

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

Chimica fisica. — *Sulle diminuzioni della velocità di cristallizzazione provocate da sostanze estranee* (1). Nota di M. PADOA e D. GALEATI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nella Zeitschrift für physikalische Chemie (vol. XLVIII, pag. 467) venne or ora pubblicato un lavoro di F. Dreyer eseguito per iniziativa di Tammann, sulla velocità di cristallizzazione di miscele binarie. Prima di conoscere questa Nota noi avevamo ultimato una serie di ricerche sull'argomento; perciò ne riassumiamo subito i risultati, riserbando di esporli più estesamente nella Gazzetta Chimica.

In una Nota precedente (2) uno di noi ebbe ad esprimere dei dubbi sulla validità della proposizione di Pickardt (3), secondo il quale quantità equimolecolari di corpi sciolti in una data sostanza produrrebbero uguali diminuzioni della velocità di cristallizzazione (K. G.). Questi dubbi provenivano dai risultati ottenuti sperimentando coll'impiego di sostanze normali di confronto con altre che possono dare con la primitiva delle soluzioni solide. Si noti che qualsiasi risultato contraddittorio aveva sempre un valore, tenuto conto che il Pickardt aveva ritenuto di poter stabilire quel principio sperimentando su due soli solventi: cosa che sembra insufficiente quando si consideri che questa pretesa legge degli abbassamenti molecolari della K. G. dovrebbe essere unicamente basata sull'esperienza, la teoria non permettendo finora di stabilire nessuna relazione con le leggi generali riguardanti le soluzioni diluite.

Per poter venire a qualche conclusione attendibile su questo argomento abbiamo dunque effettuato parecchie esperienze sempre operando nella preparazione delle soluzioni, come già fece il Pickardt, cioè calcolando le concentrazioni in molecole.

Gli *abbassamenti* della velocità di cristallizzazione sono le differenze fra la velocità massima della sostanza pura e le velocità massime delle varie miscele. Ora l'A. citato calcola gli abbassamenti partendo da una K. G. massima della sostanza assolutamente pura, un po' superiore a quella osservata, calcolandola in base a esperienze preliminari d'inquinamento. Il procedimento da lui seguito è questo: ammettendo verificate preventivamente le leggi che gli abbassamenti di K. G. sono uguali per soluzioni equimolecolari, e sono proporzionali alle radici quadrate delle concentrazioni, chiamando con

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

(2) Questi Rendiconti, 1904, I, 320.

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

G_o la velocità massima osservata, con G_R la velocità massima incognita della sostanza assolutamente pura e con K la costante di abbassamento molecolare della K. G., si ha:

$$(1) \quad G_R - G_o = K \sqrt{x}$$

dove x è il numero di molecole d'impurità che ancora contiene la sostanza avente la massima velocità osservata. In questa espressione, essendosi determinato K con esperienze preliminari e fissando per G_R dei valori un po' maggiori di G_o , si ricavano i corrispondenti valori di x . Se ora si fanno esperienze aggiungendo quantità note (c_n) d'impurità si avrà;

$$G_R - G_n = K \sqrt{c_n + x}$$

dove G_n è la velocità osservata della miscela. Ponendo in questa espressione in luogo di G_R ed x quei valori che si corrispondono due a due per la (1), si può ricavare K ; a seconda della concentrazione c_n si ottengono dei valori di K che coincidono più o meno bene. Ora quel valore di G_R che faceva concordare meglio i valori osservati per K a diverse concentrazioni, venne assunto dal Pickardt come velocità massima del solvente assolutamente puro.

Sopra un tale procedimento osserviamo: 1° che per trovare il valore di G_R occorre ammettere fin da principio vera la legge che appunto si vuol dimostrare; tutt'al più questo metodo di correzione sarebbe logico se si impiegassero dei dati sperimentali ottenuti con alcune sostanze per correggere i dati relativi ad altre sostanze, ciò che non sembra abbia fatto il Pickardt; 2° che tutta questa complicazione di calcoli non è giustificata dai risultati sperimentali, nei quali si hanno delle deviazioni dalla supposta legge ben più importanti delle differenze portate da queste correzioni.

Per queste ragioni abbiamo calcolato nelle nostre esperienze gli abbassamenti della K. G. in base alle velocità massime osservate; del resto ciò non porta differenza sulle conclusioni alle quali si è condotti. Come sostanze sciolte abbiamo naturalmente impiegato corpi aventi pesi molecolari assai diversi tra loro; come solventi adoperammo le seguenti sostanze:

1. *α -naftilammina*. — K. G. massima 65,4; sostanze sciolte e loro pesi molecolari: alcool amilico (88), anilina (93), dibenzile (182), benzofenone (182), trifenilmetano (244), tribromofenolo (331), lepidene (372), isobidesile (390). Per soluzioni contenenti quattro mol. di ogni singola sostanza su 100 di naftilammina si hanno rispettivamente le seguenti diminuzioni di K. G.: 26,9, 34,4, 35,4, 31,2, 47,7, 45,4, 57,8, 58,5. Analogamente per soluzioni mono-molecolari.

2. *Difenilamina*. — K. G. massima 112,5. Sostanze sciolte: alcool amilico, bromoformio (253), fenantrene (178), dibenzile, benzofenone, trife-

nilmetano, lepidene, isobidesile. Diminuzioni di K. G. per soluzioni di quattro molecole: 14,2, 27,4, 49,5, 37,0, 37,5, 81,5, 96,8, 97,2.

Nella fig. 1 abbiamo disegnato alcune delle curve della K. G. di miscele equimolecolari; sono evidenti le enormi differenze fra le diminuzioni provocate da diverse sostanze.

3. *Benzile*. — K. G. massima 450. Sostanze sciolte: naftalina (128), fenantrene, dibenzile, benzoino (212), trifenilmetano, lepidene, isobidesile.

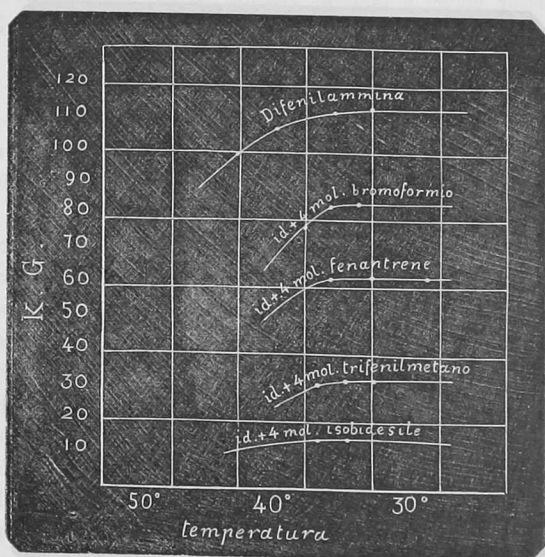


FIG. 1.

Diminuzioni di K. G. per soluzioni monomolecolari: 58, 85, 43, 72, 149, 198, 204.

4. *Benzofenone*. — I risultati delle precedenti esperienze ci persuasero a fare misure col benzofenone, che venne impiegato da Pickardt per la maggior parte delle sue esperienze. K. G. massima da noi osservata 56,4. Sostanze sciolte: alcool amilico, anilina, nitrobenzolo (123), bromoformio, idrochinone (110), naftalina, α -naftolo (144) difenilammina (169), fenantrene, dibenzile, anidride benzoica (226), trifenilmetano, lepidene, isobidesile. Diminuzioni di K. G. per soluzioni di quattro molecole: 13,0, 29,6, 16,7, 15,9, 31,9, 34,8, 35,2, 28,4, 24,9, 22,8, 27,9, 38,4, 51,1, 49,1.

Per quelle sostanze che anche Pickardt aveva impiegato, i nostri risultati concordano abbastanza bene coi suoi; ma anche col benzofenone tali risultati sono tutt'altro che favorevoli alla regola di Pickardt; ciò si vede anche assai bene dalla fig. 2.

Del resto anche lo stesso Pickardt dovette tener conto di parecchie discordanze negli abbassamenti di K. G. osservati, da lui attribuite a fenomeni di associazione o dissociazione (?) delle sostanze sciolte. Tali sostanze erano: nitrobenzaldeide, dinitrobenzolo, azobenzolo, nitrotoluolo, chinone, resorcina. Ora noi, ritenendo poco probabile che ciò avvenisse per simili sostanze che di solito si comportano normalmente, abbiamo determinato di alcune i pesi molecolari per via crioscopica sciogliendoli nello stesso benzofenone;

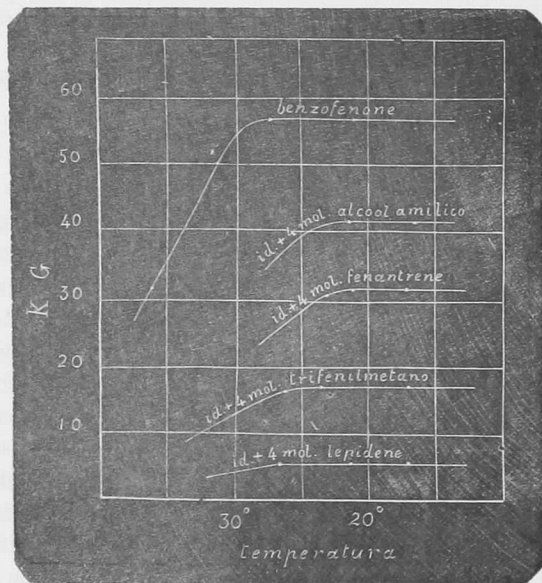


FIG. 2.

ottenemmo numeri perfettamente normali. Dunque a tutte le eccezioni da noi osservate sono da aggiungere quelle numerose, ammesse ed erroneamente spiegate dal Pickardt per le soluzioni in benzofenone e in anidride benzoica.

In base alle nostre esperienze si sarebbe portati a concludere che le diminuzioni della K. G. sono tanto più forti quanto più grande è la molecola della sostanza sciolta e cioè quanto maggiore è il peso della impurità presente. Ciò si spiegherebbe considerando che la sostanza madre che cristallizza viene in ciò ostacolata tanto più quanto maggiore è la quantità di impurità da cui deve prima separarsi, indipendentemente dalla natura di questa impurità. Senonchè dalle misure fatte adoperando come impurità dei liquidi come l'anilina, il nitrobenzolo, il bromoformio, l'alcool amilico, risultano diminuzioni di K. G. quasi sempre minori di quelle ottenute con quantità equimolecolari di altre sostanze; e ciò anche se quei liquidi hanno un peso molecolare elevato.

Questo dimostra che i fenomeni sono qui più complessi di quanto si potrebbe a tutta prima supporre: forse un fattore che esercita una notevole influenza è l'attrito interno delle miscele che cristallizzano. Già Harold H. Wilson (1) espresse l'opinione che la K. G. di una sostanza pura sia in relazione (inversamente proporzionale) con l'attrito interno del suo liquido di fusione, e tentò dimostrarlo con esperienze. Se ora questo si ammette per sostanze pure, è ovvio che l'introduzione di impurità influirà in modo assai vario sull'attrito interno della miscela liquida, e perciò sulla velocità di cristallizzazione. Così l'impiego di impurità come l'alcool amilico, il bromoformio, ecc., darebbe miscele aventi un attrito interno minore che negli altri casi, e con ciò sarebbe giustificata la maggior velocità da noi osservata. Tuttavia le esperienze fatte finora in proposito non sono abbastanza numerose nè complete per poter dare un giudizio sicuro.

Riguardo poi alle regole di Pickardt noi siamo tratti alle seguenti conclusioni:

I. Secondo Pickardt le diminuzioni di K. G. sono proporzionali alle radici quadrate delle concentrazioni; così l'abbassamento prodotto da quattro molecole dovrebbe esser doppio di quello che dà una molecola.

Ora, da una statistica fatta sulle nostre esperienze si vede che questa regola si verifica bene in tre casi, abbastanza bene in dodici casi, mediocrementemente in sette casi, e non si verifica affatto in dieci casi. È bene notare che tale regola potrebbe esser valida per ogni singola sostanza anche indipendentemente dalla validità del principio degli abbassamenti molecolari, poichè in luogo delle concentrazioni in molecole si possono considerare le concentrazioni in peso. Ma, come si vede, si hanno parecchie eccezioni, e quindi si deve ritenere che se anche vi è una relazione generale fra le concentrazioni e gli abbassamenti di K. G. prodotti da ogni sostanza, dovrà essere espressa da una formula più complessa di quella considerata dal Pickardt.

II. Riguardo alla regola degli abbassamenti molecolari della K. G. si deve negarle ogni validità se si considera: che quelle stesse esperienze di Pickardt, che secondo lui verrebbero a confermarla, diedero per risultato dei valori di K che oscillano pel benzofenone fra 14 e 22 e fra 5 e 9 per l'anidride benzoica; che quelle esperienze furono fatte con sostanze di K. G. relativamente piccola, nelle quali le deviazioni dalla pretesa regola non risultano così grandi in valore assoluto come con sostanze di maggior K. G.; e finalmente che una legge di tal natura non avrebbe per ora nessun fondamento teorico, e però per sostenerne la validità occorrerebbe che essa si verificasse sperimentalmente in modo assai soddisfacente, mentre come si è visto avviene precisamente il contrario.

F. Dreyer, nel lavoro citato in principio di questa Nota, in base alle esperienze fatte impiegando come solvente la formanilide, viene a conclusioni simili alle nostre sulle regole di Pickardt.

(1) Centralblatt 1900, II, 515.