

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

Chimica. — *Sul massimo abbassamento nella temperatura di congelamento dei miscugli.* Nota del Socio E. PATERNÒ e di C. MONTEMARTINI.

« Dopo la classica scoperta di Raoult, le ricerche crioscopiche hanno avuto uno sviluppo grandissimo, e si è raccolto in meno di un decennio un materiale sperimentale molto considerevole; ma nessuno che noi sappiamo ha finora studiato l'andamento del punto di congelamento del miscuglio in tutte le proporzioni di due liquidi solidificabili. Tutti gli studi fatti sono stati rivolti a raccogliere dei dati per la determinazione dei pesi molecolari, e siccome l'esperienza ha provato che per soluzioni o molto diluite o molto concentrate i risultati che si ottengono non possono più servire a questo scopo, così le ricerche sono state limitate allo studio dei miscugli nei quali la sostanza che la fa da solvente è sempre in rapporto molto maggiore di quella di cui si studia la soluzione.

Giova ora notare che esiste una differenza essenziale tra le due parti del teorema. La prima è sempre esatta, qualunque sia la formula che lega le tensioni cogli allungamenti, qualunque questi siano, e qualunque sia la figura iniziale. La seconda, invece, richiede: 1° che le tensioni siano proporzionali agli allungamenti; 2° che gli allungamenti siano piccolissimi; 3° che nella figura iniziale tutte le tensioni siano nulle.

Questa terza condizione che generalmente non si verifica, e che se si verifica a una certa temperatura non si verifica ad un'altra, non è necessaria, se la seconda parte del teorema viene modificata nel seguente modo:

Quando un sistema elastico articolato è passato da una figura d'equilibrio ad un'altra, se si esprime il lavoro dovuto all'accrescimento delle tensioni in funzione delle forze applicate che lo mantengono nella seconda figura, e si considerano gli spostamenti relativi come funzioni di esse, le sue derivate rispetto alle forze danno gli spostamenti relativi dei loro punti d'applicazione.

Infatti la formola (c), qualunque siano le tensioni iniziali dà

$$\sum_{rs} \frac{(T_{rs} - T_{ors}) T_{rs}}{\epsilon_{rs}} = \sum_r R_r q_r.$$

Differenziando questa, e sottraendone la (b) ossia

$$\sum_{rs} \frac{T_{rs} dT_r}{\epsilon_{rs}} = \sum_r R_r dq_r,$$

si ricava

$$\sum_{rs} \frac{(T_{rs} - T_{ors}) dT_{rs}}{\epsilon_{rs}} = \sum_r q_r dR_r.$$

Dunque rappresentando con L' il lavoro dovuto all'incremento delle tensioni, ossia ponendo

$$L' = \frac{1}{2} \sum_{rs} \frac{(T_{rs} - T_{ors})^2}{\epsilon_{rs}},$$

avremo

$$\frac{\partial L'}{\partial R_r} = q_r.$$

« E pure lo studio completo delle variazioni del punto di congelamento del miscuglio di due liquidi in ogni proporzione non è privo d'interesse. E noi lo abbiamo intrapreso nella speranza di trovare in esso qualche nuovo criterio per riconoscere la diversa complessità delle molecole polimerizzate dei liquidi. — Ed invero se, come fu osservato per il primo da Raoult, il fatto che gli acidi nella benzina danno un abbassamento molecolare metà del normale può spiegarsi con la condensazione due a due delle molecole disciolte ⁽¹⁾ e se il comportamento degli alcoli è prova che essi sono formati da molecole molto complesse ⁽²⁾, ne viene come leggitima conseguenza che nel fenomeno dell'abbassamento del punto di congelamento di un liquido che tiene disciolta una data sostanza, non solo il peso molecolare relativo delle due sostanze, ma anche la natura dei complessi molecolari che le costituiscono debbono avere un'influenza.

« Quando ad una sostanza presa come solvente, p. es. l'acido acetico fusibile a 17°, si aggiunge gradatamente dell'acqua, si avrà un abbassamento nel punto di congelamento che sarà tanto maggiore quanto maggiore è la quantità di acqua aggiunta; però ciò ha un limite, o deve sempre esistere un punto nel quale il fenomeno s'inverte; cioè deve esistere un punto nel quale aggiungendo nuova acqua si avrà un innalzamento di temperatura, che conseguirà il suo massimo quando riducendosi trascurabile la quantità di acido acetico relativamente all'acqua aggiunta, il punto di congelamento, già disceso al di sotto di 0°, salirà fino a 0°, temperatura di congelamento dell'acqua pura. Similmente partendo dall'acqua (fus. a 0°) per aggiunte successive di acido acetico si avrà un punto di congelamento del miscuglio sempre più basso; ma verrà un momento in cui l'abbassamento cesserà e comincerà invece un innalzamento, che si fermerà alla sua volta per un miscuglio in cui l'acqua è in proporzione infinitamente piccola rispetto all'acido acetico, e ciò avverrà a temperatura di 17° che è quella di congelamento dell'acido puro. Naturalmente le due serie di esperienze si confondono nel risultato in una sola

« Inoltre nel punto di congelamento di due liquidi, ambedue solidificabili, deve per un dato miscuglio almeno ottenersi lo stesso punto di congelamento del liquido che ha la temperatura di fusione più bassa, cosicchè nel caso del miscuglio di acqua e di acido acetico deve rinvenirsi una proporzione in cui il punto di congelamento del miscuglio sia situato a 0°.

« È possibile calcolare a priori, dalla conoscenza delle proprietà di due liquidi, in quale proporzione devono essere mischiati per ottenere il massimo abbassamento nel punto di congelamento? In altri termini: A quale grado di

(1) *Chrioscopie*, p. 39.

(2) Paternò, Gazz. chim., t. XIX; Paternò e Montemartini.

concentrazione avviene l'invertimento del fenomeno di abbassamento nel punto di congelamento per l'aggiunta di nuova sostanza?

« I fenomeni crioscopici sono fenomeni molecolari. — Una molecola di una data sostanza sciolta in 100 di un solvente produce un abbassamento costante ($0^{\circ},62$); due molecole il doppio, e così proporzionalmente. Sappiamo inoltre che perchè questi fenomeni procedano regolarmente è necessario che all'atto del congelamento si separi il solvente senza punto sostanza disciolta.

« Ora è chiaro, sempre parlando in linea completamente generale e facendo astrazione di tutte le cause disturbatrici che non sono poche, che se a 100 mol. di una sostanza presa come solvente si andrà mano mano aggiungendo un'altra sostanza, l'estremo limite di abbassamento nel punto di congelamento potrà spingersi nel caso più favorevole sino a quando si saranno di quest'altra sostanza aggiunte 100 mol.; ma sorpassato questo limite sarà la seconda sostanza che nel miscuglio assumerà le funzioni di solvente, ed allora il fenomeno dovrà invertirsi; si sarà conseguito allora il massimo di abbassamento e comincerà il punto di congelamento ad innalzarsi.

« Questo ragionamento è invero assai grossolano, poichè tra le molte cause disturbatrici del fenomeno vi è, per dirne una, anche quella che in miscugli in proporzioni vicine alle equimolecolari, il fatto della congelazione muta notevolmente la concentrazione. Ma per quanto grossolane queste considerazioni, possono servire a darci un'idea approssimativa dell'andamento del fenomeno.

« Da quanto precede, segue come probabile che studiando l'andamento del punto di congelamento di parecchi liquidi, due a due, deve nel fenomeno osservarsi un andamento in certo modo conforme pei liquidi che hanno la stessa complessità molecolare, mentrechè nel miscuglio di due liquidi che hanno diversa complessità molecolare, questa causa speciale, oltre alle altre generali, deve esercitare una influenza.

« Noi abbiamo, come inizio di una serie di ricerche su questo argomento, studiato i miscugli di paraxilene con benzina, acido acetico, fenolo e trimetilcarbinolo, e di trimetilcarbinolo e fenolo. Abbiamo pure fatto degli studi col paraxilene ed il timol, e col trimetilcarbinolo e l'acido acetico; ma per ora siamo in grado di occuparci dei primi soltanto.

I. Parroxilene e benzina.

Punto di congelamento del paraxilene 13°,18
 " " della benzina 5°,17

Composizione centesimale del miscuglio $C_6H_6 + C_8H_{10}$ { xilene 57,61
 benzina 42,39

Num. d'ord.	Benzina in 100 p.	Paraxilol in 100 p.	Temp. di congel.	Num. d'ord.	Benzina in 100 p.	Paraxilol in 100 p.	Temp. di congel.
1	0,488	99,512	12,915	23	28,723	71,277	— 3, 76
2	1,044	98,956	12, 58	24	30,441	69,559	— 4, 82
3	1,779	98,221	12, 17	25	32,294	67,706	— 6, 10
4	2,860	97,140	11, 54	26	34,132	65,868	— 7, 22
5	3,575	96,425	11, 14	27	40,456	59,544	—11, 65
6	4,369	95,631	10, 71	28	43,313	56,687	—13, 57
7	5,147	94,853	10, 30	29	46,032	53,968	—15, 11
8	5,794	94,206	9,915	30	48,466	51,534	—16, 98
9	6,505	93,495	9,535	31	53,794	46,206	— ?
10	7,652	92,348	8,845	32	56,756	43,244	— ?
11	8,699	91,301	8,275	33	61,654	38,346	—17, 44
12	9,718	90,282	7,665	34	63,841	36,159	—15,945
13	10,789	89,211	7,045	35	65,483	34,517	—14, 78
14	11,524	88,476	6,615	36	68,864	31,136	—12, 52
15	12,379	87,621	6,155	37	76,096	23,904	— 7, 80
16	13,381	86,619	5, 55	38	77,646	22,354	— 6, 89
17	14,409	85,591	4,915	39	79,644	20,356	— 6, 89
18	15,264	84,736	4,535	40	82,077	17,923	— 4, 19
19	16,209	83,791	3,935	41	85,525	14,475	— 2, 30
20	17,029	82,971	3,465	42	88,674	11,326	— 0, 81
21	25,657	74,343	— 1, 89	43	90,726	9,274	+ 0, 32
22	27,123	72,877	— 3, 04				

« Dobbiamo notare che queste esperienze, come tutte le altre seguenti, sono state fatte col metodo di Beckmann, cioè preparando prima un miscuglio di xilene e benzina in proporzioni determinate e poi aggiungendo gradatamente l'uno o l'altro dei due liquidi per mezzo della nota pipetta. Queste esperienze furono inoltre fatte in più riprese; in quelle dal n.° 1 al n.° 20 si partì da xilene a cui si aggiunse benzina, in quelle dal n.° 21 al n.° 26, e dal n.° 27 al n.° 31 si partì da miscugli delle proporzioni indicate dai n.° 21 e 27 e si andò aumentando le proporzioni di benzina. Invece nelle altre dal n.° 32 al 43 si partì dal n.° 43 al 37 da benzina e dal n.° 36 al 32 da un mi-

scoglio di xilene e benzina nelle proporzioni del n.° 36, e si andò aumentando la proporzione dello xilene.

« Dobbiamo in secondo luogo osservare che per ciò che concerne il miscuglio di xilene e benzina il massimo di abbassamento è evidentemente compreso in miscugli che contengono in 100 p. più di 38,346 e meno di 51,536 di xilene; però il punto di congelamento di tali miscugli, che deve essere al di sotto di $-17^{\circ},44$, non potemmo determinarlo perchè col nostro termometro non poteva leggersi una temperatura più bassa.

« Dobbiamo pure notare che non ci è stato possibile determinare il punto di congelamento di miscugli contenenti meno del 9,274 % di xilene, perchè in tre esperienze che abbiamo fatte con miscugli contenenti

Paraxilene	Benzina
1,096	98,904
2,443	97,554
3,465	97,535

cominciò subito, appena la temperatura discese al p. di cong. della benzina, la cristallizzazione della sostanza. Questo fatto merita di essere attentamente studiato, tanto più che per soluzioni più concentrate di xilene in benzina, il fenomeno procede abbastanza regolarmente.

« Infatti dalle esperienze 40, 41, 42, 43 si calcola

Commutazione	Abbass. term.	Coeff.	Abbass. mol.
10,22	4°,85	0,415	
12,77	5,98	0,469	
16,93	7,47	0,441	
21,83	9,36	0,429	
		media	0,438
			46,43

II. Peraxilene ed acido acetico.

Punto di congelamento dello xilene 13°,18

" " dell'acido acetico 15,29

Composizione centesimale del miscuglio $C_2H_4O_2 + C_8H_{10}$ { xilene 63,86
acido acetico 36,14

" del miscuglio $C_8H_{10} + 2C_2H_4O_2$ { xilene 46,07
acido acetico 53,93

Num. d'ord.	Peraxilene	Acido acetico	Punto di congel.	Num. d'ord.	Peraxilene	Acido acetico	Punto di congel.
			°				
44	0,879	99,221	14, 92	72	53,304	46,696	0,535
45	1,940	97,060	14,555	73	53,845	46,155	0, 55
46	3,306	96,694	14,095	74	54,341	45,659	0,545
47	4,676	95,324	13, 63	75	54,995	45,005	0, 50
48	6,122	93,878	13, 17	76	55,736	44,264	0,505
49	7,810	92,190	12, 65	77	56,368	43,632	0, 69
50	10,000	90,000	12, 01	78	57,010	42,990	0,890
51	11,733	88,267	11, 50	79	57,690	42,310	1,075
52	15,017	84,983	10, 65	80	58,479	41,521	1, 28
53	17,490	82,510	9, 96	81	59,236	40,764	1,915
54	19,957	88,043	9,255	82	60,474	39,526	2,285
55	22,391	77,609	8, 69	83	62,354	37,646	2, 77
56	24,874	75,126	8,025	84	64,506	35,494	3, 29
57	27,558	72,442	7,475	85	66,919	33,081	3,885
58	30,230	69,770	6,845	86	68,958	31,042	4, 40
59	32,994	67,006	6,165	87	70,778	29,222	4, 86
60	35,483	64,517	5, 55	88	72,878	27,122	5, 38
61	36,725	63,275	5,315	89	75,006	24,994	5,925
62	38,476	61,524	4,825	90	77,016	22,984	6,405
63	40,242	59,758	4,380	91	79,081	20,919	6,965
64	— 42,531	57,469	3,815	92	87,527	12,473	9, 07
65	— 44,937	55,063	2,925	93	90,132	9,868	10, 02
66	— 47,442	52,558	2,475	94	92,327	7,673	10, 57
67	— 48,918	51,082	1,865	95	93,523	6,477	10, 93
68	— 50,799	49,201	1,135	96	95,092	4,208	11, 44
69	— 51,055	48,945	0, 71	97	97,894	2,106	12, 40
70	— 52,400	47,600	0, 51	98	98,794	1,206	12, 72
71	— 52,809	47,191	0, 54	99	99,239	0,761	12, 86

III. Paraxilene e fenol.

Punto di congelamento del paraxilol 13°,18

" " fenol 37°,02

Composizione centesimale del miscuglio $C_8H_{10} + C_6H_6O$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{fenol } 47 \\ \text{xilol } 53 \end{array} \right.$

" del miscuglio $C_8H_{10} + 2C_6H_6O$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{fenol } 35,99 \\ \text{xilol } 64,01 \end{array} \right.$

Num. d'ord.	Fenol	Paraxilol	Punto di congel.	Num. d'ord.	Fenol	Paraxilol	Punto di congel.
100	1,235	98,765	12, 63	114	45,542	54,458	6,745
101	2,690	97,310	12,065	115	48,732	51,268	8,605
102	4,648	95,352	11,435	116	51,089	48,911	10,005
103	6,379	93,621	10, 92	117	54,137	45,863	11, 52
104	8,891	91,109	10,315	118	56,724	43,276	12, 79
105	11,596	88,404	9, 44	119	59,288	40,712	14, 07
106	16,169	83,831	8,935	120	61,520	38,480	15, 30
107	20,060	79,940	8, 15	121	69,222	30,778	18, 91
108	24,823	75,177	7,255	122	41,597	28,597	20, 07
109	31,008	68,992	6,255	123	79,773	20,227	24, 82
110	35,158	64,842	5,425	124	89,452	10,548	30, 37
111	39,457	60,543	3,995	125	94,164	5,836	33, 32
112	43,510	56,490	5,985	126	98,145	1,855	35, 82
113	44,615	55,385	6, 59				

IV. Paraxilene e trimetilcarbinol.

Punto di congelamento dello xilol 13°,18

" " del trimetilcarbinol 18°,79

Composizione del miscuglio $C_4H_{10}O + C_8H_{10}$ { trimetilcarbinol 42,53
xilol 57,47

" " $2C_4H_{10}O + C_8H_{10}$ { trimetilcarbinol 58,26
xilol 41,74

" " $3C_4H_{10}O + C_8H_{10}$ { trimetilcarbinol 67,68
xilol 32,32

Num. d'ord.	Xilol	Trimetilcarb.	Punto di congel.	Num. d'ord.	Xilol	Trimetilcarb.	Punto di congel.
127	1,710	98,290	17, 35	141	54,797	45,203	3,375
128	3,828	97,172	15, 74	142	59,012	40,988	4, 33
129	7,975	92,025	12, 66	143	62,662	37,338	5, 36
130	12,059	87,941	9, 88	144	67,366	32,634	6,265
131	16,030	83,970	7,175	145	73,324	26,676	4,235
132	22,230	77,770	4,205	146	80,578	19,422	8,755
133	28,513	71,487	+ 0,415	147	84,207	15,793	9,420
134	32,008	67,992	— 0, 61	148	87,236	12,764	9, 96
135	35,539	64,461	— 1, 80	149	91,355	8,645	10, 71
136	40,091	59,909	— 0, 97	150	93,998	6,002	11, 27
137	42,317	57,683	— 0, 63	151	96,036	3,964	11, 73
138	45,330	54,670	+ 0, 42	152	97,001	2,999	11, 97
139	46,261	53,739	1, 10	153	98,566	1,434	12,475
140	48,350	51,650	1. 74	154	99,553	0,447	12, 94

V. Trimetilcarbinol e fenol

Punto di congelamento del trimetilcarbinol 18°,79

" " fenol 37°,07

Composizione del miscuglio $4C_4H_{10}O + C_6H_6O$ { trimetilcarbinol 77,90
fenol 22,10

" " $6C_4H_{10}O + C_6H_6O$ { trimetilcarbinol 84,10
fenol 15,90

" " $C_4H_{10}O + 3C_6H_6O$ { trimetilcarbinol 22,69
fenol 77,31

Num. d'ord.	Fenolo	Trimetilcarb.	Punto di congel.	Num. d'ord.	Fenolo	Trimetilcarb.	Punto di congel.
155	1,224	98,776	17, 68	168	25,326	74,674	13, 49
156	3,054	96,946	15, 89	169	27,112	72,888	14, 87
157	6,303	93,697	12, 44	170	28,948	71,052	16, 15
158	9,794	90,206	8, 76	171	30,354	69,646	16, 62
159	12,366	87,634	5,425	172	33,085	66,915	17, 74
160	15,003	84,997	3,235	173	78,995	21,005	3, 89
161	16,054	83,946	3,555	174	80,943	19,057	6,075
162	17,438	82,562	5,710	175	82,457	17,543	9, 08
163	18,317	81,683	6,465	176	84,196	15,804	14, 45
164	19,197	80,803	7,785	177	88,661	11,239	21, 77
165	20,110	79,890	8,735	178	91,827	8,173	26, 85
166	20,942	79,058	9,415	179	97,135	2,865	33,905
167	23,413	76,587	12,085	180	99,030	0,970	36, 03

* Le esperienze dal numero 155 al 172 furono fatte aggiungendo successivamente del fenol al trimetilcarbinol; quelle dal 173 al 180 furono fatte invece aggiungendo il trimetilcarbinol al fenol. In queste esperienze si osserva una forte lacuna tra i n.° 172 e 173, i quali rappresentano miscugli di concentrazione molto diversa: ma i tentativi fatti con miscugli di composizione intermedia non ci diedero buoni risultati. Quello però che risulta certamente e che è degno di tutta nota si è che nei miscugli di fenol e trimetilcarbinol si presentano due massimi di depressione nel punto di congelamento. Questo strano comportamento è senza dubbio legato al fatto che si tratta di due liquidi ambedue a molecole complesse, dei quali secondo le concentrazioni si

disgrega or l'uno or l'altro. Nella esperienza n.º 60 il trimetilcarbinol è allo stato di polimerizzazione, mentre le molecole complesse del fenol sono disgregate pel fatto della diluizione. Nella esperienza invece n.º 173 avviene l'inverso, il fenol è polimerizzato ed il trimetilcarbinol ha le molecole disgregate; però non possiamo affermare che la temperatura di 3º,89 rappresenti la massima depressione, perchè come abbiamo detto vi è in queste esperienze una lacuna.

« Ed ora poche parole di conclusione.

« Le esperienze di cui abbiamo reso conto in questa nota non possono considerarsi come definitive, dappoichè è necessario ripeterle con prodotti di assoluta purezza; inoltre esse devono essere estese a molte altre sostanze. Noi stiamo ora preparando il materiale a questo scopo e ci proponiamo di studiare, parallelamente ai punti di congelazione, i fenomeni termici per i miscugli in varie proporzioni.

« Intanto però a noi sembra che le esperienze preliminari fatte confermino le nostre previsioni. Per il xilene e la benzina il massimo abbassamento nel punto di congelamento si ha per miscugli che hanno una composizione, se non molto prossima a quella di una molecola dell'uno ed una molecola dell'altro, certo tale che non permette di supporre miscugli di molto diversi.

« Nel caso dell'acido acetico e dello xilene, l'abbassamento massimo (esp. n.º 70) corrisponde molto prossimamente ad un miscuglio di 1 mol. di xilene e 2 mol. di acido acetico.

« Nel caso dello xilene col fenol (esp. 111) il massimo abbassamento corrisponde similmente ad un miscuglio di composizione assai vicina di 1 mol. di xilene per 2 di fenolo.

« Per il trimetilcarbinolo ed il paraxilene (esp. 135) si tratterebbe di un miscuglio di 1 mol. di xilene con 3 mol. di trimetilcarbinolo.

« Finalmente pel trimetilcarbinolo ed il fenolo, le esperienze 60 e 72 sono relative a miscugli, il primo di 6 mol. di trimetilcarbinol e 1 di fenol che ha la composizione

Fenol	15,90
Trimetilcarbinol	84,10

il secondo di 3 mol. di fenol per una sola di trimetilcarbinol, che deve contenere

Trimetilcarbinol	22,69
Fenol	77,31

« Ora confrontando questi risultati con tutto quanto è noto sulla complessità molecolare dei liquidi, non può disconoscersi che esperienze estese e precise nell'indirizzo da noi proposto serviranno a gettare molta luce sull'importante problema ».