

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXV.

1918

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1918

Chimica-fisica. — *Sui limiti di esistenza dello stato liquido.*

Nota del Corrisp. G. BRUNI.

Nel fascicolo 3-4 della Zeitschr. f. Elektrochemie di quest'anno (vol. 24, pp. 48-50, 1° febbraio 1918) W. Herz ha esposto alcune considerazioni sui limiti di esistenza dello stato liquido ed ha creduto di poter trarre alcune considerazioni che sembrano assai poco fondate.

Herz definisce il campo d'esistenza dello stato liquido come l'intervallo di temperatura compreso fra il punto di fusione ed il punto critico, e crede di averlo così definito in modo univoco. Egli si propone poi di ricercare le relazioni che passano fra questo intervallo $T_{cr} - T_f$ da un lato, e il peso atomico degli elementi dei singoli gruppi del sistema periodico, od il peso molecolare di composti della stessa serie dall'altro. Calcola perciò il detto intervallo per 22 elementi appartenenti a 7 diversi gruppi del sistema e, poichè per molti di questi il punto critico non è sperimentalmente determinato, lo deduce dalla nota regola di Guldberg e Guye secondo la quale sarebbe

$$T_{cr} = \frac{3}{2} T_{eb},$$

dove T_{eb} è la temperatura di ebollizione a pressione ordinaria ⁽¹⁾.

Egli trova così che l'intervallo fra il punto di fusione e quello critico va crescendo col peso atomico pei metalloidi e va invece diminuendo coi metalli.

Estende poi questa ricerca ai composti idrogenati ed alogenati di alcuni metalloidi e trova confermata questa regola, salvo alcune eccezioni che spiega colla polimerizzazione dei composti relativi (acqua, ammoniaca). Inoltre trova pure un aumento regolare del suddetto intervallo col numero degli atomi di carbonio in alcune serie organiche.

Finalmente ripigliando in considerazione una pretesa regola enunziata nel 1896 dal Clarke (Amer. Chem. Journ., 18, 618) secondo cui dovrebbe essere $\frac{T_{cr}}{T_f} = \text{cost}$, trova che, pur non avendosi una sostanza vera e propria, il quoziente ora detto mostra « una non disconoscibile tendenza alla costanza ».

Nel fascicolo 9-10 della medesima rivista (pp. 138-139, 1° maggio 1918) Jul. Meyer osserva che il campo di esistenza dello stato liquido non si può

⁽¹⁾ S'intende che tutte le temperature sono temperature assolute.

ritenere definito in modo univoco dall'intervallo fra punto di fusione e punto critico, poichè lo stato liquido può esser prolungato al disotto del punto di fusione e perchè, inoltre, quasi tutti i corpi presentano varie modificazioni polimorfiche che hanno punti di fusione diversi e non vi è ragione di prendere come limite l'uno piuttosto che l'altro di questi. Inoltre è discutibile se il punto critico si possa sempre ritenere come il limite superiore dello stato liquido, cosicchè il campo di esistenza di questo può dirsi indeterminato.

Herz risponde (pag. 139. medesimo fascicolo) ammettendo l'esattezza delle obbiezioni di J. Meyer in sè, ma osservando che, tanto i fenomeni di sopraffreddamento, quanto quelli di fusione delle forme polimorfiche labili, sono fenomeni « anormali » e che le regolarità da lui trovate si riferiscono a condizioni « normali » e per queste conservano la loro validità.

Questa risposta sembra assai poco soddisfacente. Perchè l'esistenza del liquido al disotto del punto di fusione e i punti di fusione di forme polimorfiche metastabili debbano esser considerate come « anormali » e come tali escluse dal calcolo del campo di esistenza dello stato liquido, non è chiaro. È ben noto che le curve rappresentanti le proprietà fisiche del liquido in fusione della temperatura si prolungano al disotto del punto di fusione in modo perfettamente regolare e continuo e che pertanto nei liquidi soprafusi non vi è nulla che indichi una « anormalità » di stato, che converrebbe definire in modo preciso. « Instabilità » e « anormalità » non sono per nulla termini equivalenti.

I punti di fusione di varie possibili modificazioni polimorfiche nascono dall'incontro delle curve delle tensioni di vapore di queste colla corrispondente curva del liquido. Cosicchè non è rigoroso parlare del punto di fusione di un individuo chimico in sè, ma ha ragione Jul. Meyer quando afferma che il punto di fusione (anzi sarebbe più esatto dire *un* punto di fusione) è per così dire un punto casuale nel campo dello stato liquido, in cui questo coesiste in equilibrio con una determinata forma liquida.

Questo fatto può avere un'influenza non indifferente nel calcolo dei rapporti studiati da Herz perchè i punti di fusione delle forme labili sono tutti più bassi di quelli delle stabili, e cioè tendono ad allargare il campo di esistenza del liquido, e per certi corpi si hanno differenze di parecchie decine di gradi [p. es. pel benzofenone 22° (1), per l'acido picrilsolfonico 85°] (2).

Ma vi è poi un fatto che è sfuggito, sia a Herz, sia anche a Meyer, il quale fa sì che, anche rimanendo strettamente nel campo dei fenomeni stabili, il punto di fusione propriamente detto (punto triplo solido-liquido

(1) Tammann, Zeitschr. f. physik. Ch., 29, 51 (19).

(2) Journ. f. prakt. Ch. [2], 32, 119 (1885).

vapore) non delimita lo stato liquido verso il basso. Questo fatto ben noto è la variazione del punto di fusione col variare della pressione.

Per l'acqua e per qualche altro corpo (bismuto) il punto di fusione si abbassa col crescere della pressione, ed è noto dalle ricerche di Tammann che per l'acqua si arriva a -22° per 2200 atmosfere.

Per la massima parte dei corpi il punto di fusione si innalza dapprima colla pressione, non però proporzionalmente a questa, poichè, mentre $\frac{dT}{dp}$ è positivo, $\frac{d^2T}{dp^2}$ è negativo. La curva raggiunge un massimo di temperatura ($\frac{dT}{dp} = 0$) dopo il quale, continuando a crescere la pressione, il punto di fusione decrescerebbe nuovamente, ossia diventerebbe negativo $\frac{dT}{dp}$, rimanendolo anche $\frac{d^2T}{dp^2}$, cosicchè è ammissibile che ad altissime pressioni la temperatura di fusione ritorni inferiore a quella del punto triplo.

Da questi fatti Tammann (1) ha tratto la sua nota teoria secondo la quale il campo di esistenza dello stato solido sarebbe limitato da una curva chiusa, ossia il campo del liquido si estenderebbe addirittura fino allo zero assoluto.

Questa teoria non è stata generalmente ammessa nella sua integrità, poichè essa ci condurrebbe ad ammettere oltre ai due quadranti di curva già accennati e sperimentalmente constatati, altri due in cui il calore di fusione diverrebbe negativo. Bakhuis Roozeboom (2) ha proposto una modificazione o restrizione, ammettendo la esistenza dei soli due primi quadranti, ma prolungando il secondo sino allo zero assoluto.

Dal punto di vista dei fenomeni che si considerano qui, questa teoria, più verosimile di quella di Tammann, le equivale. Ossia il campo *stabile* dello stato liquido comprende l'intera zona delle temperature dallo zero assoluto fino al punto critico.

Le regolarità che Herz pretende di osservare si ridurrebbero cioè alla constatazione ovvia che nella maggior parte dei gruppi del sistema periodico e delle serie omologhe sia inorganiche che organiche la temperatura critica va aumentando col crescere del peso atomico o molecolare, salvo per alcuni gruppi di metalli per i quali si ha il contrario.

Quanto alla « non disconoscibile tendenza alla costanza » del rapporto $\frac{T_{cr}}{T_f}$, ossia alla pretesa regola di Clarke, le conclusioni di Herz sono ancora più arrischiate. Egli non ha potuto considerare che 22 elementi (esattamente

(1) Zeitschr. physik. Ch., 21, 17 (1896), e in numerose altre pubblicazioni successive.

(2) Die heterogene Gleichgewichte, Heft 1. pp. 92-93 (1901).

un quarto degli 88 conosciuti); per essi il rapporto in questione varia fra 1,87 e 7,55. Dei 22 valori singoli, *uno* è inferiore a 2, *dodici* stanno fra 2 e 3, *due* fra 3 e 4, *sette* fra 4 e 5 e *uno* è superiore a 7. Per scoprire in questo quadro una sicura tendenza alla costanza bisogna essere invero di facile contentatura! Caso mai si potrebbe dire che i valori tendano ad addensarsi in due gruppi attorno ai valori 2, 5 e 4, 5.

Si noti poi che dei 22 punti critici solo 8 sono determinati sperimentalmente, mentre gli altri 14 sono dedotti dai punti di ebullizione in base alla regola di Guldberg e Guye. Pare quindi che fosse inutile scomodare il punto critico e che fosse preferibile limitarsi a considerare empiricamente le relazioni fra punto di fusione e punto di ebollizione a pressione ordinaria.

Poichè, ammettendo valida la regola di Guldberg-Guye, se fosse $\frac{T_{cr}}{T_f} = C$, dovrebbe essere $\frac{T_{eb}}{T_f} = \frac{2}{3} C$, ossia anche questo rapporto dovrebbe essere costante.

E che ciò non sia in generale, nemmeno nell'interno di certe serie omologhe, sanno già gli studenti di Chimica organica i quali imparano anche nei trattati elementari (1) che in alcune serie (p. es. in quella degli acidi grassi) i punti di ebollizione crescono regolarmente col crescere del numero degli atomi di carbonio, mentre i punti di fusione seguono due andamenti diversi secondo che gli atomi di carbonio sono in numero pari o dispari e ognuna di queste due curve prima scende, poi dopo un minimo tende a salire.

Si può dunque concludere che le deduzioni di Herz non hanno alcuna portata teorica, e come constatazioni empiriche, o non sono esatte, o non aggiungono nulla a ciò che si sapeva.

Matematica. — *Il metodo di sommazione di Eulero e la moltiplicazione delle serie.* Nota di GUSTAVO SANNIA, presentata dal Socio ENRICO D'OVIDIO.

Fra i vari metodi di sommazione delle serie, il *metodo di Cesàro* e il *metodo di Borel generalizzato* (2) sono importanti, principalmente perchè alle serie sommabili con essi è applicabile *incondizionatamente* la regola di Cauchy per la moltiplicazione. Infatti: se due serie

$$(1) \quad u_0 + u_1 + u_2 + \dots, \quad v_0 + v_1 + v_2 + \dots$$

sono sommabili col metodo di Cesàro (col metodo di Borel generalizzato) ed

(1) Holleman, *Trattato di Chimica organica*, 2ª ed. pp. 96-97, fig. 28.

(2) Che ho esposto ed applicato in vari recenti lavori.