

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. — *Sui punti di congelamento di miscugli isomorfi.*
Nota di FELICE GARELLI, presentata dal Socio CIAMICIAN.

« Küster ha scoperto, che le miscele fuse formate da sostanze fra di loro isomorfe hanno dei punti di congelamento, che sono una funzione continua delle temperature di fusione delle due sostanze costituenti le mescolanze e della composizione quantitativa di queste.

« D'altra parte è noto, che quando da una soluzione non si separa all'atto del congelamento il puro solvente, ma cristallizza assieme a questo parte del corpo disciolto per formare una soluzione solida, deve sempre, secondo la teoria di van't Hoff, ottenere un abbassamento nel punto di fusione del solvente minore di quello, che richiederebbe la legge di Raoult.

« Ora se da una soluzione costituita da due sostanze aventi strette analogie cristallografiche, si separa all'atto del congelamento una mescolanza isomorfa delle due, è logico considerare questa, più d'ogni altra, come una soluzione solida, se stiamo alla definizione, che di tale soluzione diede il van't Hoff. Egli di fatto citò in prima linea i casi d'isomorfismo come esempi dell'attitudine, che hanno i corpi a sciogliersi allo stato solido. Io non ritengo quindi giustificata la distinzione, che il Küster, come appare da due suoi recenti lavori ⁽¹⁾ sembra voler fare tra le mescolanze di corpi completamente isomorfi e le soluzioni solide, e d'altra parte egli stesso non enumera alcuna delle ragioni, che lo inducono a stabilire tale differenza.

« Ciò ammesso è facile rilevare che la legge sopra enunciata, trovata dal Küster, contraddice alla teoria di van't Hoff: dacchè è facilmente prevedibile il caso in cui la mescolanza isomorfa sia costituita di sostanze tanto diverse nei loro punti di fusione, che la depressione, prodotta nella temperatura di congelamento del solvente dalla sostanza che fonde più basso, potrà raggiungere o anche superare quella richiesta dalla legge generale del congelamento delle soluzioni, abbenchè questo non avvenga in quelle condizioni teoriche richieste perchè si verifichi la legge di Raoult.

« È ben vero, che se le temperature alle quali fondono le due sostanze isomorfe, sono fra di loro molto distanti avverrà, come ha già constatato Küster, un congelamento non uniforme della miscela fusa: ma la sostanza, che fonde più alto tenderà a predominare nelle prime cristallizzazioni. Tuttavia se si fa funzionare come solvente la sostanza, che fonde a temperatura più elevata, il suo punto di congelamento verrà abbassato per l'aggiunta della sostanza, che fonde prima, e l'abbassamento sarà tanto maggiore quanta più sostanza sciolta si separerà col solvente nelle prime cristallizzazioni.

(1) Zeitschr. für phys. Chemie, XII Band, 508, e XIII, 446.

La teoria di van't Hoff conduce invece ad una conclusione opposta poichè ci dice, che l'aumento verificantesi nel punto di fusione di un solvente in contatto con una soluzione solida è proporzionale direttamente alla concentrazione di questa.

« Fra le numerose anomalie alla legge generale del congelamento, che furono trovate in questo laboratorio studiando il comportamento crioscopico di sostanze aventi costituzione analoga al solvente, ve ne sono di quelle, che debbono entrare nella categoria delle mescolanze isomorfe, poichè sussistono fra le sostanze, che le presentano ed i solventi, delle importanti relazioni cristallografiche. Küster non ha sperimentato, finora, che sopra miscele isomorfe formate di sostanze assai somiglianti chimicamente (come p. es. *m-cloronitrobenzolo* e *m-bromonitrobenzolo*) (1) e aventi temperature di fusione non molto diverse, e per queste evidentemente la eccezione alla legge generale del congelamento si verifica sempre. Io ho voluto invece fare lo studio completo di altre mescolanze isomorfe con le quali fosse possibile di realizzare sperimentalmente il caso speciale ora supposto di una miscela, che abbia un comportamento contrario a quello richiesto dalla teoria di van't Hoff.

« Mi occorre per tanto delle sostanze isomorfe con punti di fusione assai distanti fra di loro; soddisfanno a questa condizione l'antracene ed il carbazolo, comparati col fenantrene. Essi, disciolti in quest'ultimo idrocarburo, ne innalzano notevolmente il punto di fusione. Quando verificai questo fatto (2), ignorando ancora le relazioni cristallografiche, trovate dipoi, che passano fra le sostanze accennate, non diedi al fenomeno altra spiegazione all'infuori di quella, che si deduce dalla teoria di van't Hoff. Ammisi pertanto, che nel congelamento di tali soluzioni si separasse una soluzione solida più concentrata di quella liquida, che si faceva congelare; e di fatto analizzando i primi cristalli, opportunamente separati da una miscela fusa lasciata raffreddare, contenente per cento parti di fenantrene, 7,50 di carbazolo, constatai in essi una percentuale pari all'11,42 di quest'ultimo. Ma se tale fatto è vero nel caso speciale ora citato, non è giusto trarne la conclusione, alla quale condurrebbe la teoria di van't Hoff, ch'esso cioè si debba effettuare sempre tutte le volte, che una sostanza innalza, invece d'abbassare, il punto di fusione di un solvente.

« Le esperienze di Küster dimostrano invece, che una sostanza con punto di fusione più elevato ed isomorfa col solvente, innalzerà sempre il punto di fusione di questo, anche se la parte di mescolanza, che solidifica ha la stessa composizione di quella che rimane liquida. Potrà darsi anzi che questa sia molto meno concentrata di quella liquida e che si abbia ciò non ostante ugualmente un innalzamento nel punto di fusione del solvente. Ciò si verifica di fatto, come vedremo, per le soluzioni di carbazolo in antracene.

(1) Zeitschrift für phys. Chemie. VIII, 584.

(2) Gazz. chim. italiana XXIII, pag. 448.

« Ho quindi determinato le temperature di congelamento delle mescolanze di antracene e fenantrene, carbazolo e fenantrene, carbazolo e antracene, partendo dalle sostanze di punto di fusione più elevato ed aumentando man mano la quantità di quelle, che fondono a temperature più basse, per modo di giungere fin quasi al punto di fusione di queste. Era poi soprattutto interessante il confrontare gli abbassamenti termometrici prodotti dal fenantrene sciolto nell'antracene e nel carbazolo con quelli causati in questi solventi da sostanze, che per la niuna analogia di costituzione con essi davano affidamento di presentare un comportamento crioscopico normale. Ho scelto come tali la difenilammina e l'acetanilide e dagli abbassamenti termometrici, da esse prodotte, ho calcolato il valore della depressione molecolare del carbazolo e dell'antracene. Le letture furono eseguite col mezzo di un termometro di Beckmann a scala arbitraria, diviso in decimi di grado, a bulbo piuttosto piccolo, immergendolo nella miscela fusa contenuta in un tubo d'assaggio di conveniente dimensione. Quale bagno esterno per fondere la miscela e lasciarla poi raffreddare lentamente servì la paraffina fusa.

I. *Antracene e Fenantrene.*

	Sostanza impiegata		Molecole in 100		Punto di congelamento		Differenze
	Antracene gr.	Fenantrene gr.	Antracene	Fenantrene	osservato	calcolato secondo Küster	
1	5.11	—	100.00	—	213.00		
2	"	0.9900	98.10	1.90	211.80	210.88	+ 1.02
3	7.13	0.1755	97.60	2.40	211.35	210.20	+ 1.15
4	"	0.3738	95.02	4.98	209.65	207.18	+ 2.47
5	"	0.5558	92.87	7.13	208.10	205.66	+ 2.44
6	4.60	0.400	92.00	8.00	207.00	203.64	+ 3.36
7	4.843	0.7862	86.04	13.96	202.35	196.67	+ 5.68
8	"	1.2582	79.38	20.62	197.60	188.88	+ 8.72
9	5.748	2.5130	69.16	30.84	185.33	176.91	+ 8.42
10	4.937	"	65.82	34.18	182.43	172.97	+ 9.46
11	4.226	"	62.20	37.80	179.33	168.77	+ 10.56
12	3.630	"	58.53	41.47	177.07	164.87	+ 12.59
13	3.124	"	54.81	45.19	174.04	160.12	+ 13.95
14	2.547	"	49.66	50.34	168.47	154.10	+ 14.37
15	3.8829	5.00	43.75	56.25	162.57	147.18	+ 15.39
16	3.2859	"	39.65	60.35	156.37	142.39	+ 13.98
17	2.6955	"	35.02	64.98	151.57	136.97	+ 14.60
18	2.0725	"	29.30	70.70	143.67	130.28	+ 13.39
19	1.4475	"	22.45	77.55	132.67	122.26	+ 10.41
20	0.8455	"	14.46	85.54	118.17	112.91	+ 6.26
21	0.3530	"	6.59	93.41	103.37	103.71	— 0.34
22	0.3850	11.58	3.24	96.76	98.54	99.79	— 1.25
23	0.2526	"	2.11	97.89	97.56	98.46	— 0.90
24	0.1078	"	0.90	99.10	96.62	96.72	— 0.10
25	—	"	—	100.00	96.00	—	—

II. Carbazolo e Fenantrene.

	Sostanza impiegata		Molecole in 100		Punto di congelamento		Differenze
	Carbazolo gr.	Fenantrene gr.	Carbazolo	Fenantrene	osservato	calcolato secondo Küster	
1	5.33	—	100.00	—	236.10	232.06	+ 2.51
2	"	0.1390	97.11	2.89	234.57	229.10	+ 3.47
3	"	0.2990	95.00	5.00	232.57	225.41	+ 6.76
4	"	0.4705	92.36	7.64	231.17	218.63	+ 8.77
5	"	0.8049	87.59	12.41	227.40	192.55	+ 20.02
6	"	2.5659	68.89	31.11	212.57	181.36	+ 25.19
7	"	3.6272	60.90	39.10	206.55	173.10	+ 27.00
8	"	4.6472	55.00	45.00	200.10	162.11	+ 28.39
9	2.665	3.1825	47.15	52.85	190.50	152.56	+ 23.74
10	3.818	6.020	40.33	59.67	176.30	148.25	+ 23.75
11	3.353	"	37.25	62.75	172.00	137.87	+ 24.73
12	2.843	"	33.48	66.52	166.80	133.91	+ 24.19
13	2.403	"	29.84	70.16	162.60	124.47	+ 20.93
14	2.090	"	27.01	72.99	158.10	120.95	+ 19.65
15	1.770	"	20.27	79.73	145.30	113.81	+ 12.79
16	1.219	"	17.75	82.25	140.60	109.61	+ 9.49
17	0.818	"	12.65	87.35	126.60	104.54	+ 3.56
18	0.6037	"	9.65	90.35	119.10	100.74	+ 1.36
19	0.3625	"	6.03	93.97	108.10	98.16	+ 0.45
20	0.1940	"	3.32	96.68	102.10	98.00	+ 0.31
21	0.1749	11.87	1.54	98.46	98.61	96.63	+ 0.03
22	0.1339	12.33	1.14	98.86	98.00	—	—
23	0.0429	11.87	0.38	99.62	96.66	—	—
24	—	11.87	—	100.00	96.10	—	—

III. Carbazolo e Antracene.

	Sostanza impiegata		Molecole in 100		Punto di congelamento		Differenze
	Carbazolo gr.	Antracene gr.	Carbazolo	Antracene	osservato	calcolato secondo Küster	
1	6.72	—	100.00	—	236.00	235.42	+ 0.63
2	"	0.1831	97.51	2.49	234.80	234.89	— 1.19
3	"	0.3661	95.14	4.86	233.70	234.30	— 1.85
4	"	0.5731	92.60	7.40	232.45	233.18	— 2.88
5	"	1.0037	87.72	12.28	230.30	230.68	— 4.58
6	3.95	1.2700	76.83	23.17	226.10	229.21	— 5.61
7	"	1.7655	70.47	29.53	223.60	227.86	— 6.76
8	"	2.3097	64.42	35.42	221.10	226.60	— 6.65
9	"	2.9121	59.12	40.88	218.95	224.64	— 5.84
10	"	4.1121	50.60	49.40	218.80	223.87	— 5.67
11	"	4.7025	47.24	52.76	218.20	223.15	— 5.45
12	"	5.3385	44.10	55.90	217.70	221.04	— 2.74
13	3.1670	5.21	39.32	60.68	218.30	220.86	— 2.86
14	2.5420	"	34.21	65.79	218.00	219.58	— 2.88
15	1.9600	"	28.62	71.38	216.70	218.03	— 1.83
16	1.3720	"	21.91	78.09	216.20	216.04	— 1.64
17	0.7458	"	13.22	86.78	214.40	214.54	— 0.64
18	0.3510	"	6.70	93.30	213.90	213.72	— 0.52
19	0.1590	"	3.15	96.85	213.20	—	—
20	—	"	—	100.00	213.00	—	—

IV. Solvente: *Antracene*, fonde a 213°.

	Difenilammina C ₁₂ H ₁₁ N = 169				Acetanilide C ₈ H ₉ ON = 135			
	concentraz. riferite a 100 parti in peso di solvente	abbassamenti termometrici	depressione molecolare	media	concentrazioni	abbassamenti termometrici	depressione molecolare	media
1	2.807	2.00	120.32	116.79	2.413	2.25	125.87	116.53
2	5.491	3.75	116.33		4.851	4.20	116.91	
3	8.540	5.75	113.73		7.620	6.00	106.29	

V. Solvente: *Carbazolo*, fonde a 236°,10.

	Difenilammina C ₁₂ H ₁₁ N = 169				Acetanilide C ₈ H ₉ ON = 135			
	concentrazioni	abbassamenti termometrici	depressione molecolare	media	concentrazioni	abbassamenti termometrici	depressione molecolare	media
1	2.5010	1.90	128.00	124.20	2.602	2.45	127.10	123.00
2	5.1210	3.76	124.10		5.278	4.80	122.70	
3	7.5522	5.38	120.30		8.492	7.50	119.20	

« Questi risultati mostrano, che effettivamente le soluzioni di fenantrene in antracene e in carbazolo, e di antracene in carbazolo, si comportano nel congelare come vere mescolanze isomorfe, le quali però, come si prevedeva, non congelano uniformemente. Il carbazolo e l'antracene pel loro punto di fusione notevolmente più alto di quello del fenantrene tendono a solidificarsi prima di esso. Perciò, se si rappresenta graficamente il fenomeno ⁽¹⁾, le temperature di congelamento delle singole miscele invece di trovarsi sulla linea retta, che unisce i punti di fusione delle due sostanze costituenti la mescolanza, cadono quasi tutte al disopra di essa e la linea, che li congiunge, risulta essere una curva, che volge la sua concavità verso la retta medesima. Anche il termometro indica, che la soluzione congela in modo irregolare dacchè, quando si è ottenuto un lieve sovraraffreddamento della soluzione, esso sale di poco, resta un istante stazionario e poi continua a discendere finchè quasi tutta la massa è solidificata. Per tale motivo le letture delle temperature di congelamento, specialmente a concentrazioni forti, non sono facili a farsi, nè si hanno sempre valori costanti: io ho sempre notato le temperature più alte osservate, cioè quelle segnate dal termometro quando, il

(1) Prendendo come ascisse il numero di molecole di una delle sostanze contenute in 100 molecole di miscela e come ordinate le temperature di congelamento.

che non è sempre agevole, riescivo ad ottenere un piccolo sovraraffreddamento della miscela fusa.

« Le mescolanze di carbazolo ed antracene, costituite di corpi, che fondono a temperature non molto diverse, danno origine nel congelare a separazioni di miscele solide nelle quali prevale sempre l'antracene, benchè fonda più basso, probabilmente in causa di una maggiore attitudine a cristallizzare. Perciò le temperature di congelamento osservate sono sempre minori di quelle calcolate secondo le regole di mescolanza e si trovano su una curva la quale è al disotto della retta, che unisce le temperature di fusione dei due corpi. Considerando frattanto la miscela di queste due sostanze, vediamo, che già alla concentrazione del 3 per cento circa, il carbazolo innalza il punto di fusione dell'antracene, abbenchè nella prima separazione solida questo prevalga e conseguentemente sia assai poco concentrata la soluzione solida, che si separa.

« Prendendo le depressioni termometriche causate dal fenantrene sciolto in antracene, osservate nelle prime quattro miscele, si ottiene per questo solvente una depressione molecolare, che ha rispettivamente i seguenti valori:

	I	II	III	IV
Concentr. ⁿⁱ riferite a 100 p. di antracene	1.9374	2.4614	5.242	7.793
Depressioni molecolari	110.36	119.31	113.72	111.96
Valore medio	114.99			

« Gli abbassamenti termometrici osservati con l'acetanilide e la difenilammina a concentrazioni corrispondenti a quelle ora notate, conducono rispettivamente ad un valore medio uguale a 116,53 e 116,79 (1). La differenza tra questi numeri e quelli trovati col fenantrene è, come si vede, assai piccola e cade quasi entro il limite di quelle, che solitamente si osservano impiegando diverse sostanze per determinare la costante di un solvente. Perciò se si esaminassero soltanto gli abbassamenti termometrici causati dal fenantrene sciolto in antracene alle concentrazioni sopra notate si potrebbe crederlo sostanza a comportamento crioscopico normale.

« Il solo fatto, che potrebbe fino ad un certo punto indicare l'esistenza di un'anomalia sarebbe l'aumento abbastanza rilevante nella depressione termometrica, che si verifica passando dalla prima concentrazione alla seconda

(1) Dalle determinazioni delle temperature di congelamento di mescolanze di naftalina con antracene, eseguite da Miolati (Zeitschrift für phys. Chemie 9, pag. 649), si deduce per l'antracene una depressione molecolare uguale appena alla metà di quella da me trovata con la difenilammina e l'acetanilide. Ho creduto però di non tener conto delle determinazioni di Miolati, le quali non possono essere molto esatte, come già fa osservare l'autore, perchè l'antracene fonde ad una temperatura assai prossima a quella a cui bolle la naftalina.

e la conseguente diminuzione nel valore del peso molecolare, che pel fenantrene si troverebbe calcolandolo con la costante teorica. È presumibile, che a concentrazioni assai basse, alle quali non mi fu possibile di operare, l'anomalia del fenantrene sciolto in antracene sia molto più sensibile, mentre il comportamento suo diventa sempre più prossimo al normale con l'aumentare della concentrazione e già quasi lo è alla concentrazione del 2,43 per cento.

« Ricorderò qui d'aver quasi sempre verificato, nei casi di comportamento crioscopico anormale dei quali mi sono occupato, che quando la sostanza sciolta aveva punto di fusione più basso del solvente e specialmente se era liquida, si ottenevano per essa dei pesi molecolari decrescenti assai rapidamente con le prime concentrazioni.

« Ciò rende assai probabile, che in tutti questi casi le soluzioni sfuggendo alla legge generale del congelamento, tendano ad uniformarsi alla legge, che vale per le mescolanze isomorfe. Con la teoria delle soluzioni solide di van't Hoff per spiegare la osservata diminuzione del peso molecolare, bisognerebbe ammettere, che nelle successive concentrazioni si separasse allo stato solido una proporzione minore di sostanza disciolta con il solvente. Invece se tali soluzioni ubbidiscono alla legge, che regola il congelamento delle mescolanze isomorfe, l'aumento delle depressioni ci indica indubbiamente, che cresce la concentrazione della soluzione solida separantesi, quando però in questa la sostanza sciolta ha un punto di fusione più basso del solvente. È evidente infatti, nel caso del fenantrene sciolto in antracene, che tanto maggiore è la quantità del primo che congela col secondo, tanto più grande diventa l'abbassamento termometrico che si osserva: e se le mescolanze di fenantrene e antracene congelassero in modo uniforme, se cioè la parte solidificata avesse la stessa composizione di quella, che rimane liquida, allora l'abbassamento termometrico, che si osserverebbe (dovendo essere di gradi 1,17 per una soluzione contenente in 100 parti in peso, una di fenantrene) sarebbe assai maggiore di quella richiesta dalla legge di Raoult.

« Infine calcolando la costante di depressione del carbazolo, considerando il fenantrene come corpo sciolto in esso, si deducono dagli abbassamenti termometrici osservati per le prime tre mescolanze di questi due composti, i valori:

	I	II	III
Concentrazioni in 100 parti di solvente . . .	2.607	5.60	8.80
Depressioni molecolari	104.48	112.14	99.68
Valore medio	102.10		

« In questo caso i numeri trovati si scostano di più dalla costante normale e i pesi molecolari, che si calcolerebbero pel fenantrene sciolto in carbazolo sarebbero abbastanza discosti dai teorici. Ciò è perchè il punto di

fusione ancor più elevato del carbazolo promuove, specialmente a deboli concentrazioni, in gran preponderanza il congelamento di quest'ultimo, mentre invece di fenantrene ne cristallizza assai poco. Se esso si separasse in proporzione più notevole, la depressione raggiungerebbe il valore teorico e potrebbe sorpassarlo.

« Le esperienze ora comunicate e le considerazioni, che se ne deducono sembrano provare che la teoria di van't Hoff sulle soluzioni solide non dà sempre ragione del perchè si debba ottenere una depressione molecolare minore della teorica in tutti quei casi in cui nel congelamento di una soluzione non vi ha separazione di puro solvente. La contraddizione coi risultati sperimentali si manifesta all'evidenza quando si vuole con essa spiegare il comportamento crioscopico delle mescolanze isomorfe, che pure sono, nel più stretto senso della parola, i migliori esempi di soluzioni solide. E la dimostrazione ideata dal van't Hoff non dà altresì una spiegazione soddisfacente di altre anomalie osservate in questi casi, quali per esempio quella del decrescere o dell'andamento irregolare dei pesi molecolari col variare delle concentrazioni, che si verifica sempre, quando la sostanza sciolta fonde più basso del solvente ed anche meglio quando è liquida (p. es. indene in naftalina).

« Io ritengo invece, che ogni qualvolta nel congelamento di una soluzione cristallizza col solvente parte della sostanza sciolta, la soluzione medesima tende ad uniformarsi alle leggi che regolano le mescolanze isomorfe. Questa tendenza è la causa che produce l'eccezione alla legge generale del congelamento, la quale si manifesterà più o meno spiccatamente nei diversi casi, e sulla quale influirà principalmente il punto di fusione delle sostanze sciolte ».

Chimica. — *Sul carbonato acido di tallio* ⁽¹⁾. Nota di G. GIORGIS, presentata dal Socio PATERNÒ.

« Lamy e Des Cloizeaux in una loro Memoria ⁽²⁾ riflettente lo studio chimico, ottico e cristallografico dei sali di tallio, che essi preparano abbandonando all'azione dell'acido carbonico dell'aria una soluzione di ossido talloso, soggiungono:

« Nous ajouterons au point de vue chimique, qu'en faisant passer longtemps à froid comme à chaud, un courant d'anhydride carbonique dans une dissolution saturée de carbonate de thallium, et laissant ensuite évaporer spontanément les dissolutions il ne nous a pas été possible de produire de sesquioxide ou de bicarbonate ».

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio dell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Lamy et Des Cloizeaux, *Études chimiques, optiques et cristallographiques sur les sels de thallium*. Ann. de Chim. et de Phys. XVII [4], pag. 310.