

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

l'alcool metilpiperonilico, senza purificarla, cioè come fu ottenuta dalla reazione fondamentale già descritta. In queste condizioni, le tracce di sali inorganici contenuti nella soluzione eterea (ioduri, acetati e bisolfiti di sodio e di magnesio), eterificano l'alcool, che, a poco a poco, si trasforma in una massa cristallina giallastra, in massima parte costituita da etere metilpiperonilico.

Chimica. — *Sugli equilibri fra clorocanfora e bromocanfora* ⁽¹⁾. Nota di M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

Nel corso di esperienze sulla velocità di cristallizzazione di miscele isomorfe ⁽³⁾ ebbi occasione di verificare che la K. G. della bromocanfora viene aumentata coll'aggiunta di clorocanfora, e ciò in seguito alla formazione di soluzioni solide. Volli verificare se a tale comportamento eccezionale corrispondesse una speciale forma della curva di congelamento fra le due sostanze, ad esempio una curva che presentasse un massimo. La cosa avrebbe presentato interesse poichè è risaputo che un tal caso (di miscele isomorfe che fondono più alto di ambedue i componenti) non è ancora stato realizzato, per quanto sia preveduto dalla teoria; soltanto pel sistema speciale formato da due antipodi ottici, Roozeboom a Adriani ottennero una curva di tal genere.

L'esperienza mi condusse però a risultati più complessi; il sistema realizzato, pure preveduto dalla teoria, non si era ancora verificato sperimentalmente.

Prima di riportare i dati ottenuti descrivo quelle proprietà caratteristiche delle due sostanze in parola, che interessano nel nostro caso.

I due derivati alogenati di cui si tratta sono la α -bromocanfora e la α -clorocanfora ⁽⁴⁾; esse cristallizzano ambedue monocline, sono, come si vede dai dati che qui riporto ⁽⁵⁾, quasi perfettamente isomorfe.

		β	110:110	011:011
Clorocanfora monoclina	1.2079:1:0.9707	93.15	79.20	88.12
Bromocanfora "	1.2096:1:0.9725	93.49	79.48	100.12

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

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 4 giugno 1904.

⁽³⁾ Questi Rendiconti, 1904, I, 329.

⁽⁴⁾ Queste denominazioni si riferiscono alla nomenclatura adottata per simili composti dal Beilstein (Ergänzungsband III, pag. 355 seg.).

⁽⁵⁾ Graham-Otto, 3^a edizione, vol. III, pag. 255.

È però prevedibile la formazione di soluzioni solide in tutti i rapporti.

La bromocanfora impiegata era di quella che si trova in commercio, preparata per azione del bromo sulla canfora; la purificai cristallizzandola dall'alcool: fonde a 75° senza subire preventivamente alcuna trasformazione.

La clorocanfora fonde, secondo i dati degli autori, a 92°-95°; ma nel corso di precedenti esperienze⁽¹⁾ potei vedere che prima di fondere essa si trasforma in una massa d'apparenza gelatinosa. Vedremo in seguito di che cosa si tratta; in ogni caso è certo che soltanto al disotto di 75° è stabile la forma monoclinica della clorocanfora.

Preparai tale sostanza, secondo le indicazioni di Cazeneuve⁽²⁾, facendo passare cloro secco attraverso una soluzione alcoolica di canfora.

Prima curva di congelamento. — Ed ora ecco i dati relativi al congelamento delle varie miscele binarie che solidificando danno direttamente i cristalli monoclini:

Bromocanfora su 100 p. di miscela	Punto di congelamento
100.00	75.12
99.35	75.18
98.79	75.19
98.40	75.17
96.94	75.16
94.82	75.13
82.90	74.97
71.05	75.03
63.30	75.17
57.17	75.30
52.06	75.45
47.90	75.57
43.38	75.65
39.76	75.37 (?)

L'ultima misura è incerta perchè questa miscela prima di cristallizzare come la precedente, manifesta la tendenza a dare l'altra modificazione di

(¹) Bruni e Padoa, questi Rendiconti, 1903, II, 119.

(²) Bulletin de Chimie pure et appliquée, 38, 9.

cui parlo in seguito; perciò tale temperatura sarebbe piuttosto un punto di trasformazione.

Portando come ordinate le temperature e come ascisse le concentrazioni in peso (ho creduto inutile in questo caso calcolare le concentrazioni in mo-

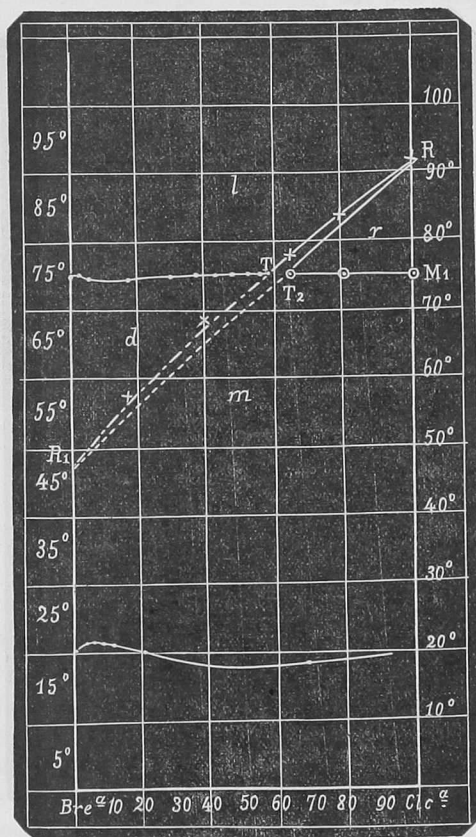


FIG. 1.

lecole) si ha la curva MT della fig. 1; l'andamento di questa curva di congelamento si può veder meglio nella stessa fig. 1 in basso, dove la curva è rappresentata in iscala diversa.

Il comportamento della clorocanfora con la bromocanfora è reso più chiaro dalla figura 2 nella quale ho rappresentato schematicamente l'andamento delle varie curve.

Come si vede, le miscele che contengono da 0 a 10 % di clorocanfora hanno punti di congelamento lievemente più elevati della bromocanfora

pura; aumentando ulteriormente le quantità della clorocanfora le temperature di congelamento diminuiscono fino alla concentrazione di circa 10 % di clorocanfora, dopo di che di nuovo aumentano regolarmente fino al punto di massimo C. Un tale comportamento, per quanto strano, non è però con-

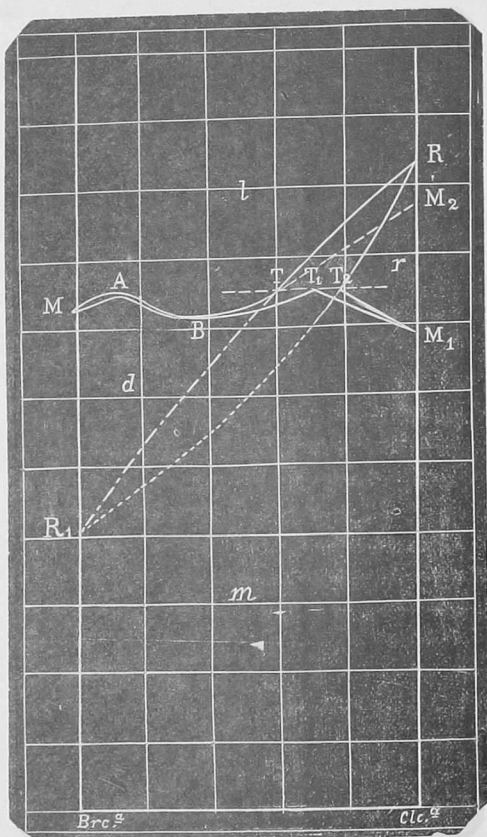


FIG. 2.

traddetto dalla teoria; e benchè gli innalzamenti delle temperature di congelamento delle miscele che contengono meno del 10 % di clorocanfora, rispetto al punto di congelamento della bromocanfora, siano assai piccoli, non si può tuttavia dubitare della loro esistenza, poichè li verificai più volte.

Esperienze quantitative. — Data la novità del caso, non era senza interesse la conoscenza della curva coniugata a quella di congelamento sopra descritta; importava cioè determinare la composizione delle soluzioni solide

che si separano dalle miscele liquide. Perciò eseguii due separazioni di cristalli misti con l'apparecchio di Van Bijlert; determinai nel seguente modo la composizione dei cristalli separati.

Col metodo di Carius, partendo da gr. 0.3 - 0.4 di cristalli, ottenevo una miscela di cloruro e bromuro d'argento; dal peso di questa si poteva già dedurre il rapporto fra cloro e bromo, e però la composizione della miscela: ma con questo metodo gli errori d'analisi influiscono eccessivamente sui risultati. La precisione raggiunta è assai maggiore quando si riduca una porzione della miscela di cloruro e bromuro d'argento, ad argento metallico; feci tale riduzione introducendo la miscela in un tubetto pesato di vetro infusibile, poi riscaldando e facendovi passare una corrente di idrogeno elettrolitico. Dal peso dell'argento ottenuto si calcola il rapporto fra cloro e bromo e quindi quello fra clorocanfora e bromocanfora.

Un errore di 0.10 % nell'argento porta una differenza di circa 0.60 % nella concentrazione della bromocanfora.

Ecco i risultati ottenuti:

Miscela iniziale		Cristalli separati gr.	Miscela AgCl.+AgBr. analizzata gr.		Ag. ottenuto	Composizione dei cristalli separati (Bromocanfora%)
Bromocanfora%	gr. di miscela impiegati					
83.61	13.5	1.2	0.1870	0.1136	} 58.00	
60.00	9.0	0.85	0.2600	0.1683		
			0.2630	0.1700		

È dunque evidente che la curva coniugata MT si mantiene vicinissima alla curva di congelamento.

Inoltre l'andamento di tale curva coniugata si può anche prevedere teoricamente; applicando alla curva di congelamento MT il principio di Gibbs (1) che in ogni sistema in equilibrio a pressione determinata è stabile quella fase che ha il minor potenziale termodinamico, non riesce difficile vedere che la curva coniugata deve risultare tangente alla curva di congelamento tanto in A quanto in B (fig. 2). In altri termini in quei punti si debbono separare dal liquido miscele cristalline della stessa composizione delle rispettive miscele liquide.

Fenomeni di trasformazione. — Prima di procedere oltre, occorre rendersi conto della vera natura della trasformazione che subisce la clorocanfora prima di fondere. Intanto cercai di determinare con esattezza il punto di trasformazione; si mostrarono inadatti a quest'uopo il metodo dilatometrico e il metodo termico. Assai bene si presta invece quello basato sulla velocità di trasformazione. Consiste nell'osservare in uno dei soliti tubetti che servono per

(1) Come ha fatto già Roozeboom in casi simili (Zeitschr. für physik. Ch. XXX, 385).

misure di velocità di cristallizzazione, immerso in un bagno, con quale velocità proceda la trasformazione dell'una modificazione nell'altra. Facendo l'esperienza a varie temperature in vicinanza del punto di trasformazione, si arriva a trovare una temperatura alla quale le due modificazioni rimangono stazionarie l'una di fronte all'altra, poichè la velocità di trasformazione (U. G.) è diventata nulla. Questo è evidentemente il punto di trasformazione.

Per la velocità di trasformazione ottenni i seguenti valori:

Temperatura del bagno	U. G. mm. per 1'	Osservazioni
75.0°	0.0	—
74.0	12	Nessun germe spontaneo
73.0	34	" " "
71.5	82	" " "
67.0	600	" " "
63.5	1250	" " "
60.0	2100	" " "
50.0	Non meno di 2400	Germi

Queste misure si riferiscono alla velocità di trasformazione della forma stabile ad alta temperatura nella forma monoclina; non è possibile in questo caso eseguire misure per la trasformazione inversa.

Ciò posto occorre sapere di che natura fosse la modificazione stabile sopra 75°; per vedere se la sostanza era cristallina ne cercai il punto di congelamento tra 90° e 95°, ma senza alcun risultato; ne conclusi che, o la sostanza non era cristallina, oppure possedeva un calore di fusione tanto piccolo da rendere impossibile qualsiasi misura termometrica. Per decidere la questione mi rivolsi al chiarissimo prof. E. Artini, il quale da un accurato esame microscopico dedusse che al disotto di 91° — 91.5 la clorocanfara cristallizza in begli scheletri monometrici; non è possibile ottenere qualsiasi sopraffusione, ciò che, insieme all'aspetto jalino che assume la sostanza a pochi gradi sotto il punto di fusione, mi aveva fatto supporre trattarsi di una modificazione amorfa o gelatinosa. Io stesso ho poi constatato a temperature poco inferiori al punto di fusione, la formazione di questa modificazione cristallina, dotata di non grande velocità di cristallizzazione e di notevole numero di germi o centri spontanei di cristallizzazione. La trasformazione che ha luogo a 75° consiste nel passaggio da questa forma monometrica a quella monoclina, o viceversa; si può *sopraraffreddare* al disotto di 75° (anche fino a 50°) la clorocanfara monometrica, ciò che mi permise di fare le già descritte misure di U. G.

La clorocanfara è dunque dimorfa enantiotropa.

Ciò posto determinai le temperature di trasformazione di alcune miscele con bromocanfora. Così una miscela che contiene il 20 % di bromocanfora si trasforma a 75°.3; una miscela al 35 % si trasforma a 75°.6. Miscele che contengono più del 40 % di bromocanfora fondono senza trasformarsi.

Nelle esperienze finora eseguite si hanno esempi di sostanze che abbassano il punto di trasformazione di altre con le quali danno soluzioni solide; qui si ha al contrario un piccolo innalzamento del punto di trasformazione. Questo caso è perfettamente analogo a quello degli innalzamenti termometrici dei punti di congelamento nei casi di formazione di soluzioni solide con coefficienti di ripartizione maggiori dell'unità.

Seconda curva di congelamento. — Per stabilire come si comporta la bromocanfora con la clorocanfora monometrica, e non potendo eseguire per ragioni già dette esperienze crioscopiche, mi limitai ad osservare i punti di fusione di varie miscele col metodo comune.

Miscela Bromocanfora %	Punto di fusione	Osservazioni
0.0	92°	Le varie miscele fondono nettamente
20	84	
40	78	
60	69	Punto di fusione labile
83	58	" " "

Si vede che questa seconda curva di congelamento va ad incontrare la prima descritta; ma, ciò che più interessa, *questa curva può essere realizzata completamente.* Difatti le miscele che contengono più del 40 % di bromocanfora sono stabili soltanto nella forma monoclina; ma possono essere anche ottenute nella forma monometrica allo stato labile sopraraffreddandole allo stato liquido avendo cura di evitare la presenza di germi monoclini. Si possono anche osservare i punti di fusione labili di tutte queste miscele, anche di quelle che contengono pochissima clorocanfora. Inoltre il prof. Artini è riuscito sopraraffreddando la bromocanfora pura, a ottenerla qualche volta nella forma monometrica corrispondente alla forma superiore della clorocanfora; non poté però determinare con sicurezza il punto di fusione labile. Tale punto tuttavia è probabilmente a 45° — 46°.

Io pure potei osservare lo stesso fenomeno; la bromocanfora è dunque dimorfa monotropa e la sua forma labile monometrica dà una serie continua di cristalli misti con la forma monometrica della clorocanfora. La curva coniugata a quella di congelamento RTR₁, si deve ritenere che si mantenga sempre vicinissima, poichè tutte le miscele monometriche fondono assai nettamente, ciò che sta a dimostrare che nel passaggio dello stato solido a quello liquido si hanno delle variazioni minime nelle concentrazioni.

Misure di K. G. e U. G. — Le seguenti misure si riferiscono alla velocità di cristallizzazione di alcune miscele monocline e alla velocità di trasformazione di miscele monometriche in monocline; analoghe misure ho fatto pei componenti puri.

Miscela Bromocanfora %	Sopraraffreddamento		Osservazioni
100	23°	K. G. 1900	Germi
96.8	23	" 2100	"
83	21	U. G. 2140	Nessun germe
"	23	" 2700	Qualche germe
"	21.5	" 2750	Germi

Miscela Bromocanfora %	Sopraraffreddamento	U. G.	Osservazioni
35	17°	2400 circa	Germi
—	23	3000 "	"
20	23	2400 "	"
Clorocanfora pura	25	2400 "	"

Sebbene non si possano determinare con sicurezza i massimi di K. G. e U. G., si può ritenere accertato che le varie miscele hanno rispettivamente una K. G. e una U. G. superiori a quelle dei componenti puri.

Riassumendo, l'esperienza dimostra che clorocanfora e bromocanfora sono *completamente isodimorfe*, cioè danno due serie distinte di cristalli misti in tutti i rapporti, gli uni monoclini, gli altri monometrici. Esiste un punto triplo (T, T_1, T_2) a $75^{\circ}.6$ nel quale coesistono il liquido, cristalli monoclini e cristalli monometrici, i quali tutti contengono intorno a 40% di bromocanfora, poichè dai dati ottenuti risulta che sono assai vicini i punti T, T_1, T_2 . In T convergono le curve di congelamento MT, M_2T e RT . La M_2T è una curva labile che non ho potuto osservare; essa sarebbe costituita dai punti di fusione delle miscele enantiotrope, le quali come tali dovrebbero avere i punti di fusione più elevati dei punti di trasformazione situati sulla M_1T_2 ; nel punto T_2 si tagliano la curva coniugata RR_1 e la curva di trasformazione M_1T_2 . Nel campo l si hanno miscele liquide, in r cristalli misti monometrici, in m , cioè al di sotto della linea MTM_1 , tutte le miscele sono allo stato di soluzioni solide monocline; inoltre al disotto di R_1, T_2, M_1 tutte le miscele possono esistere allo stato labile in forma monometrica. Il sistema presenta ancora questa particolarità: che tutte le miscele sono dimorfe; nel punto multiplo si ha il passaggio da miscele dimorfe a monotrope a miscele dimorfe enantiotrope.

Dal quadro precedente risulta che il sistema costituito da clorocanfora e bromocanfora è uno di quelli previsti dal Roozeboom (1) e finora non verificati sperimentalmente: soltanto che il Roozeboom ha limitato le sue considerazioni ai tratti stabili delle curve di congelamento e coniugate, mentre io ho potuto osservare completamente la curva RR_1 . Questo fatto costituisce a mio parere una ragione per ritenere che nei casi di isodimorfismo si debbano assumere curve di congelamento e curve coniugate *complete*, e cioè che per le curve stesse non si debbano considerare soltanto i tratti stabili AP e BP (vedi fig. 3) che vanno dai punti di fusione al punto criodratrico, ma anche

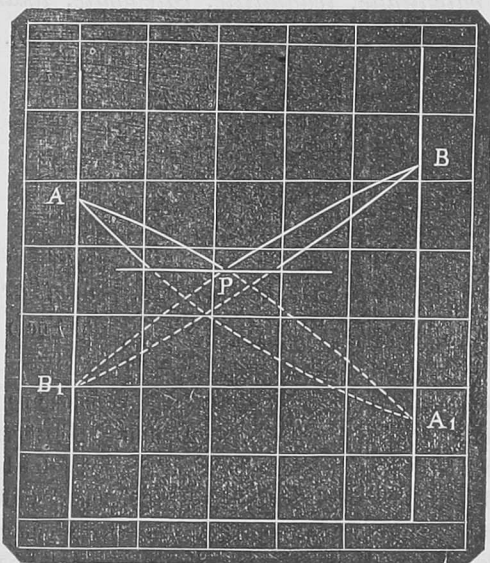


FIG. 3.

quei tratti labili, che probabilmente spesso si potranno realizzare, e che vanno da quel punto ai punti di fusione A_1 e B_1 delle corrispondenti modificazioni polimorfe. Tali punti di fusione saranno sempre labili, mentre quelle varie modificazioni potranno avere o no un campo di stabilità a seconda che si tratti di dimorfismo monotropo o enantiotropo. In altri termini si dovrebbe ritenere che nei casi di isodimorfismo, alla forma propria di ciascun componente corrisponda una forma (labile o no) assai simile dell'altro, colla quale è possibile la miscibilità completa allo stato solido. Perciò ho disegnato come curve continue

(1) *Umwandlungspunkte bei Mischkrystallen*, Zeitschr. für physik. Ch. XXX, 426, fig. 14.

le AA₁, BB₁; le rispettive curve coniugate avranno con quelle comuni gli estremi.

Il dott. Bruni, che è della stessa opinione sull'argomento, esporrà tra breve in proposito considerazioni teoriche.

In una prossima Nota dirò di un altro caso che viene a confermare ciò che ora ho esposto.

Mineralogia. — *Contributo alla mineralogia della Sardegna. I. Atacanite, valentinite, leadhillite, caledonite, linarite ed altri minerali dell'Argentiera della Nurra (Portotorres).* Nota di ALBERTO PELLOUX, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisiologia. — *Ricerche sulla composizione dell'aria negli alveoli polmonari alla pressione normale e nell'aria rarefatta.* Nota del dott. A. AGGAZZOTTI ⁽¹⁾, presentata dal Socio A. MOSSO ⁽²⁾.

Per conoscere quali sono i mutamenti che succedono nella composizione chimica dell'aria espirata per effetto della diminuita pressione, invece di analizzare tutta l'aria che esce dai polmoni, pensai per consiglio del prof. A. Mosso di esaminare solo l'aria di riserva degli alveoli polmonari a differenti pressioni barometriche. Respirando tranquillamente, a un certo punto facevo un'espiazione profonda contraendo con forza i muscoli espiratori in modo da cacciar fuori una certa quantità dell'aria di riserva e l'ultima parte di quest'aria, raccolta, serviva all'analisi.

Con un contatore ad acqua, ho più volte valutato su me stesso, la quantità d'aria emessa a questo modo con una espiazione profonda, trovandola in media di litri 2: e ho veduto che la quantità d'aria che si può ancora emettere dopo questa espiazione profonda, contraendo fino al massimo i muscoli espiratori, è di circa mezzo litro: però bisogna osservare che nelle nostre esperienze non studiamo le alterazioni che si manifestano in tutti questi 500 c.³ d'aria; ma soltanto in 160-190 c.³; quest'ultima porzione dell'aria di riserva, viene raccolta per mezzo di due boccie a doppia apertura, della capacità di circa 250 c.³ (v. fig.) riunite fra loro con un tubo di gomma

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di fisiologia nella Università di Torino.

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 4 giugno 1904.