

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.

1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

2° SEMESTRE.



ROMA

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

1921

Chimica fisica. — *Analisi termica del sistema zolfo-p.diclorobenzolo* ⁽¹⁾. Nota del Corrisp. G. BRUNI e di C. PELIZZOLA ⁽²⁾.

Nonostante il largo impiego dello zolfo nella pratica e la sua relativamente facile miscibilità con svariate sostanze organiche, poco o nulla è noto di quantitativo circa il comportamento di sistemi binari dello zolfo con tali sostanze. Anche sulla solubilità dello zolfo in solventi organici non si hanno che dati sparsi ⁽³⁾, generalmente antiquati, poco attendibili e non proporzionati all'importanza che essi avrebbero in pratica. Una estensione delle nostre cognizioni su questo punto è assai desiderata.

L'unica serie di osservazioni un po' comprensiva e sistematica fu fatta da W. Alexejew ⁽⁴⁾ nelle sue classiche ricerche sulla solubilità reciproca dei liquidi e sui punti critici di soluzione.

Egli esaminò la miscibilità dello zolfo con benzolo, clorobenzolo, toluolo, anilina e senfolo e trovò che, in tutti questi casi si ha formazione di due strati liquidi. Egli determinò in tutti questi casi l'andamento della doppia curva di solubilità, stabilì che essa corrisponde con molta approssimazione alla regola del diametro retto e fissò i punti critici di soluzione.

Dato lo scopo del lavoro Alexejew trascurò completamente le curve di separazione delle fasi solide.

Noi abbiamo esaminato il sistema zolfo-*p*.diclorobenzolo che si presentava interessante per varie ragioni. Anzitutto dall'esame delle curve di miscibilità dello zolfo col benzolo e col monoclorobenzolo, su cui ritornerò in seguito, risulta che la solubilità aumenta di molto passando dal primo al secondo; ossia coll'introduzione di un atomo di cloro nella molecola del solvente. Così la temperatura critica di soluzione si abbassa da 162°8 a 117°0. Era interessante vedere se la solubilità continui ad aumentare passando dal mono al diclorobenzolo.

Inoltre la temperatura di solidificazione del *p*.diclorobenzolo rendeva facile esaminare tutte le curve di separazione delle fasi cristalline.

L'esame fu compiuto col metodo termico seguendo le curve di raffreddamento con un termometro in decimi; le miscele fino a 5% di zolfo furono rideterminate con un Beckmann operando come nel metodo crioscopico.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Ricerche Chimiche e Chimico-Fisiche della Società Italiana Pirelli in Milano, diretto dal prof. G. Bruni.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 24 agosto 1921.

⁽³⁾ Landolt Börnstein Tabellen, 4ª ediz., Berlin, 1912, pag. 579.

⁽⁴⁾ Wied. Ann. 28, 305 (1886).

La temperatura di separazione dei due strati venivano determinate osservando il punto di intorbidamento della miscela liquida.

Lo zolfo impiegato era stato depurato per cristallizzazione dal benzolo; il *p.*diclorobenzolo per distillazione.

I risultati sono riassunti nella seguente tabella:

grammi di zolfo in 100 gr. di miscela	Temp. di inizio di cristallizzazione	Temp. di intorbidamento	Temp. Eutectica
100	113°	—	—
95	107.2	—	—
90	101.4	—	49° 8
80	99.05	—	49.8
75	98.4	101°	50.8
70	97.4	102	50.4
60	96.5	104	50.7
50	96.9	101.8	50.7
45	96.8	100.2	50.7
40	97.1	96.5	50.7
30	94.6	—	51
20	86.6	—	51.2
15	79.6	—	51.2
10	67.8	—	51.5
5	51.5 (51° 32) (1)	—	51.5
3	52.2 (51.98) (1)	—	50.8
1	52.6 (52.58) (1)	—	51
0	52.9 (52.90) (1)	—	—

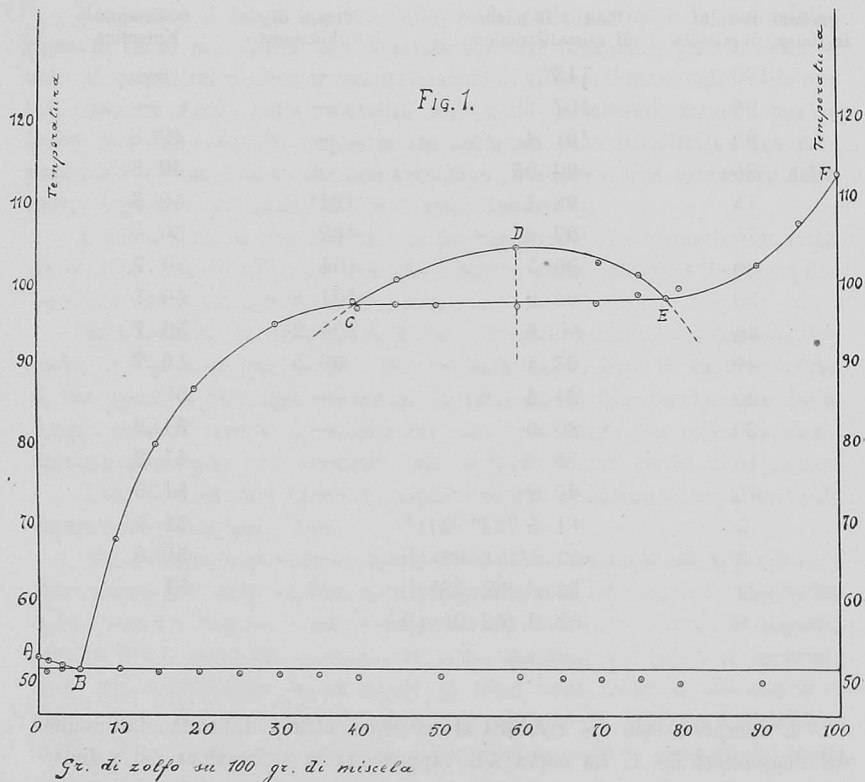
L'interpretazione dei risultati si ha senza alcuna difficoltà dall'esame del diagramma fig. 1. La curva AB rappresenta la separazione del *p.*diclorobenzolo. La temperatura eutectica giace intorno a 51° e ad una concentrazione di poco superiore a 5%. Lungo la curva BC si separa lo zolfo cristallino, essa dovrebbe rigorosamente essere divisa in due tratti incontrantisi al punto di trasformazione dello zolfo. Siccome questo casualmente coincide quasi esattamente colla orizzontale del limite di separazione dei due strati liquidi, non si riesce ad osservare il gomito relativo.

La curva CDE corrisponde alla separazione in due strati; tutte le miscele liquide aventi concentrazioni fra CE mostrano prima l'intorbidamento, quindi un primo arresto di incipiente cristallizzazione alla medesima tem-

(1) Temperature osservate con termometro Beckmann.

peratura e infine l'arresto eutectico. L'orizzontale limite giace intorno a 97° e fra le concentrazioni 40° e 78 circa. Il punto critico di soluzione è a circa 104° e 60% di zolfo.

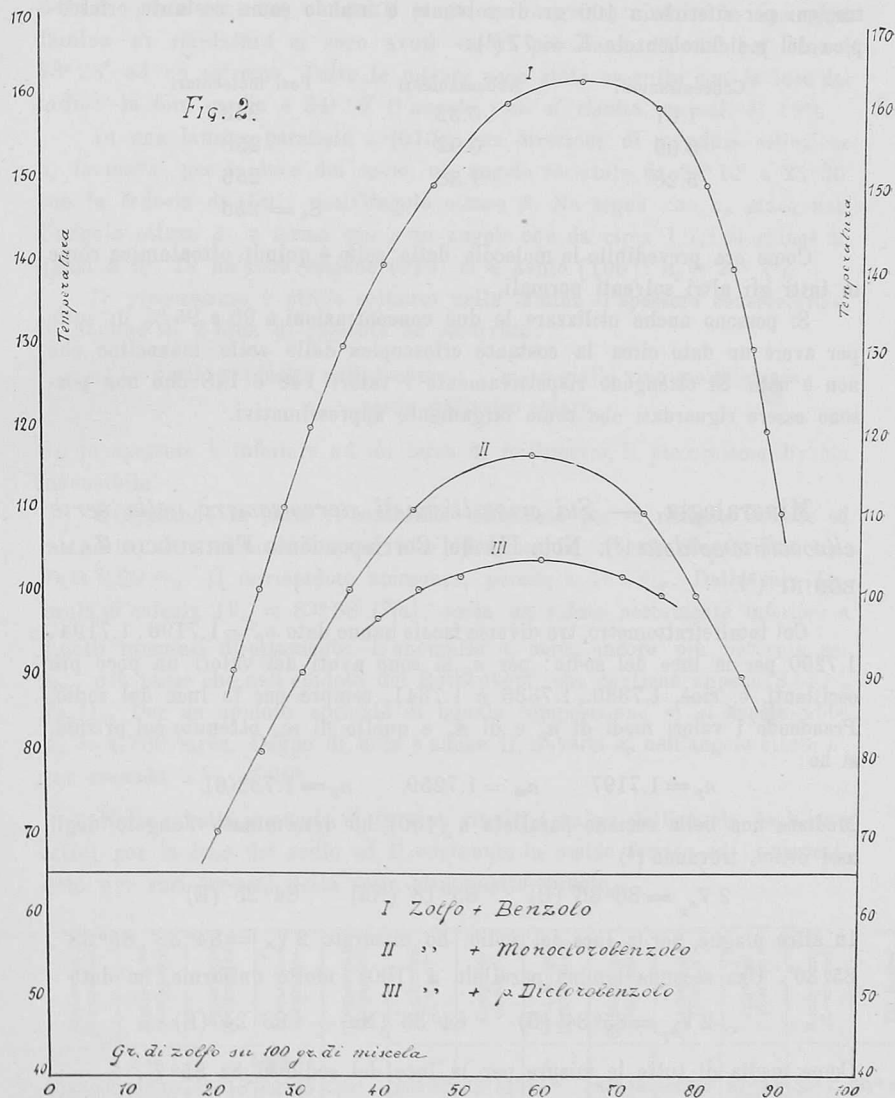
Finalmente la curva FE rappresenta la separazione dello zolfo monoclinico. Tutte le soluzioni di questo tratto danno l'arresto di incipiente cristallizzazione, l'arresto alla orizzontale 97° e quello eutectico. Esse subiscono



anche la trasformazione da monoclinico in rombico, ma siccome la temperatura relativa, come si è detto, coincide quasi coll'orizzontale 97° , il punto relativo non si osserva distinto.

È interessante confrontare la curva CDE colle curve di miscibilità reciproca dello zolfo con benzolo e con monoclorobenzolo; il confronto risulta dal diagramma fig. 2. Si vede che conformemente alla previsione l'aumento di solubilità continua a crescere passando dal monocloro al diclorobenzolo. Infatti la zona di esistenza dei due strati liquidi nel sistema zolfo-*p*.diclorobenzolo è caratterizzata dalla sua estrema strettezza nel senso delle temperature. Il suo campo di esistenza è infatti di soli 7° (da 97° a 104°), mentre

quello del sistema zolfo-monoclorobenzolo è di almeno 30° e quello del sistema zolfo-benzolo di almeno 55°. (È da notarsi che i punti di intorbidamenti più bassi osservati da Alexejew nelle soluzioni meno ricche in zolfo



sono con grande probabilità punti metastabili). Per quanto si può rilevare anche la curva CDE segue la regola del diametro retto, il quale ultimo coincide quasi esattamente con la verticale di ascissa 60, ciò che conferma la posizione del punto critico.

Abbiamo voluto infine esaminare lo stato molecolare dello zolfo sciolto nel *p*.diclorobenzolo, approfittando delle determinazioni fatte lungo la curva AB. Nella tabella seguente sono dati i risultati ottenuti ricalcolando le concentrazioni per riferirle a 100 gr. di solvente e usando come costante crioscopica del *p*.diclorobenzolo $K = 77$ ⁽¹⁾:

Concentrazioni	Abbassamenti	Pesi molecolari
1.01	0.32	243
3.09	0.92	258
5.28	1.58	256
		$S_8 = 256$

Come era prevedibile la molecola dello zolfo è quindi ottoatomica come in tutti gli altri solventi normali.

Si possono anche utilizzare le due concentrazioni a 90 e 95 % di zolfo per avere un dato circa la costante crioscopica dello zolfo monoclinico che non è nota. Si ottengono rispettivamente i valori 148 e 143 che non possono essere riguardati che come largamente approssimativi.

Mineralogia. — *Sui cristalli misti stereoisomeri nella serie clinozoisite-epidoto* ⁽²⁾. Nota III del Corrispondente FERRUCCIO ZAMBONINI ⁽³⁾.

Col totalrefrattometro, tre diverse faccie hanno dato $n_p = 1.7196, 1.7194, 1.7200$ per la luce del sodio: per n_g si sono avuti dei valori un poco più oscillanti, e, cioè, 1.7330, 1.7336 e 1.7341, sempre per la luce del sodio. Prendendo i valori medi di n_p e di n_g e quello di n_m ottenuto col prisma, si ha:

$$n_p = 1.7197 \quad n_m = 1.7259 \quad n_g = 1.733(6).$$

Mediate una bella sezione parallela a (100) ho determinato l'angolo degli assi ottici, trovando ⁽⁴⁾

$$2V_{n_p} = 86^\circ 36' (B) \quad 85^\circ 18' (Na) \quad 84^\circ 25' (E)$$

In altre plaghe, per la luce del sodio, ho misurato $2V_{n_p} = 84^\circ 32', 85^\circ 38', 85^\circ 30'$. Una seconda lamina parallela a (100), molto uniforme, ha dato

$$2V_{n_p} = 85^\circ 34' (B) \quad 84^\circ 36' (Na) \quad 83^\circ 24' (E)$$

Come media di tutte le misure per la luce del sodio si ha $85^\circ 7'$.

⁽¹⁾ Auwers, V. Landolt Börnstein Tabellen, pag. 793.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Torino.

⁽³⁾ Pervenuta all'Accademia il 16 agosto 1921.

⁽⁴⁾ Dai tre indici di rifrazione si calcola $2V_{n_p} = 84^\circ 9' (Na)$, e l'accordo può ritenersi sufficiente, data l'incertezza nella quarta decimale, specialmente per n_g .