

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCV.

1898

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VII.

2° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1898

Tutte le integrazioni che compariscono nel secondo metodo si estendono, come è stato sempre sottinteso, all'intera superficie di raggio uguale ad uno; per cui le precedenti relazioni si possono anche scrivere nel seguente modo:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^{2\nu-2} \theta' P_{2n}(\cos \omega) \operatorname{sen} \theta' d\theta' dq' = 0,$$

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \operatorname{sen}^{2\nu-2} \theta' \cos^{2\nu-2} q' P_{2n}(\cos \omega) \operatorname{sen} \theta' d\theta' dq' = 0,$$

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \operatorname{sen}^{2\nu-2} \theta' \operatorname{sen}^{2\nu-2} q' P_{2n}(\cos \omega) \operatorname{sen} \theta' d\theta' dq' = 0.$$

Mi auguro che i due metodi esposti possano esser applicati in altri casi, e che questi ultimi teoremi possano ottenere per altra via ulteriori generalizzazioni.

Chimica fisica. — *Sui fenomeni di equilibrio fisico nelle miscele di sostanze isomorfe* (1). Nota di GIUSEPPE BRUNI, presentata dal Socio GIACOMO CIAMICIAN.

Nonostante i molti studi teorici, e le molte ricerche sperimentali eseguite negli ultimi anni intorno alle soluzioni solide, vi sono ancora in questo campo alcuni punti, intorno ai quali rimane una certa oscurità. Merita fra essi uno speciale interesse il caso in cui due sostanze, essendo perfettamente isomorfe o quasi, posseggono la capacità di sciogliersi reciprocamente allo stato solido in tutte le proporzioni.

Le cognizioni intorno ai fenomeni che avvengono nel congelamento delle miscele di tali sostanze ci provengono principalmente da una serie di lavori di F. W. Küster (2). Le conclusioni di tali lavori riguardano specialmente due ordini di fatti: l'andamento del punto di congelamento in funzione della composizione della miscela liquida; ed il rapporto secondo il quale i componenti si distribuiscono fra le due fasi liquida e solida. Riguardo al primo punto Küster enunciò la regola che — se si rappresenta in un sistema di assi coordinati sulle ascisse le concentrazioni e sulle ordinate la temperatura — *la curva dei punti di congelamento coincide colla retta che unisce i punti di congelamento dei due componenti*. Quanto al coefficiente di distribuzione dei componenti fra le due fasi, Küster emise il principio che per sostanze perfettamente isomorfe, la miscela isomorfa che si separa debba avere la stessa composizione della liquida. Anzi da questo comportamento (il quale non sa-

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Zeitschr. f. Phys. Chemie, V, 601 (1890); VIII, 584 (1891); XII, 508 (1893); XVI, 525 (1895); XVII, 357 (1895).

rebbe in accordo colla teoria di van't Hoff), egli credette di dover concludere che le miscele isomorfe non fossero soluzioni solide (1). Küster abbandonò però più tardi tale concetto (2).

A queste conclusioni le quali vennero accolte dai più autorevoli scrittori di chimica fisica nei loro trattati (3) si possono a parer mio rivolgere diverse e non lievi obiezioni. Io ho perciò stimato non inutile il portare un nuovo contributo, sia di considerazioni teoriche, che di nuove esperienze allo studio di questo importante problema.

I. *La curva di congelamento.*

Alla regola enunciata da Küster fu subito mossa da Garelli una seria obiezione (4). Questo autore osservò che tale regola può trovarsi in contraddizione con la teoria generale di van't Hoff sulle soluzioni solide. Infatti se si immaginano due sostanze isomorfe con punti di congelamento assai diversi, potrebbe accadere che, sciogliendo quello che congela a temperatura più bassa nell'altro, se la miscela seguisse la regola di Küster, si avesse una depressione molecolare più forte di quella che sarebbe normale pel corpo a temperatura di congelamento più elevata che qui funziona da solvente. Questo fatto non potrebbe in alcun modo accordarsi colla teoria di van't Hoff. Perciò Garelli sperimentò su soluzioni di fenantrene in antracene ed in carbazolo coi quali è isomorfo, e di cui fonde più basso di oltre 100 gradi. Se queste miscele seguissero esattamente la regola di Küster, si avrebbero delle depressioni maggiori di quelle normali, per l'antracene ed il carbazolo assunti come solventi. Invece dalle esperienze risultò che si hanno depressioni sempre assai inferiori a quelle calcolate colla regola di Küster, ed alquanto inferiori altresì a quelle normali. Del resto, prescindendo anche da questi casi-limiti, possiamo osservare nel comportamento di tutte le miscele isomorfe un andamento generale.

Quando la differenza fra le temperature di congelamento dei due componenti è abbastanza grande, la curva di congelamento si trova tutta al disopra della retta, colla quale dovrebbe coincidere secondo la regola di Küster; e se ne allontana tanto più quanto è maggiore tale differenza; col diminuire di questa la curva tende a coincidere colla retta; e quando la differenza è

(1) Zeitschr. f. Phys. Chemie, XIII, 446, nota (1894).

(2) Zeitschr. f. Phys. Chemie, XVII, 357 (1895).

(3) Ostwald, Allgemeine Chemie; 2. Aufl., 1891, I Band, pag. 1028; Nernst, Theoretische Chemie, 1893, pag. 111; Van't Hoff, Vorlesungen ü. theor. u. Phys. Chemie, I Heft, 1898, pag. 50.

(4) Gazz. chim. ital., 1894, II, 263.

piccola la curva si trova tutta al disotto della retta allontanandosi tanto più, quanto più si accostano le due temperature estreme. Ciò risulta evidente dalla seguente tabella in cui sono raccolti i risultati delle determinazioni di Küster e di Garelli:

COMPONENTI DELLA MISCELA	Differenza fra le temperature di congelam.	Andamento della curva di congelamento
Carbazolo e fenantrene	140°.0	} Molto al disopra della retta.
Antracene e fenantrene	117°.0	
Naftalina e diidronaftalina	56°.09	} Alquanto al disopra della retta
Aldeide monobromocinnamica e aldeide monoclorocinnamica	38°.31	
Naftalina e β . naftolo	39°.73	} Alquanto al disotto della retta
Carbazolo ed antracene	23°.0	
Tricloroacetamide e tribromoacetamide	19°.36	} Alquanto al disotto della retta
Pentacloromonobromo. α . keto. γ . R. pentene ed esacloro α . keto γ . R. pentene	10°.21	
Bromonitrobenzolo e cloronitrobenzolo .	8°.90	} Molto al disotto della retta
Diacetilmonobromo idrochinone e diacetilmonocloroidrochinone	1°.84	

Specialmente degna di nota si presenta qui la miscela di naftalina e β -naftolo. Essa infatti verifica quasi perfettamente la regola di Küster, e la differenza fra le temperature di congelamento dei due componenti è abbastanza notevole. Era quindi interessante l'esaminare il comportamento delle soluzioni diluite di naftalina in β -naftolo (!) per vedere se anche a queste basse concentrazioni si verificasse la regola di Küster, ed il rapporto in cui queste depressioni stanno con quelle causate nel β -naftolo da sostanze con esso non isomorfe. Era perciò necessario determinare la depressione molecolare del β -naftolo usato come solvente. Io ho fatto questo sciogliendo in esso diverse sostanze di varia funzione chimica ed il cui comportamento fosse presumibilmente normale. Come tali usai il difenile, l'acetanilide, la benzamide, l'acido benzoico, e l'acido salicilico.

Come media generale di tali misure, che verranno esposte dettagliatamente altrove, risulta per la depressione molecolare costante del β -naftolo il

(!) La soluzione più diluita esaminata da Küster conteneva circa il 10 % di naftalina.

valore $K=112.5$. Per le soluzioni diluite di naftalina in β -naftolo si ebbero invece i seguenti risultati :

Naftalina		Abbassamento termometrico		Depressione molecolare	Peso molecolare ($K = 112.5$)
su 100 grammi di β -naftolo grammi	su 100 molecole di miscela molecole	calcolato secondo Küster	trovato		
					$C_{10}H_8 = 128$
0.5271	0.5895	0°.23.5	0°.22.5	54.6	264
0.8344	0.9300	0°.37	0°.36	55.2	261
1.1266	1.2472	0°.49.5	0°.48.5	55.3	260
1.6085	1.7774	0°.70.5	0°.69.5	55.3	260
1.9988	2.1986	0°.87.5	0°.86.5	55.4	260
2.4420	2.6739	1°.06	1°.06	55.6	259
3.2154	3.4911	1°.38.5	1°.41	56.1	257
5.7879	6.1131	2°.43	2°.56	56.6	254

Risulta quindi che le depressioni molecolari sono circa metà di quelle normali. Il comportamento delle miscele di naftalina e di β -naftolo è quindi in accordo tanto colla regola di Küster, quanto colla teoria di van't Hoff. Quando però la regola di Küster prevederebbe risultati in contraddizione con quelli previsti dalla teoria di van't Hoff essa non si verifica più; e le deviazioni sono di tal ordine di grandezza da non essere attribuibili ad errore d'osservazione (1). Tali deviazioni sarebbero però secondo Küster da attribuirsi al non perfetto isomorfismo delle due sostanze. Per sostanze perfettamente isomorfe, essa dovrebbe secondo questo autore verificarsi perfettamente.

Siccome però la regola di Küster non ricevette sinora dimostrazioni teoriche, io mi sono studiato di ricercare ciò che su questo argomento può dedursi dalle leggi generali. Singolarmente adatta a risolvere tali problemi è la *regola della fase* di Willard Gibbs (2). Cerchiamo di applicarla al caso nostro.

Nel caso delle miscele binarie di sostanze non isomorfe si hanno — usando le solite rappresentazioni grafiche — le due curve di congelamento secondo che si parte dall'uno o dall'altro dei due componenti. Queste curve sono il luogo di coesistenza di 3 fasi: la soluzione liquida, uno dei due componenti allo stato solido, il vapore. Esse, rappresentando sistemi di $n+1$ fasi per $n=2$ sostanze, sono sede di quello che Gibbs chiama equilibrio eterogeneo completo. Nell'incontro di queste due curve si ha un punto quadruplo

(1) Per le miscele di fenantrene ed antracene la deviazione massima è di 15°.39; per quelle di fenantrene e carbazolo di 28°.39.

(2) J. W. Gibbs, *Thermodynamische Studien*. Leipzig, 1892; vedi anche W. Meyerhoffer, *Die Phasenregel*. Leipzig, u. Wien, 1893.

(criodrativo) in cui coesistono $n+2=4$ fasi, cioè: i due componenti solidi, la soluzione liquida ed il vapore. Quando le due sostanze abbiano facoltà di sciogliersi limitatamente allo stato solido, si avranno pure le due curve distinte come nel caso precedente, e nel loro incontro un punto quadruplo, poichè anche in questo caso possono coesistere 4 fasi: le due soluzioni solide rispettivamente sature, la soluzione liquida, ed il vapore. Ma quando — come nel caso che noi consideriamo — la solubilità allo stato solido è completa non possono più coesistere che $3=n+1$ fasi: la miscela isomorfa solida, la soluzione liquida ed il vapore. Quindi secondo la regola della fase non si avrà più che una curva sola decorrente in modo continuo fra le temperature di congelamento dei due componenti. Questo fatto prevedibile teoricamente risponde perfettamente all'esperienza.

Da queste considerazioni risulta pure evidente la non ammissibilità dei concetti di Ambronn e Le Blanc ⁽¹⁾ sulla natura delle miscele isomorfe. Questi autori avevano creduto di dover dedurre da osservazioni sui coefficienti di rifrazione di cristalli misti di sali isomorfi, che questi siano miscele meccaniche e non soluzioni solide. L'erroneità di queste vedute fu però già sufficientemente dimostrata da Brauns ⁽²⁾, Küster ⁽³⁾, e Bovländer ⁽⁴⁾.

La regola della fase però non dice nulla sulla forma della curva di congelamento delle miscele isomorfe.

Da quanto ho detto risulta che la regola di Küster che tale curva per sostanze perfettamente isomorfe coincida colla retta congiungente le temperature di congelamento dei due componenti non è provata teoricamente; essa farebbe anzi in taluni casi prevedere risultati in contraddizione colla teoria generale di van't Hoff; ma in tali casi i risultati sperimentali deviano da essa almeno tanto da restare in accordo colla teoria di van't Hoff. A mio parere questa regola di Küster deve quindi modificarsi così: *Le temperature di congelamento delle miscele di due sostanze isomorfe variano in modo continuo fra le temperature di congelamento dei due componenti.*

In ulteriore lavoro mostrerò come considerazioni analoghe possano farsi per il comportamento delle miscele di tre componenti, due dei quali siano fra di loro isomorfi.

II. Il coefficiente di distribuzione.

Anche alle vedute di Küster sopra questo argomento possono essere rivolte serie obiezioni. Anzitutto il principio da lui esposto non venne mai

⁽¹⁾ Ber. d. math. phys. Klasse d. Gesellsch. f. Wiss. v. Sachsen. 1894, 17; Zeitschr. f. Phys. Chemie XXII, 121 (1897).

⁽²⁾ Jahrbuch für Mineralogie, 1896.

⁽³⁾ Zeitschr. f. Phys. Chemie, XVI, 525 (1895).

⁽⁴⁾ Chem. Centralblatt, 1895, I, 870. Nota ad un sunto del suindicato lavoro di Küster.

verificato sperimentalmente in modo rigoroso. Solo per le miscele di esacloro- e pentacloro.monobromo- α .keto- γ .R.pentene egli dedusse l'uguaglianza fra la composizione della soluzione solida e della soluzione liquida dalle piccolissime variazioni della temperatura durante il congelamento (1). Però per molte delle miscele isomorfe più sopra enumerate Küster constatò che nei cristalli separati domina quello dei due componenti che congela a temperatura più elevata, e ciò in modo tanto più spiccato quanto maggiore è la differenza fra le temperature di congelamento dei due componenti (2). Ciò risulta anche meglio dalle esperienze di Garelli (3) il quale dimostrò in modo certo per quanto approssimativo che dalle miscele di carbazolo (p. di fus. 236°) e di fenantrene (p. di fus. 96°) si separa una soluzione solida più concentrata in carbazolo della liquida. Però Küster attribuisce anche questi fatti (che sono tuttavia in perfetto accordo colla teoria di van 't Hoff) al non essere le due sostanze perfettamente isomorfe. In quest'ultimo caso dovrebbe secondo questo autore (4) separarsi una miscela solida dell'identica composizione della liquida. Anche qui meritano uno speciale interesse le miscele di naftalina e di β -naftolo; poichè, come dissi di sopra, esse, accanto ad una notevole differenza fra le temperature di congelamento dei componenti, presentano la quasi perfetta coincidenza colla prima regola di Küster. Da esperienze di A. van Bijlert (5) risulterebbe che si separa in questo come in tutti i casi analoghi una soluzione solida più concentrata in β -naftolo della liquida. Secondo Küster (6) però le determinazioni di van Bijlert sono inattendibili ed egli, dalla quasi perfetta coincidenza della curva di congelamento colla retta congiungente le temperature di congelamento dei due componenti, ritiene senz'altro come provato che la miscela solida che si separa abbia la stessa composizione della liquida, o, come egli si esprime, che la cristallizzazione della miscela sia omogenea. Egli assume anzi questa ipotesi come base fondamentale necessaria di un suo lavoro sopra lo stato molecolare dei corpi nelle soluzioni solide. Nonostante che le critiche di Küster ai metodi sperimentali di van Bijlert debbano riconoscersi giustificate, mi sembrava per le idee già esposte difficile ammettere questa omogeneità di cristallizzazione. Volsi quindi eseguire alcune esperienze dirette a chiarire questo punto; e come mezzo d'analisi più pronto e sicuro adottai secondo le indicazioni di Küster il termometro. Infatti l'omogeneità della cristallizzazione sarebbe caratterizzata dalla costanza della temperatura durante il congelamento.

(1) Zeitschr. f. Phys. Chemie, V, 601 (1890).

(2) Zeitschr. f. Phys. Chemie, VIII, 584 (1891).

(3) Gazz. chim. ital., 1893, I, 448.

(4) Zeitschr. f. Phys. Chemie, XII, 508 (1893).

(5) Zeitschr. f. Phys. Chemie, VIII, 362 (1891).

(6) Zeitschr. f. Phys. Chemie, XVII, 357 (1895).

Anzitutto esaminai l'andamento del termometro durante il congelamento di varie miscele di naftalina e di β -naftolo. Partendo da soluzioni di qualunque concentrazione la temperatura durante il congelamento diminuisce continuamente. Tali diminuzioni di temperatura sono di tal ordine di grandezza da escludere che siano dovute ad impurezza; per soluzioni contenenti circa il 50 % d'ogni componente si osservano abbassamenti di oltre due gradi. Ciò indica già in modo certo la separazione di una soluzione solida più concentrata in β -naftolo di quella liquida.

Eseguii però ancora alcune esperienze nel seguente modo. Preparata una miscela liquida di naftalina e di β -naftolo ne determinavo la temperatura di congelamento, e quindi col noto apparecchio separavo i cristalli dall'acqua madre. Separate le due porzioni determinavo la temperatura di congelamento d'entrambe. Come si vede dai risultati più sotto esposti, i cristalli separati mostravano sempre una temperatura di congelamento assai più elevata della soluzione primitiva ed erano quindi più ricchi in β -naftolo; la soluzione rimasta liquida aveva invece un punto di congelamento assai più basso, ed era quindi più povera in β -naftolo. La tabella seguente rende conto del risultato di queste esperienze. In essa la concentrazione della miscela primitiva è espressa dal numero delle molecole di naftalina su 100 molecole di miscela. Le temperature vennero determinate con un termometro di Beckmann diviso in $\frac{1}{10}$ di grado, ed i numeri indicati sono riferiti (come usa Küster) alla scala arbitraria di questo termometro.

ESPERIENZA	Concentrazione della miscela primitiva	Temperatura di congelamento		
		della miscela primitiva	della miscela finale	dei cristalli separati
I	30.45	31.25	30.85	32.00
II	42.02	35.65	35.15	36.45
III	43.15	36.10	35.60	36.95
IV	52.26	39.80	39.10	40.75

Da queste esperienze risulta dunque che anche quando la curva di congelamento delle miscele isomorfe coincide colla retta congiungente le temperature di congelamento dei due componenti, si separano (contrariamente al concetto di Küster) soluzioni solide più concentrate delle liquide rispetto a quello dei due componenti che congela a temperatura più elevata.

Oltre a questo fatto di indole sperimentale possono portarsi contro il principio di Küster anche argomenti teoretici. E. Beckmann (1) ha recente-

(1) Zeitschr. f. Phys. Ch., XXII, 612 (1897).

mente enunciato la seguente formola che esprime i fenomeni che intervengono nella separazione di una soluzione solida: $m = \frac{C_l - C_s}{A} K$, dove sono: m il peso molecolare del corpo sciolto, C_l e C_s rispettivamente le concentrazioni delle soluzioni liquida e solida, A l'abbassamento di temperatura, e K la depressione molecolare costante del solvente. Per quanto questa formola non sia rigorosamente esatta, essa può tuttavia applicarsi alle soluzioni diluite con approssimazione più che sufficiente. Infatti tale formola può impiegarsi con grande approssimazione a calcolare i pesi molecolari nel caso della formazione di soluzioni solide, come venne dimostrato da Beckmann (l. c.), e poscia ripetutamente da me (*). Possiamo ora sostituire a K il valore $0.02 \frac{T^2}{w}$ e porre l'equazione sotto la forma:

$$C_l - C_s = \frac{m A w}{0.02 T^2}.$$

Ora secondo Küster dovrebbe nel caso delle miscele isomorfe essere $C_l = C_s$. In tal caso dovrebbe annullarsi il valore $\frac{m A w}{0.02 T^2}$. Ma poichè m peso molecolare della sostanza sciolta, T e w temperatura assoluta di fusione, e calore latente di fusione del solvente sono quantità essenzialmente positive e finite, questa condizione può verificarsi solo quando sia $A = 0$, cioè: *perchè la soluzione liquida e quella solida abbiano la stessa concentrazione, la temperatura di congelamento di uno dei due componenti non deve alterarsi per aggiunta dell'altro*. Secondo che sia A positivo o negativo; ossia secondo che si parta nel considerare i fenomeni dal componente che ha temperatura di congelamento più elevata, o viceversa sarà $C_l > C_s$, oppure $C_s > C_l$. Queste deduzioni sono, come si è visto più sopra, perfettamente confermate dall'esperienza. Infatti Küster trovò la quasi completa identità di composizione fra le fasi solida e liquida in casi in cui la differenza fra le temperature di congelamento dei due componenti era piccolissima. (Vedi sopra).

Concludendo: tanto per l'andamento delle temperature di congelamento, quanto pel coefficiente di distribuzione dei due componenti fra le fasi liquida e solida, le miscele isomorfe seguono sempre completamente la teoria generale di van't Hoff sulle soluzioni solide.

(*) Rendiconti di questa Accademia, 1898, 1° sem., pag. 170; Gazz. chim. ital., 1898, I, 250, 267.