

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

una diminuzione di temperatura rende le bande più nette ed intense: di più esaminò l'azione del campo magnetico. Dallo spostamento delle bande nel campo magnetico egli dedusse che alcune siano dovute ad elettroni positivi, altre ad elettroni negativi; e dalla variazione di assorbimento colla temperatura egli concluse che « il numero degli elettroni assorbenti che producono una data banda di assorbimento deve essere molto minore del numero totale degli atomi cui è dovuta quella banda, vale a dire solo una piccola porzione delle molecole del corpo prende parte contemporaneamente all'assorbimento ».

Seguendo questo ordine di idee mi sembra che si possa trarre questa conclusione molto probabile, che cioè *nel caso delle soluzioni considerate una piccola parte soltanto degli ioni sia contemporaneamente in stato di assoluta libertà e quindi capace di vibrazioni proprie, secondo le idee del Lenard, mentre, la massima parte degli ioni essendo legata a molecole del solvente, la mobilità media, che risulta dalle determinazioni di coefficienti di trasporto e conducibilità, non è in alcuna relazione coll'assorbimento prodotto dalla soluzione.*

Da ciò che precede si comprende facilmente come sarebbe di notevole importanza il poter dare una dimostrazione sperimentale diretta della presenza di tali ioni liberi in alcune soluzioni, come pure lo stabilire per quali particolari proprietà e circostanze, soltanto alcune specie di ioni possano restare in soluzione con quel grado di libertà che è necessario, affinché essi siano capaci di vibrazioni proprie.

**Chimica.** — *Influenza delle impurità sui limiti inferiori della cristallizzazione* <sup>(1)</sup>. Nota di M. PADOA e L. MERVINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Lo studio dei fenomeni di congelamento delle miscele binarie è notoriamente assai approfondito per ciò che riguarda l'influenza delle sostanze sciolte sui punti di congelamento; e così pure venne studiata tale influenza sui valori che assume la velocità di cristallizzazione <sup>(2)</sup>. Ma i corpi o almeno parte di essi, sono anche dotati di un limite inferiore di cristallizzazione,

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

<sup>(2)</sup> Sulla velocità di cristallizzazione in genere vedi il libro di Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen*. Sul comportamento delle miscele binarie, vedi: Bogojawlensky, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* XXVII, 585; Pickardt, *ibid.*, XLII, 17; Dreyer, *ibid.*, XLVIII, 467; Padoa, *Rendiconti Acc. Lincei*, 1904, I, 329; Padoa e Galeati, *ibid.*, II, 107. Sul comportamento di varie sostanze nella trasformazione dallo stato vetroso a quello cristallino vedi: Tammann, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1904, 532; Guertler, *Zeitschrift für Anorganische Chemie*, 40, 268.

e noi abbiamo creduto non privo d'interesse lo studio delle variazioni che quel limite subisce quando alle sostanze pure si sostituiscono miscele binarie.

Quando si sopraraffredda il liquido di fusione di una sostanza pura in un tubo di vetro di piccolo diametro, e poi vi si aggiunge un germe cristallino della stessa sostanza, si osserva che la propagazione della cristallizzazione procede con una velocità diversa a seconda delle varie sostanze. Per una stessa sostanza la velocità di cristallizzazione (che indicheremo al solito con K. G., espressa in millimetri per minuto) cresce dapprima col sopraraffreddamento: in alcuni casi assume un valore massimo e comincia subito a diminuire; in altri casi la velocità massima si mantiene costante per un certo intervallo di temperature, quindi diminuisce. Quando la formazione spontanea di germi cristallini non impedisce le osservazioni, con sopraraffreddamenti sufficientemente grandi si può talvolta osservare che la K. G. si annulla di nuovo; al

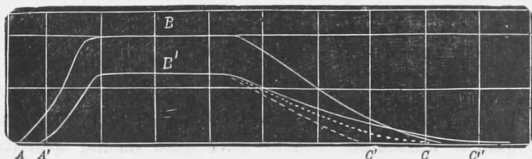


FIG. 1.

disotto del limite al quale ciò accade la sostanza è amorfa e vetrosa, nè può più cristallizzare. Si può dunque dire che esiste per queste sostanze un intervallo di temperature che si potrebbe chiamare *campo di cristallizzazione*, compreso fra il punto di fusione e quel limite inferiore, caratteristico per ogni sostanza, e nel quale soltanto può avvenire la cristallizzazione della sostanza stessa.

Essa può esistere cristallina al disotto del limite inferiore purchè abbia cristallizzato prima nel detto intervallo; al disopra del punto di fusione non si è osservato ancora, nè forse è possibile, che possa esistere allo stato solido.

Rappresentando sulle ascisse i sopraraffreddamenti e sulle ordinate le K. G., il comportamento descritto sarebbe rappresentato da una curva del tipo A B C (fig. 1). L'influenza dell'aggiunta di una seconda sostanza sul punto di congelamento è ben nota; coll'abbassarsi del punto di congelamento si abbassa anche la K. G. Rimaneva ora a vedersi come si spostava il punto C: I. Se tale punto si innalza si avrà una curva del tipo A' B' C': in tal caso si può prevedere che l'aggiunta di maggiori quantità d'impurità restringerebbe ancora il campo di cristallizzazione, finchè questo, in un caso ideale, potrebbe ridursi ad un punto e poi sparire; si avrebbe allora, in una data miscela, l'impossibilità della cristallizzazione, o ancora l'impossibilità della

formazione di un criodrato. II. Se il limite inferiore si abbassa si avrà una curva del tipo A' B' C''; in questo caso l'aumento della concentrazione potrebbe condurre ad uno spostamento del campo di cristallizzazione verso temperature più basse. III. Finalmente, rimanendo il limite inferiore costante in C si restringerebbe come nel primo caso il campo, per l'abbassamento del punto di congelamento, colla possibilità dello stesso caso limite.

Vediamo ora quali risultati ha dato l'esperienza: dalle ricerche di Tamman e dei suoi allievi e da quelle eseguite in questo laboratorio si rileva che alcune sostanze si prestano al nostro scopo. Tali sono il *trifenilmetano*, la *diacetilcotoina*, la *salipirina*.

Assai spesso vennero fatte esperienze per esaminare tutto l'andamento delle curve della K. G.; riserbandoci di esporre altrove per esteso tutti i dati, ci limitiamo qui a dare i valori della K. G. soltanto nei casi specialmente interessanti, ed a riportare le temperature ottenute nei limiti inferiori.

#### Trifenilmetano.

Questo corpo è dimorfo monotropo; se si raffredda il suo liquido di fusione a 4 o 5 gradi sotto zero si osserva la formazione di germi cristallini labili, i quali si trasformano in breve nella forma stabile; questa non si propaga affatto nella massa amorfa a temperature inferiori a  $-7^{\circ}$  (1); come pure non si formano nè si trasmettono i germi della forma labile al disotto di quel limite.

Nelle misure seguenti la velocità si intende annullata rispetto alla forma stabile; del resto risulta che quando lo era per l'una forma, lo era anche per l'altra.

#### Miscela con benzofenone (2):

|                  |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
|------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Concentrazione % | 1,22          | 6,08          | 9,65          | 10,03         | 13,90         | 20            | 28,28         | 34,83         | 39,14         |
| Limite superiore | $-11^{\circ}$ | $-12^{\circ}$ | $-10^{\circ}$ | $-10^{\circ}$ | $-10^{\circ}$ | $-10^{\circ}$ | $-10^{\circ}$ | $-10^{\circ}$ | $-10^{\circ}$ |

Non si poté aumentare ancora la quantità di benzofenone, perchè questo cominciava a cristallizzare. Il comportamento di queste miscele si avvicina, come si vede, al tipo III da noi previsto, anche per la forma delle curve della K. G., come si potrebbe dedurre dalle misure relative, che qui non riportiamo. Rappresentando sulle ascisse le concentrazioni e sulle ordinate i limiti superiori osservati si avrebbe una curva come quella della fig. 2.

*Miscela con alcool amilico.* — Non potemmo ottenere il limite inferiore per nessuna di queste miscele, benchè si raffreddassero a  $-25^{\circ}$  e a

(1) Bruni e Padoa, Rend. Acc. Lincei, 1903, II, 122.

(2) Le concentrazioni sono calcolate su 100 parti di miscela.

—30°. Per ciò che riguarda le K. G. osservammo una anomalia che a quanto ci consta non fu ancora notata.

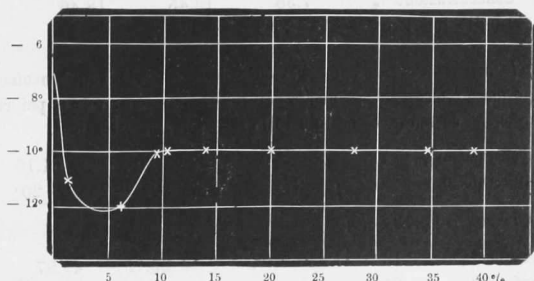


FIG. 2.

Con tutte le miscele sperimentate notammo che la K. G. aumenta fino a un certo limite col sopraraffreddamento poi diminuisce lievemente e finalmente ricresce per raggiungere un massimo. Riportiamo le misure per la

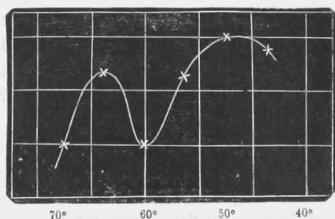


FIG. 3.

concentrazione del 18,80%, alla quale si riferisce anche il diagramma qui accanto (fig. 3).

|             |       |       |       |       |       |       |    |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|
| Temperatura | 70    | 65    | 60    | 55    | 50    | 45    | 40 |
| K. G.       | 10,02 | 12,84 | 10,02 | 12,56 | 14,05 | 13,63 | —  |

*Miscele con anilina.* — Il comportamento di queste miscele è analogo a quello delle precedenti, per ciò che riguarda la K. G. Rispetto al limite inferiore dobbiamo osservare che fu trovato per due miscele; ad una concen-

trazione del 18,46 % ed oltre non fu potuto osservare neppure raffreddando a  $-50^{\circ}$ .

|                  |               |               |       |
|------------------|---------------|---------------|-------|
| Concentrazione % | 7,58          | 12,45         | 18,46 |
| Limite inferiore | $-22^{\circ}$ | $-22^{\circ}$ | —     |

*Miscela con apiolo.* — Come pel caso delle miscele con benzofenone, si ha dapprima un forte abbassamento del limite inferiore; questo poi risale fino a mantenersi costante per un intervallo esteso di concentrazioni.

|                  |   |               |               |               |               |
|------------------|---|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Concentrazione % | 5 | 23,69         | 37,67         | 46,50         | 61,16         |
| Limite inferiore | — | $-24^{\circ}$ | $-22^{\circ}$ | $-20^{\circ}$ | $-20^{\circ}$ |

*Miscela con  $\alpha$ -naftilamina:*

|                  |               |       |               |               |               |               |
|------------------|---------------|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Concentrazione % | 6,18          | 13,59 | 21,77         | 35,70         | 49,97         | 60            |
| Limite inferiore | $-25^{\circ}$ | —     | $-18^{\circ}$ | $-18^{\circ}$ | $-12^{\circ}$ | $-11^{\circ}$ |

#### Diacetilcotoina.

Fra le poche sostanze pure per le quali fu osservato il limite inferiore, è la cotoina (<sup>1</sup>); noi potevamo disporre di una certa quantità del diacetilderivato di questa sostanza e abbiamo voluto vedere se per caso anche questo avesse pure le quantità da noi cercate per le nostre esperienze. Le seguenti misure dimostrano che difatti ciò avviene; la diacetilcotoina ha una velocità piccolissima che si annulla a temperatura relativamente elevata.

Il punto di fusione della sostanza pura è  $92^{\circ}$

|             |              |              |              |              |              |              |              |
|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Temperatura | $75^{\circ}$ | $70^{\circ}$ | $65^{\circ}$ | $60^{\circ}$ | $55^{\circ}$ | $45^{\circ}$ | $20^{\circ}$ |
| K. G        | 0,126        | 0,126        | 0,157        | 0,185        | 0,243        | 0,153        | 0,000        |

*Miscela con benzofenone.* — Per le concentrazioni sperimentate il limite inferiore si mantiene costante a  $0^{\circ}$ .

|                  |             |             |             |             |
|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Concentrazione % | 14,15       | 22,31       | 33,65       | 41,35       |
| Limite inferiore | $0^{\circ}$ | $0^{\circ}$ | $0^{\circ}$ | $0^{\circ}$ |

*Miscela con bromonitrobenzolo.* — In questo caso il limite inferiore si abbassa coll'aumentare della concentrazione:

|                  |              |              |             |              |
|------------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| Concentrazione % | 5,22         | 12,06        | 32,32       | 49,79        |
| Limite inferiore | $14^{\circ}$ | $10^{\circ}$ | $0^{\circ}$ | $-3^{\circ}$ |

(<sup>1</sup>) Bogojawlensky, Zeitschrift für Physikalische Chemie, XXVII, 597.

*Miscela con apiolo.* — Si ha qui un andamento analogo a quello verificato col benzofenone:

|                  |      |       |       |       |
|------------------|------|-------|-------|-------|
| Concentrazione % | 8,12 | 20,30 | 35,16 | 40,15 |
| Limite inferiore | 6°   | 5°    | 5°    | 5°    |

*Miscela con alcool amilico.* — Col 5,71 % di alcool amilico si ha il limite inferiore a  $-10^{\circ}$ ; al 20 % circa, l'alcool si separa raffreddando.

Salipirina.

La K. G. di questa sostanza fu misurata da Bogojawlensky (loco citato); il limite inferiore, secondo le nostre esperienze, è situato a  $-5^{\circ}$ .

*Miscela con benzofenone:*

|                  |              |              |              |              |
|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Concentrazione % | 7,48         | 19,51        | 24,22        | 30,00        |
| Limite inferiore | $-7^{\circ}$ | $-7^{\circ}$ | $-7^{\circ}$ | $-7^{\circ}$ |

*Miscela con bromonitrobenzolo:*

|                  |               |               |               |
|------------------|---------------|---------------|---------------|
| Concentrazione % | 6,48          | 17,52         | 30,00         |
| Limite inferiore | $-10^{\circ}$ | $-10^{\circ}$ | $-10^{\circ}$ |

Il limite inferiore rimane costante per concentrazioni superiori, fino a circa il 50 %.

Da ciò che precede si possono trarre le seguenti conclusioni:

1. L'aggiunta di una sostanza a quella di cui si misura il limite inferiore di cristallizzazione, produce sempre un abbassamento di quel limite.
2. Il limite inferiore nella massima parte dei casi rimane costante per un largo campo di concentrazioni della stessa sostanza inquinante; in alcuni casi il limite inferiore viene progressivamente abbassato coll'aumentare della concentrazione.
3. Non si può per ora concludere che lo spostamento del limite inferiore dipenda dalla qualità della sostanza inquinante; tale sostanza può infatti produrre effetti diversi se aggiunta all'uno o all'altro solvente. Si può pensare che su questi fenomeni abbia una parte notevole l'attrito interno delle masse vetrose ottenute col sopraraffreddamento; a questo sembra accennare il fatto che si osservò un comportamento anormale impiegando l'alcool amilico come impurità.