

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Per ultimo, l'acido isoerucico ci diede i seguenti risultati:

Acido isoerucico ($C_{22} H_{42} O_2 = 338$) sciolto in behenico.

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	Peso molecolare ($k = 44.4$)
37	1.211	0.145	370.8
38	2.389	0.29	365.7
39	3.517	0.40	390.4
40	1.826	0.205	395.5
41	3.601	0.41	390.0
42	5.617	0.64	389.6

Anche l'acido isoerucico dà valori più elevati pel peso molecolare, ciò che è indizio di formazione di soluzione solida e che parla in favore della configurazione *trans* anche per questo acido.

Osserviamo, per ultimo, che i valori del peso molecolare dell'acido erucico in behenico sono di poco inferiori al teorico, mentre quelli del brassidinico e dell'isoerucico sono di poco superiori; quest'ultimo fatto dipende dall'altro che entrambi gli acidi brassidinico ed isoerucico fondono più basso del solvente (acido behenico), cosa già osservata in parecchi casi simili precedenti.

In queste ricerche ci siamo spesso giovati dell'opera del laureando signor Luigi Passuti; di ciò lo ringraziamo sentitamente.

Chimica fisica. — *I coefficienti di temperatura della tensione superficiale in miscele binarie.* Nota di M. PADOA e A. MATTEUCCI⁽¹⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota precedente⁽²⁾ sono stati esposti i risultati di esperienze tendenti a constatare il grado di associazione fra solvente e corpo sciolto, a mezzo della tensione superficiale. Per continuare le ricerche in questo senso, ci sembrò utile di vedere come si comportino dal punto di vista dell'associazione molecolare:

- 1) le miscele fra due solventi non associati;
- 2) le miscele fra un liquido associato ed uno non associato;
- 3) le soluzioni di corpi solidi in solventi non associati.

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

⁽²⁾ M. Padoa e G. Tabellini, questi Rendiconti, 1915, I, 88.

Su tale argomento avevano rivolto la loro attenzione Ramsay e Aston fin dal 1894 (1); questi autori esaminarono miscele di benzolo e tetracloruro di carbonio; di toluolo e piperidina; di clorobenzolo e bromuro d'etilene; di cloroformio e di solfuro di carbonio. Le esperienze, fatte col metodo della ascensione capillare, diedero per risultato che le prime tre coppie di liquidi davano dei coefficienti di temperatura della tensione superficiale non inferiori a quelli dei componenti puri, il che stava a dimostrare la mancanza di qualsiasi associazione; nella quarta coppia si aveva un lieve accenno di associazione (2). I detti autori dovevano pubblicare ulteriormente i risultati di misure fatte su miscele di un liquido associato con uno non associato; ma per quanto ci risulta, finora, tale pubblicazione non avvenne.

Assai recentemente il Worley (3) fece numerose esperienze col medesimo metodo su miscele binarie, specialmente di acqua e fenolo, e di acqua ed anilina, senza però prendere in considerazione i coefficienti di temperatura delle tensioni superficiali; e tenendo conto soltanto dei valori assoluti di dette tensioni. Valendoci dei dati di questo autore, abbiamo calcolato alcuni dei coefficienti di temperatura, ed i valori ottenuti indicano l'esistenza di associazioni sia nell'acqua sia nel fenolo puri, e così ancora nelle miscele di acqua e fenolo, e di acqua ed anilina; inoltre, dai dati del Worley si rileverebbe il fatto singolare dell'esistenza di coefficienti di temperatura negativi per alcune miscele di acqua e fenolo. Riportiamo alcuni dei dati calcolati:

<i>Acqua.</i>			
Densità	Temperatura	Tensione superficiale	Costante
0,9988	17	72,88	
0,9922	41	69,18	0,90
0,9840	59	66,57	0,83

<i>Fenolo.</i>			
1,0514	49		
1,0387	66		1,79

<i>Acqua e anilina.</i>			
1,0011	15	65,76	
0,9978	30	64,51	0,51

<i>Acqua e fenolo.</i>			
1,002	16	65,85	
0,9955	40	63,80	0,50
0,9827	61	61,66	0,53

(1) Zeitschrift für Physikalische Chemie 15, 91.

(2) Questo almeno ritengono gli autori; ma è bene notare che, per l'imperfezione del metodo di misura, differenze dello stesso ordine di grandezza furono trovate da vari autori per liquidi normali.

(3) Proceedings of the Chem. Society, 1914, pag. 260.

È da notarsi che le costanti dell'acqua e del fenolo puri risultano qui più basse di quelle da noi osservate; ciò si deve, come rilevammo altrove, al fatto che il metodo delle gocce dà costanti più elevate che non quello dell'ascensione capillare.

Le nostre misure riguardano miscele di benzolo e toluolo, di benzolo e cicloesano, di benzolo e naftalina, e di benzolo e fenolo: il metodo delle gocce, da noi seguito, sembra dare maggiore costanza di risultati rispetto a quello dell'ascensione capillare. Il tubo d'efflusso aveva un diametro esterno di circa mm. 6; ogni misura qui riportata rappresenta la media di 10 gocce.

I. BENZOLO E TOLUOLO:

Benzolo.

Densità	Temperatura	Lung. del capillare corrispond. ad 1 goccia	Peso della goccia	Costante
0,8710	20	mm. 103,8	mg. 30,997	2,45
0,8680	30	" 100,0	" 29,496	2,61
0,8578	40	" 96,0	" 27,988	

La media risulta $K = 2,53$, che è assai vicina al valore 2,57 di Morgan e Higgins (1).

Toluolo.

0,8636	30	mm. 103,0	mg. 30,226	2,78
0,8577	40	" 99,0	" 28,857	2,73
0,8519	50	" 95,0	" 27,526	

Soluzione normale di toluolo in benzolo.

0,8723	30	mm. 103,0	mg. 30,529	2,52
0,8664	40	" 99,0	" 29,152	2,48
0,8605	50	" 95,0	" 27,803	

Soluzione doppia normale di toluolo in benzolo.

0,8690	30	mm. 103,0	mg. 30,424	2,40
0,8653	40	" 99,0	" 29,116	2,50
0,8591	50	" 95,0	" 27,754	

In queste miscele non si può dire che si manifesti associazione. Si noti che le densità delle miscele hanno valori anormali specialmente per la soluzione normale (superiori a quelli dei componenti); tuttavia non pare che ciò stia in relazione con l'associazione.

II. BENZOLO E CICLOESANO:

Il secondo corpo, allo stato puro, è forse leggermente associato, come dimostrano le seguenti misure, se si ammette come costante normale, col metodo delle gocce, un numero prossimo a 2,60 :

(1) Zeitschrift für physikalische Chemie, 64, 170.

Cicloesano.

Densità	Temperatura	Lung. del capillare corrispond. ad 1 goccia	Peso della goccia	Costante
0,7619	30	mm. 99,5	mg. 25,758	2,13
0,7597	40	" 96,0	" 24,788	2,10
0,7575	50	" 92,5	" 23,830	

Nelle due prime miscele seguenti si riscontra un certo grado di associazione:

Soluzione normale di cicloesano in benzolo.

0,8643	30	mm. 101,0	mg. 29,662	2,11
0,8493	40	" 98,0	" 28,285	2,06
0,8346	50	" 95,0	" 26,968	

Soluzione doppia normale di cicloesano in benzolo.

0,8375	30	mm. 99,0	mg. 28,174	1,89
0,8308	40	" 96,0	" 27,104	1,89
0,8241	50	" 93,0	" 26,068	

Soluzione tripla normale di cicloesano in benzolo.

0,8067	30	mm. 97,0	mg. 26,587	2,40
0,8012	40	" 93,0	" 25,925	2,32
0,8004	50	" 89,0	" 24,225	

Il massimo dell'associazione si presenta nella soluzione bimolecolare; è anche notevole l'esistenza di costanti aventi un valore massimo (cioè più elevato di quello della soluzione precedente e del cicloesano puro), come quelle della soluzione triplo-molecolare.

III. BENZOLO E NAFTALINA:

Densità	Temperatura	Lung. del capillare corrispond. ad 1 goccia	Peso della goccia	Costante
---------	-------------	--	-------------------	----------

Soluzione normale di naftalina in benzolo.

0,8923	30	mm. 103,0	mg. 31,229	1,97
0,8872	40	" 100,0	" 30,152	1,92
0,8828	50	" 97,0	" 29,154	

Soluzione doppia normale di naftalina in benzolo.

0,9134	30	mm. 105,5	mg. 32,681	2,38
0,9080	40	" 102,0	" 31,478	2,37
0,9026	50	" 98,5	" 30,235	

Anche la naftalina, in soluzioni monomolecolari, sembra leggermente associata col benzolo.

IV. BENZOLO E FENOLO:

Densità	Temperatura	Lung. del capillare corrispond. ad 1 goccia	Peso della goccia	Costante
<i>Soluzione normale di fenolo in benzolo.</i>				
0,8854	30	mm. 98	mg. 29,487	1,87
0,8823	40	" 95	" 28,481	1,80
0,8795	50	" 92	" 27,517	
<i>Soluzione 1/4 normale di fenolo in benzolo.</i>				
0,8770	30	mm. 99	mg. 29,505	1,91
0,8709	40	" 96	" 28,419	1,87
0,8647	50	" 93	" 28,348	
<i>Soluzione mezzo normale di fenolo in benzolo.</i>				
0,8847	20	mm. 98	mg. 29,462	1,27
0,8796	30	" 96	" 28,702	1,29
0,8748	40	" 93	" 27,963	
<i>Soluzione doppia normale di fenolo in benzolo.</i>				
0,9130	30	mm. 99	mg. 30,716	1,96
0,9076	40	" 96	" 29,612	1,88
0,9040	50	" 83	" 29,596	
<i>Soluzione tripla normale di fenolo in benzolo.</i>				
0,9299	30	mm. 99	mg. 31,283	1,93
0,9250	40	" 96	" 30,177	1,98
0,9212	50	" 93	" 29,131	
<i>Soluzione normale di benzolo in fenolo.</i>				
1,0584	38	mm. 109,9	mg. 39,514	1,63
1,0563	48	" 107,4	" 38,562	1,75
1,0548	58	" 105,0	" 37,647	
<i>Soluzione doppia normale di benzolo in fenolo.</i>				
1,0401	35	mm. 109,5	mg. 38,670	1,66
1,0390	45	" 107,5	" 37,833	1,66
1,0386	55	" 104,7	" 36,969	
<i>Soluzione tripla normale di benzolo in fenolo.</i>				
1,0253	30	mm. 109,5	mg. 38,136	1,75
1,0225	40	" 107,0	" 37,201	1,63
1,0208	50	" 104,5	" 36,251	

Densità Temperatura Lung. del capillare Peso della goccia Costante
 corrisp. ad 1 goccia

Soluzione 4 normale di benzolo in fenolo.

1,0091	30	mm. 103,0	mg. 35,320	
1,008	40	" 100,5	" 34,355	1,75
1,0035	50	" 98,0	" 33,449	1,69

Soluzione 5 normale di benzolo in fenolo.

0,9920	30	mm. 102,5	mg. 34,549	
0,9894	40	" 100,0	" 33,628	1,71
0,9870	50	" 97,5	" 32,726	1,66

Soluzione 6 normale di benzolo in fenolo.

0,9744	30	mm. 104,0	mg. 34,435	
0,9700	40	" 101,0	" 33,299	2,05
0,9662	50	" 98,0	" 32,205	2,00

Fenolo.

1,0546	45	mm. 105,5	mg. 37,828	
1,0432	55	" 103,0	" 31,550	2,01
1,0318	65	" 100,5	" 35,295	2,00

Riassumiamo nel seguente quadro le medie delle costanti per le varie miscele di benzolo e fenolo, che abbiamo raccolte in % di molecole:

Miscela	Costante
molecole % di benzolo	
100,0	2,53
97,7	1,89
95,5	1,28
91,0	1,83
83,2	1,92
73,6	1,95
52,6	2,02
43,7	1,69
35,0	1,72
26,3	1,69
17,5	1,66
8,7	1,69
0	2,00

Da questi dati si desume che le miscele di benzolo e fenolo sono, in generale, più associate dei componenti puri; è degno di nota il fatto che nelle miscele pressochè equimolecolari la costante assume un valore massimo rispetto alle miscele che contengono maggior quantità di fenolo oppure maggior quantità di benzolo.