropo. Ma a Beckmann è anche sfuggito che il polimorfismo del joduro di metilene era già stato constatato da Tammann nel corso delle sue splendide ricerche sul variare dei punti di fusione colla pressione.

Il $CH_2 J_2$ è infatti secondo T. e Hollmann (2) tetramorfo; due delle modificazioni si presentano però solo a pressioni assai elevate (sopra 200 atmosfere); a pressione ordinaria si trovano due forme che hanno un punto di trasformazione a $-6^{\circ},5$. È curioso che T. e H. non abbiano invece osservato il punto di fusione della forma labile.

Noi abbiamo ripetuto le esperienze di Beckmann e possiamo confermarne i risultati. I due punti di congelamento $4^{\circ},47$ e $4^{\circ},0$ dati da lui sono però indubbiamente troppo bassi. Noi abbiamo trovato per la forma stabile $5^{\circ},7$ (in perfetto accordo con T. e H. che danno $5^{\circ},71$) e per quella labile $5^{\circ},23$. Lasciando intatti i valori di K_1 e K_2 trovati da B. si ricavano quindi i calori di fusione: $Q_1 = 10,8$ e $Q_2 = 11,3$. Il valore di trasformazione si dedurrebbe quindi $Q_3 = Q_2 - Q_1 = 0,5$.

(1) Gazz. chim. ital., 1901, I, 409.

(2) Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen*. Leipzig, 1903, pag. 278 e segg.

Vediamo come questi valori stiano d'accordo colla equazione di van't Hoff. Avremo: $T_1 = 273 + 5,7$, $T_2 = 273 + 5,2$, $T_3 = 273 - 6,5$. Supponiamo di conoscere solo $Q_1 = 10,8$ e di voler calcolare Q_2 e Q_3 ; per un semplice sviluppo dell'equazione succitata si ricava:

$$Q_3 = Q_1 \frac{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_2}} = 0,44$$

e quindi:

$$Q_2 = 10,8 + 0,44 = 11,24$$

da cui $K_2 = 137,7$. Si vede che la concordanza coi valori dati di sopra è delle più soddisfacenti.

Veniamo ora alle nostre esperienze colla *o. nitrobenzaldeide*. Questo corpo oltre alla forma solita che fonde a $43^{\circ},0$, ne presenta una seconda labile che si forma però assai facilmente dal liquido di fusione soprattutto quando questo sia soprariscaldato fino sopra 60° ; essa si deposita in lunghi aghi sottili che si distinguono assai bene dai cristallini dalla forma stabile e che fondono a $40^{\circ},4$.

In generale raffreddando lentamente la *o-nitrobenzaldeide* fusa, si ha un sopraraffreddamento abbastanza considerevole dopo il quale si formano i germi della forma labile ed il termometro salisce fino al punto di fusione di questa mantenendovisi fermo per alcun tempo; poi ricomincia a risalire, prima lentamente e poi più rapidamente verso il punto di congelamento della forma stabile, che però operando in tal modo difficilmente viene raggiunto. Volendo determinare con esattezza quest'ultimo bisogna introdurre fin dal principio un germe stabile; allora la temperatura sale subito e quand'anche si sia scesi al disotto del punto di fusione inferiore, questo viene oltrepassato senza sosta. L'ottenere letture esatte e concordanti è però tutt'altro che facile ed occorre una certa pratica prima di riuscirevi. Come corpi normali vi sciogliemmo la naftalina ed il difenile ed ottenemmo i seguenti risultanti:

Concentrazioni	FORMA STABILE ($T_1 = 273 + 43^{\circ}$)		FORMA LABILE ($T_2 = 273 + 40^{\circ},3$)	
	Abbassam. term.	Depr. mol. K_1	Abbassam. term.	Depr. mol. K_2
	Con naftalina, $C_{10}H_8 = 128$			
3,359	1,93	73,5	2,03	77
5,823	3,29	72	3,63	80
7,783	4,31	71	4,87	80
	Con difenile, $C_{12}H_{10} = 154$			
3,556	1,70	73,5	1,95	82,5
6,141	2,91	73	3,15	81
8,184	3,77	71	3,97	75
	media $K_1 = 72$		media $K_2 = 79$	

Dai due valori K_1 e K_2 si calcolano pei calori di fusione delle due forme $Q_1 = 27,7$ e $Q_2 = 24,8$. La forma labile ha così una costante di abbassamento maggiore ed un calore di fusione minore di quelli della forma stabile, e si può quindi in base a quanto fu detto di sopra dedurre che si tratti di monotropia.

Della o-nitrobenzaldeide abbiamo anche cercato di determinare la velocità di cristallizzazione (K. G.) e vi siamo riusciti per la forma labile; come risulta dai numeri pubblicati più sotto essa è la sostanza organica più veloce che finora si conosca. Numero di germi (K. Z.) assai piccolo anche a bassa temperatura.

a 35,8: 10 mm. in 82; K. G. = 7,3	a 28,0:220 mm. in 17; K. G. = 777
" 34,2: 40 " " 85 " 28,2	" 25,1:100 " " 3,2 " 1875
" 32,2:140 " " 84 " 100,0	" 24,8:100 " " 2,8 " 2143
" 30,5:120 " " 22 " 327,8	" 14,0:100 " " 1,8 " 3333

La K. G. della forma stabile non si può determinare perchè a bassa temperatura si forma sempre prima la forma labile; quest'ultima poi si trasforma nell'altra, ma la velocità della trasformazione non può esser seguita perchè si produce un troppo gran numero di germi.

Un caso analogo a questo studiato da noi sarebbe l'altro del monocloruro di jodio studiato da Stortenbecker (loco citato). Quest'ultimo trovò con soluzioni di jodio per la forma α (p. d. fus. 27°,2) $K_1 = 112,5$ e quindi $Q_1 = 16$, per la forma β (p. d. fus. 13°,9) $K_2 = 117,6$ e quindi $Q_2 = 14$. Ciò starebbe in accordo con quanto venne dedotto e trovato da noi, poichè si tratta assai verosimilmente di monotropia. La notevole distanza fra i due punti di fusione deve però rendere assai labile la forma fondente più basso e difficile l'operare con essa. Infatti più tardi Oddo (1) non riuscì ad eseguire misure con quest'ultima, e trovò per la forma più stabile, numeri alquanto più bassi di quelli di Stortenbecker.

Consideriamo ora le curve di congelamento delle due modificazioni polimorfe in un diagramma in cui le ordinate indichino le temperature e le ascisse le concentrazioni. La fig. 3 rappresenta i fenomeni per i corpi enantiotropi e la fig. 4 per quelli monotropi: indichiamo in entrambe con $O_1 P_1$ la curva relativa alla forma fondente più alto, e con $O_2 P_2$ quella della forma che fonde più basso.

Sia ora MN la curva di solubilità di una sostanza qualunque che non dia soluzione solida. Si avranno in C_1 e C_2 i due punti criodratitici rispetto alle due modificazioni; si vede tosto che pei corpi monotropi C_2 (labile) corrisponde sempre ad una temperatura più bassa e ad una concentrazione mi-

(1) Gazz. chim. ital., 1901, II, 146.

nore di C_1 . (Almeno finchè si tratta di corpi aventi curve di solubilità con andamento normale e cioè più solubili a caldo che a freddo). La differenza

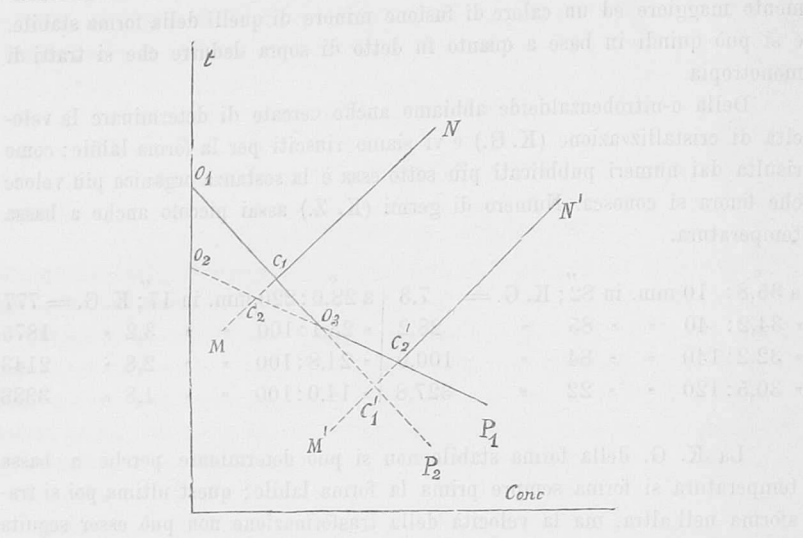


FIG. 3

di temperatura fra O_1 e C_1 non è però necessariamente minore di quella fra

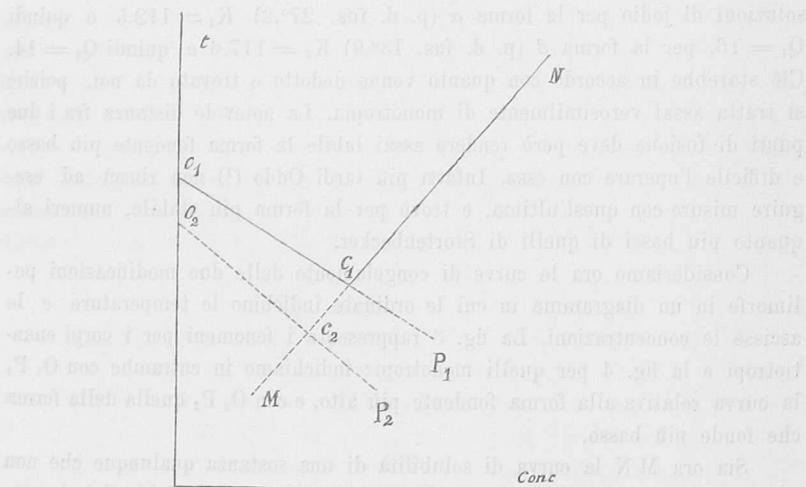


FIG. 4.

O_2 e C_2 , ma nel caso che MN sia molto inclinata sull'asse delle temperature, può anche essere maggiore.

Pei corpi enantiotropi la posizione relativa dei punti criodratrici resta la stessa di quella ora detta quando la curva MN tagli le curve di congelamento al disopra del punto di trasformazione O_3 . Se questa invece (come $M'N'$) le interseca al disotto di questo punto, il punto C'_2 (che è ora stabile) corrisponde a temperature e concentrazioni superiori a quelle riferentisi a C'_1 . In entrambi questi casi però la differenza di temperatura $O_1 - C_1$ (od $O_1 - C'_1$) è sempre maggiore di $O_2 - C_2$ (od $O_2 - C'_2$).

Determinazioni di punti criodratrici relativi ad entrambe le modificazioni di un corpo dimorfo erano finora state eseguite per alcuni sali idrati in acqua e per le due forme di JCl in presenza di iodio da un lato e di JCl_3 dall'altro; nessuna però in miscele in cui il corpo dimorfo funzioni da solvente. Noi abbiamo eseguito ed abbiamo ancora in corso di esecuzione alcune esperienze con joduro di metilene i cui risultati verranno pubblicati in modo particolareggiato in altro luogo.

In una prossima Nota considereremo i fenomeni che accadono quando il corpo disciolto formi soluzione solida con una sola o con entrambe le modificazioni del corpo dimorfo.

Chimica. — *Soluzioni solide fra nitro- e nitrosoderivati.*
Nota di G. BRUNI e A. CALLEGARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sull'ossidazione del pirrolo ad imide maleica.*
Nota di G. PLANCHER e F. CATTADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (1).

In una Nota presentata l'anno scorso a questa Accademia (2) abbiamo esposto i risultati dell'ossidazione del dimetilpirrolo asimmetrico colla miscela di Beckmann (3), che dà luogo alla formazione della imide citraconica o metilmaleica, ed abbiamo messo in relazione le nostre, colle ricerche di W. Küster sulla ematina (4) facendo rilevare come i fatti da noi scoperti

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale ed agraria della R. Università di Bologna.

(2) Questi Rendiconti, vol. XII, 1° sem., pagg. 10-13.

(3) Ann. der Chemie, 250-325.

(4) Berichte, XXXV, 2953.