

RE
A T T I
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVII.
1920

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIX.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1920

Il punto q rappresenta l'ultimo liquido che potrà esistere e che sarà in equilibrio con i tre solidi γ , ε , θ . Esso sarà interno al triangolo che ha per vertici questi tre solidi al quale si raccordano i tre rami di lacuna solida che insieme alle superficie $A C g m$, $B h i \varepsilon$, $D l n \theta$ costituiscono la superficie di cristallizzazione (fig. 4).

Dal diagramma nello spazio si vedono i decorsi schematici delle diverse superficie di solido, di liquido e di lacuna.

* * *

Se le lacune di miscibilità sono in numero di quattro, le figure 1 e 2 si modificano come è indicato nelle figure 5 e 6. I triangoli di tre fasi dello stesso nome in equilibrio con una di nome diverso sono in questo caso quattro e due sono i possibili quadrilateri due solidi-due liquidi.

Tutto invero succede come se il quadrato risultasse dall'unione esatta di due diagrammi ternarii con tre lacune, a ciascuno dei quali sono applicabili con opportuni adattamenti i noti principi di equilibrio.

Chimica-fisica. — *Studi sui calori specifici*. Nota di M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (1).

L'interpretazione teoretica della legge di Dulong e Petit e delle sue numerose eccezioni è stata ed è tuttora oggetto d'intensa attenzione per parte dei ricercatori. La classica teoria cinetica di Maxwell e Boltzmann non poteva più bastare senza il sussidio di ulteriori ipotesi e senza modificazioni, specialmente da quando vennero constatate le grandi variazioni (diminuzioni) del calore specifico alle basse temperature.

Con l'applicazione dell'ipotesi dei *quanti* Einstein diede allora una formula che esprimeva il concetto che gli atomi potessero assumere successivamente col crescere della temperatura, quantità di energia che sarebbero multipli interi di una quantità fissa. Le esperienze di Nernst e collaboratori hanno poi dimostrato che la formula di Einstein non corrisponde in molti casi ai dati sperimentali; in seguito a questo fatto Nernst e Lindemann modificarono l'equazione di Einstein pure conservandone la forma. Ma le successive verifiche sperimentali non sono state favorevoli neppure a quest'ultima formula (2), che del resto non era che empirica.

(1) Pervenuta all'Accademia il 21 settembre 1920.

(2) Vedi ad es. Narbutt, *Z. f. Elektrochemie*, 1919, nn. 5-6. Gli stessi Nernst e Lindemann hanno adottato la formula di Debye: vedi ad es. *Sitzungsberichte Preuss. Akad.* 1912, 1160.

Il concetto teoretico è invece conservato nelle formule di Debye (¹), e di Born e Kármán (²), e consiste nell'ammettere che il movimento termico dei solidi sia costituito da una serie di vibrazioni di frequenza diversa e, secondo gli ultimi autori nominati, dell'ordine dell'infrarosso: cosicchè l'energia totale ad una data temperatura sarebbe la sommatoria dei vari contributi portati dalle varie frequenze. Che il movimento termico esista anche nei solidi, non si può dubitare neppure da chi non volesse riconoscere che i movimenti browniani, constatati nelle particelle sospese nei liquidi, non possono estinguersi totalmente nei solidi; poichè Debye (³) ha dimostrato che gli spetrogrammi ottenuti nei cristalli coi raggi X vanno rendendosi sempre meno netti col crescere della temperatura, ciò che dimostra in modo palmare che l'ampiezza delle oscillazioni atomiche aumenta colla temperatura; che tale movimento termico contenga oscillazioni dell'ordine dell'infrarosso è pure indubitabile, ma senza voler diminuire il valore di queste considerazioni, vien fatto di rilevare che con tali ragionamenti si potranno sempre trovare dei valori che corrispondono a quelli sperimentali senza avere con questo raggiunto le cause prime che differenziano i vari corpi per ciò che riguarda il calore specifico.

In questo stato di cose ho voluto cercare di esaminare la questione da un altro punto di vista e cioè mettere in evidenza alcuni caratteri chimico-fisici pei quali si differenziano quei corpi che presentano le più spiccate anomalie dei calori specifici, da quelli che hanno un comportamento normale. La legge di Dulong e Petit si può dire che è stata quasi negletta dai chimici, dopo di aver servito come criterio per la scelta dei pesi atomici; io penso peraltro che il comportamento dei solidi rispetto al calore specifico debba trovare la migliore interpretazione nei loro caratteri chimici, comprendendo fra questi l'affinità.

Estendendo a questo campo l'idea da me sostenuta con dati sperimentali (⁴), che il collegamento degli atomi nei cristalli sia dovuto a forze chimiche e però a valenze primarie e secondarie, si viene alla conclusione che l'ampiezza del movimento termico degli atomi e però anche il contenuto di calore ed il calore specifico, che ne è la derivata rispetto alla temperatura, debbono dipendere in modo essenziale: 1°) dalla solidità dei legami fra gli atomi; 2°) dalla loro direzione; 3°) dal numero di tali legami. Considerata la questione da tale punto di vista, sorgono subito argomenti in appoggio: come negare, ad esempio, una relazione fra il valore minimo del calore specifico del carbonio e l'affinità tutta speciale fra gli atomi di questo elemento,

(¹) *Annalen der Physik*, 1912, 789; *Centralblatt*, 1913, I, 213.

(²) *Physikal. Zeitschrift* 14, 15; *Centralblatt*, 1913, I, 592.

(³) Debye, *Röntgenstrahlen und Wärmebewegung*, *Annalen der Physik*, 1914 (43), pag. 49; ved. anche Gross, *Jahrbuch der Radioaktivität*, 1918, 323.

(⁴) *Questi Rendiconti*, 1918, II, 59, 327; 1919, II, 239.

di cui la più evidente dimostrazione è l'esistenza dell'enorme numero dei composti organici? Seguendo questo ordine di idee ho cercato delle riprove sperimentali; mentre la stabilità⁽¹⁾ e la complessità molecolare aumentano passando da molecole semplici a polimeri, sembra che si renda disponibile una affinità sempre maggiore per la costituzione dell'edificio cristallino, come starebbe a dimostrare il fatto che i polimeri fondono sempre più alto dei corrispondenti corpi a molecole semplici. Tanto la solidità dei legami interni di ogni singola molecola, quanto di quelli esterni che collegano le varie molecole di uno stesso individuo chimico, debbono influire, secondo le vedute sopra esposte, nel senso di una diminuzione del calore specifico⁽²⁾.

Si poteva soltanto dubitare che questo effetto si presentasse nettamente, considerando che la struttura molecolare nei monomeri e nei polimeri non è la medesima e che pertanto la diversa direzione dei legami poteva nascondere gli effetti della diversa intensità; tuttavia l'esperienza ha dimostrato che la polimerizzazione influisce in modo assai pronunciato e nel senso preveduto sul calore specifico.

La scelta delle sostanze non è molto ampia perchè tanto i monomeri quanto i polimeri debbono essere tutti solidi; tuttavia le misure si sono potute compiere sulla cianamide, diciandamide e melamina, rispettivamente monomero, dimero, trimero; sui cianati e cianurati di argento e di sodio (monomeri e trimeri), e finalmente sul levoglucosano ed i suoi polimeri elevati, l'amido e la cellulosa. Questi ultimi corpi sono stati recentemente trasformati da A. Pictet⁽³⁾, colla distillazione a pressione ridotta, nel levoglucosano, che è costituito da molecole semplici $C_6H_{10}O_5$; mentre l'amido e la cellulosa ne sono dei polimeri assai elevati costituiti da un numero non conosciuto di molecole semplici; è appunto allo scopritore di tale importante reazione che debbo il dono di una certa quantità di levoglucosano che mi ha permesso di eseguire le misure necessarie. Ho il piacere di potere esprimere qui all'illustre Scienziato i miei migliori ringraziamenti.

Nella tabella che segue sono riuniti i risultati medi delle numerose

⁽¹⁾ I calori di formazione aumentano passando dalle molecole semplici ai relativi polimeri. Vedi Lemoult, *Annales de Chimie et de Physique*, 1899, XVI, 7^a serie, pag. 338.

⁽²⁾ L'idea che la polimerizzazione influisca sul calore specifico era stata già espressa coll'osservare che i corpi che deviano maggiormente dalla legge di Dulong e Petit sono anche quelli aventi maggiore tendenza alla polimerizzazione. Ma non si era pensato finora ad osservare l'influenza che essa esercita nei vari composti di uno stesso elemento. Per l'esattezza debbo però ricordare che il Duclaux in una breve comunicazione teoretica comparsa sul *Journal de ch. phys.* del febbraio di quest'anno (vol. XVIII, pag. 67) e che è giunta a mia conoscenza mentre il presente lavoro era in corso, esprime l'idea che il calore specifico del carbonio debba diminuire man mano che le molecole di cui esso fa parte si rendono più complesse. Tuttavia ciò non mi risulta esatto che nel caso dei polimeri, come si vedrà da misure che renderò note in altra pubblicazione.

⁽³⁾ A. Pictet e I. Sarasin, *Helvetica Chimica Acta*, 1918, I, 87.

misure eseguite per ciascuna sostanza, mediante il calorimetro di Bunsen, e riferentisi agli intervalli di temperatura indicati.

Numero delle esperienze	SOSTANZA	FORMULA	P. F.	Intervallo di temperatura	P. Mol.	Calore specifico	Calore atomico medio
9	Cianamide	$CN.NH_2$	40°	0°-39°	42	0.547	4,6
10	Diciandiamide	$NH : C \begin{array}{l} \nearrow NH_2 \\ \searrow NH.CN \end{array}$	205°	0°-204°	84	0.456	3,8
12	Melamina	$(H_2N)C \begin{array}{l} \nearrow N=C(NH_2) \\ \searrow N \\ \nearrow N \\ \searrow N-C(NH_2) \end{array}$	—	0°-80°	126	0.352	2,9
16	Cianato d'argento	$N \equiv C.OAg$	—	idem	150	0.125	4,6
18	Cianurato id.	$(CNOAg)_2$	—	idem	450	0.098	3,4
8	Cianato di sodio	$N \equiv C.ONa$	—	idem	65	0.201	3,3
9	Cianurato id.	$(CNO Na)_2$	—	idem	195	0.165	2,7
13	Levoglucozano	$C_6H_{10}O_5$	—	idem	162	0.608	4,7
8	Amido (patate)	$(C_6H_{10}O_5)_n$	—	idem	$162 \times n$	0.303	2,3
4	Id. (riso)	id.	—	idem	idem	0.308	2,3
9	Cellulosa	$(C_6H_{10}O_5)_p$	—	idem	$162 \times p$	0.347	2,5
11	Acido cianurico	$HO.C \begin{array}{l} \nearrow N=C.OH \\ \searrow N \\ \nearrow N \\ \searrow N-C.OH \end{array}$	—	idem	129	0.327	3,5
8	Ciamelide	$HN=C \begin{array}{l} \nearrow O-C=NH \\ \searrow O \\ \nearrow O \\ \searrow O-C=NH \end{array}$	—	idem	129	0.264	2,8

Come è facile rilevare, il calore specifico va sempre diminuendo notevolmente con la polimerizzazione, tanto che nell'amido e nella cellulosa ha un valore circa metà di quello del levoglucozano. Dal calore specifico è facile calcolare il calore molecolare e da questo un calore atomico *medio* per ciascuno degli atomi componenti. Anche questo calore atomico diminuisce fortemente col crescere della polimerizzazione: la regola di Neumann e Kopp imporrebbe al contrario la costanza di quel valore. Non si può dire a quale degli atomi componenti debba imputarsi la diminuzione, ma sembra ragionevole pensare che essa sia dovuta a quegli elementi (carbonio, azoto, ossigeno), le cui affinità entrano in giuoco per la formazione dei polimeri e dei cristalli.

Per dimostrare che, a parità di tutte le altre condizioni, il calore specifico, sempre secondo le idee sopra esposte, deve variare con la disposizione

delle valenze, ho confrontato i calori specifici di due isomeri, l'acido cianurico e la ciamelide; i valori ottenuti sono diversi, come era preveduto, ma è necessario su questo argomento cercare ulteriori conferme. Confido che nuove ricerche fatte con le direttive esposte mi permetteranno di raggiungere risultati soddisfacenti.

Mi è grato rammentare qui l'attiva collaborazione prestatami dal laureando sig. Luigi Pasquinelli, nella preparazione delle sostanze e nell'esecuzione delle misure.

Mineralogia. -- *Sulle metamorfosi di contatto fra calcari e porfido granitico nel giacimento metallifero di Orroli (Sardegna)* ⁽¹⁾. Nota di P. COMUCCI, presentata dal Corrisp. F. MILLOSEVICH ⁽²⁾.

Con la presente Nota mi propongo di studiare i fenomeni di contatto fra una massa eruttiva e le zone sedimentarie preesistenti, di Orroli nell'Ogliastra (Sardegna). Il materiale che mi ha servito per tale studio fu raccolto dall'ing. Adolfo Ciampi e da questo gentilmente messo a mia disposizione.

Il giacimento metallifero di Orroli, nella valle del Flumendosa, consiste in un filone di blenda e galena, più abbondante il primo minerale del secondo, attraversante gli scisti paleozoici, probabilmente siluriani, i quali racchiudono banchi calcarei, più o meno metamorfosati.

I solfuri sono associati ad ammassi di contatto ilvaite, pirosseno, ossidato e alle salbande a molta calcite. I calcari sono cristallini di colore grigio-nero lucenti a frattura irregolare. Risultano rotti e ricementati abbondantemente da calcite spatica. Esaminati al microscopio appaiono costituiti di sola calcite a grossa grana e manifestano notevoli contorsioni ed altri fenomeni che attestano potenti azioni dinamiche subite.

Tali rocce calcaree, secondo quanto ha riferito l'ing. Ciampi, hanno ben poca diffusione in confronto ai micascisti, i quali limitano tutta la formazione metallifera-metamorfica tanto al tetto che al muro.

I micascisti del muro, fortemente contorti, risultano principalmente di una intima e minuta miscela di quarzo in granuli allungati e dotati di forti estinzioni ondulate, e di squamette e listerelle di mica di aspetto sericitico: i due minerali assumono un evidente ordinamento parallelo. Abbonda anche

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel gabinetto di Mineralogia del R. Istituto di studi superiori di Firenze.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 12 settembre 1920.