

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVI.

1899

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VIII.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1899

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 1° ottobre 1899.

Chimica fisica. — Sui fenomeni di equilibrio fisico nelle miscele di sostanze isomorfe ⁽¹⁾. Nota II di G. BRUNI e F. GORNI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una prima Nota pubblicata collo stesso titolo ⁽²⁾, ed in altri lavori precedenti ⁽³⁾, uno di noi ha studiato il comportamento delle miscele isomorfe nel congelamento, ed ha dimostrato che questo comportamento è sempre in accordo colla teoria di van 't Hoff sulle soluzioni solide.

Un'opinione perfettamente contraria era stata espressa pel primo da F. W. Küster ⁽⁴⁾ e sostenuta recentemente da G. Bodländer ⁽⁵⁾. Le conclusioni di questi autori erano, come è noto, basate sulle seguenti due regole formulate da Küster:

1. La curva di congelamento delle miscele di due sostanze perfettamente isomorfe coincide colla retta che unisce i punti di congelamento di queste due sostanze.

2. La miscela isomorfa solida che si separa ha la stessa composizione della miscela liquida; o — secondo l'espressione di Küster — la miscela cristallizza in modo omogeneo.

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

⁽²⁾ Rendic. di questa Accademia, 1898, 2° sem. 138.

⁽³⁾ Ibidem, 1898, 2° sem. 347; 1899, 1° sem. 454, 570.

⁽⁴⁾ Zeitsch. f. physik. Ch. XIII, 446.

⁽⁵⁾ Neues Jahrb. f. Min. Geol. u. Pal., Beil. Band XII, 52.

Dal comportamento che sarebbe espresso in queste due regole, Küster e Bodländer traggono la conclusione che le miscele isomorfe non segnano le leggi delle soluzioni.

Realmente delle due regole ora riferite, la seconda sta sempre in contraddizione colla teoria delle soluzioni solide. Garelli (1) ed uno di noi (l. c.) hanno però dimostrato che in realtà essa è ben lungi dal verificarsi, ma che anzi la miscela solida è sempre più ricca della liquida di quel componente che fonde più alto. Lo stesso Küster aveva trovato deviazioni in questo senso dalla regola da lui posta; egli spiegava però queste deviazioni attribuendole al non perfetto isomorfismo dei due componenti. Uno di noi ha però in seguito dimostrato (l. c.) che basta un teorema di Gibbs e Duhem fondato sulla termodinamica e riferentesi ai sistemi di due componenti coesistenti in due fasi, per dimostrare l'impossibilità di questa seconda regola di Küster. La questione è dunque intorno a questo punto definitivamente decisa (2). Noi ci limitiamo qui solo a far di nuovo notare che la dimostrazione dell'errore di questa regola, fa sparire una delle apparenti contraddizioni fra il comportamento delle miscele isomorfe e la teoria delle soluzioni solide.

Quanto alla prima regola di Küster, il suo enunciato non conduce sempre a risultati contraddittori colla teoria di van't Hoff; si può infatti facilmente dimostrare in base a questa, che quando quello dei due componenti che fonde più alto si deposita nella miscela solida in proporzione maggiore di quella in cui si trova nella miscela liquida, la sua aggiunta innalza anzichè abbassare il punto di congelamento. In taluni casi può però manifestarsi la contraddizione: quando cioè i punti di congelamento delle due sostanze siano molto distanti l'uno dall'altro. In tal caso, sciogliendo il componente che fonde più basso nell'altro, si avrebbero abbassamenti maggiori di quelli provocati da sostanze che non si sciogliessero nella fase solida; ciò che la teoria di van't Hoff non può nè prevedere nè spiegare. Uno di noi ha però fatto rilevare (l. c.) che in tali casi (p. es. soluzioni di fenantrene in antracene ed in carbazolo) i valori trovati sperimentalmente deviano enormemente (fino di 24°) da quelli calcolati in base alla regola di Küster; e che tali deviazioni sono sufficienti per far rientrare il comportamento della miscela in accordo colla teoria di van't Hoff. Venne inoltre fatto notare che la regola di Küster non è fondata, nè su principi tratti dalla termodinamica, nè su ragioni teoriche di qualsiasi genere; poichè dalla regola delle fasi può dedursi solo che quando le due sostanze siano miscibili in tutti i rapporti allo stato solido (il che avviene in generale per le sostanze isomorfe), la curva di congelamento è una curva continua.

Dai dati fin qui noti sembrerebbe però risultare questo fatto, che nelle miscele di sostanze isomorfe per l'aggiunta del componente più alto all'altro

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

(2) Le conclusioni ora esposte vennero accettate fra gli altri dal Duhem nel recentissimo *Traité de Mécanique chimique*, t. IV, pag. 276.

si avesse *sempre innalzamento* del punto di congelamento, mentre nelle miscele di sostanze formanti soluzioni solide, ma non perfettamente isomorfe, si avrebbero *sempre abbassamenti*, bensì anormalmente piccoli.

Questo fatto, se vero, potrebbe interpretarsi nel senso che la differenza fra le miscele isomorfe e le soluzioni solide cristalline sia di principio, e non graduale. Ciò presterebbe un appoggio alle vedute di Küster e di Bodländer. Importa quindi di vedere se realmente sussista questa differenza sostanziale fra le curve di congelamento delle miscele isomorfe e quelle delle soluzioni solide di sostanze non perfettamente isomorfe, o se invece la differenza non sia piuttosto di semplice gradazione.

Già alcuni fatti noti parlano contro la prima ipotesi. Infatti fra jodofornio e bromofornio, come fra joduro e bromuro d'etilene esistono tali relazioni di costituzione che determinano in generale l'isomorfismo; invece dalle esperienze di uno di noi ⁽¹⁾ risulta che sciogliendo i derivati jodurati, che fondono più alto, nei corrispondenti derivati bromurati non si ha innalzamento, ma solo abbassamenti del punto di congelamento inferiori ai normali. Da questo comportamento anzi Bodländer ⁽²⁾ crede di poter dedurre senz'altro che possa in tal caso ritenersi escluso trattarsi di isomorfismo. Qui però, per difficoltà sperimentali facilmente comprensibili, l'esistenza dell'isomorfismo non potè essere direttamente nè constatata nè esclusa.

Però fra le miscele studiate da Küster ve n'è una formata da sostanze sicuramente isomorfe come il diacetilmonocloro-, ed il diacetilmonobromidro-chinone nella quale l'aggiunta del componente che fonde più alto dà, non innalzamenti, ma abbassamenti piccolissimi fino ad una concentrazione assai elevata ⁽³⁾. È da notarsi però che in questo caso, la differenza dei punti di congelamento dei due componenti è minima (appena 1°, 5).

Al contrario si hanno innalzamenti fino dalle più basse concentrazioni per l'aggiunta del componente che fonde più alto nelle miscele di naftalina e β -naftolo, fra i quali esistono bensì strette relazioni morfotropiche, ma non isomorfismo vero e proprio ⁽⁴⁾. Le miscele di queste due sostanze sono anzi fra quelle che più di tutte si accostano nel congelamento all'enunciato della pretesa prima regola di Küster ⁽⁵⁾; mentre miscele di altre sostanze, come p. es. tricloroacetamide e tribromoacetamide, aldeide monoclorocinnamica e aldeide monobromocinnamica ⁽⁶⁾, fra le quali esistono relazioni di isomorfismo assai più strette e perfette che fra naftalina e β -naftolo, presentano deviazioni assai più notevoli. Ciò dimostra già poco fondata l'opinione espressa da Küster, che la curva di congelamento delle miscele tanto più si accosta alla retta quanto più è perfetto l'isomorfismo fra i componenti.

(1) Rendic. di questa Accad. 1898, I° sem. 166.

(2) L. c. pag. 90-91.

(3) Zeitschr. f. physik. Ch. VIII, 577.

(4) Negri, Gazz. chim. ital. XXIII, II, 378 e segg.

(5) Zeitschr. f. physik. Ch. XVII, 357.

(6) Zeitschr. f. physik. Ch. VIII, 577.

Tuttavia era conveniente estendere le ricerche e studiare le curve di congelamento di parecchie altre miscele di sostanze isomorfe. Ciò noi abbiamo cercato di fare, sia approfittando del materiale sperimentale che ponevano a nostra disposizione le nostre recenti ricerche ⁽¹⁾ e quelle di Garella e Calzolari ⁽²⁾ sulle relazioni fra la formazione di soluzioni solide e la costituzione chimica dei composti; sia estendendo le esperienze a miscele di altri corpi. Così possiamo qui basarci sulle curve di congelamento delle seguenti miscele che non erano ancora studiate all'epoca della pubblicazione dei primi lavori di uno di noi su questo argomento: p.biclorobenzolo e p.clorobromobenzolo; p.biclorobenzolo e p.bibromobenzolo: p.clorobromo-benzolo e p.bibromobenzolo: azobenzolo e stilbene; dibenzile e stilbene; dibenzile ed azobenzolo. Inoltre vennero determinate con più o meno dettaglio le curve di congelamento delle seguenti miscele in cui l'isomorfismo fra i componenti, o venne escluso o non poté essere constatato; ma il cui comportamento si accosta a quello delle miscele isomorfe: acido fenilpropionico ed acido cinnamico; etere dimetilsuccinico ed etere dimetilfumarico; acido butirrico ed acido crotonico.

Verremo ora esponendo i risultati ottenuti: L'isomorfismo delle tre sostanze: p.bicloro-, p.bibromo-, e p.clorobromo-benzolo, per quanto assai probabile, non era stato rigorosamente accertato. Pel primo corpo esistono misure sufficientemente complete di Des Cloiseaux ⁽³⁾, pel secondo si hanno solo dati assai incompleti di Friedel ⁽⁴⁾ dai quali però l'autore poté già affermare l'isomorfismo dei due corpi; per il clorobromobenzolo, invece, non si avevano misure di sorta. Noi abbiamo quindi pregato il dott. G. Boeris del Museo Civico di Milano di studiare la forma cristallina dei due ultimi corpi.

Ecco i risultati che egli gentilmente ci comunica ⁽⁵⁾:

	<i>p</i> -biclorobenzolo (Des Cloiseaux)	<i>p</i> -bibromobenzolo (Boeris)	<i>p</i> -clorobromobenzolo (Boeris)
Sistema cristallino	monoclinico	monoclinico	monoclinico
$a : b : c =$	2,5193 : 1 : 1,3920	2,6660 : 1 : 1,4179	2,6077 : 1 : 1,4242
$\beta =$	67° 30'	67° 22'	67° 0'
Forme osservate	{100} {001} {101} {110}	{100} {001} {101} {110}	{100} {001} {101} {110}
Angoli			
(100) : (110)	66° 45'	67° 53'	67° 23'
(100) : (001)	67 30	67 22	67 0
(101) : (100)	79 35	80 57	80 25

(1) Rendic. di questa Accad. 1899, I° sem. 454, 570.

(2) Ibidem, 1899, 1° sem. 579: 2° sem. 58.

(3) Ann. chim. phys. [4] XV, 232, 255.

(4) Berichte V.

(5) Cogliamo questa occasione per esprimere al dott. Boeris i nostri ringraziamenti pel prezioso aiuto prestatoci in queste ricerche.

I tre corpi sono quindi cristallograficamente del tutto isomorfi. I loro punti di fusione sono i seguenti: 52°,7 pel biclorobenzolo, 67°,0 pel clorobromobenzolo, 85°,9 pel bibromobenzolo.

Noi abbiamo inoltre determinato approssimativamente le depressioni molecolari costanti dei tre corpi, ed abbiamo trovato: pel biclorobenzolo: $K = 74,8$; pel clorobromobenzolo $K_1 = 98,3$; pel bibromobenzolo $K = 115,7$. Le curve di congelamento delle tre miscele binarie di questi corpi vennero da noi determinate con sufficiente dettaglio. I dati numerici completi saranno pubblicati altrove, assieme a quelli di uno studio abbastanza completo da noi fatto sulle temperature di congelamento delle miscele ternarie di queste sostanze. Qui riassumeremo partitamente e brevemente la parte essenziale dei risultati. Le tre curve di congelamento risultano del resto in modo assai evidente dalle figure annesse.

I. *p. biclorobenzolo* (p. fus. 52°,7) e *p. clorobromobenzolo* (p. f. 67°,0).

L'aggiunta del componente che fonde più alto anzichè degli innalzamenti provoca degli abbassamenti fino ad una concentrazione del 3,5 p. cento, poi la temperatura torna ad innalzarsi. La forma della curva è però sempre quella di una curva continua.

Gli abbassamenti delle due parti estreme della curva sono però naturalmente assai minori di quelli che sarebbero provocati da sostanze che non formassero soluzione solida, come risulta dalle seguenti tabelle:

p. clorobromobenzolo in p. biclorobenzolo ($K = 74,8$)

Concentraz.	Abbass. term.	Depr. mol.	Peso molecolare $C_6H_4ClBr = 191,5$
0,5680	0° 015	5,06	2826
1,2948	0 035	5,17	2767
2,6331	0 06	4,36	3283
3,6960	0 65	3,37	4245

p. biclorobenzolo in p. clorobromobenzolo ($K = 98,3$)

			$C_6H_4Cl_2 = 147$
0,7891	0° 145	27,0	535
2,5239	0 50	27,9	517
5,0470	1 00	29,1	496
7,5246	1 40	27,4	528

Le concentrazioni sono riferite a 100 parti di solvente.

II. *p. biclorobenzolo* (p. f. 52°,7) e *p. bibromobenzolo* (p. f. 85°,9).

L'andamento di questa curva è identico a quello ora descritto. L'aggiunta del componente che fonde più alto provoca abbassamenti fino al 2,5 p. cento; poi la curva si innalza di nuovo.

Anche qui gli abbassamenti dei due tratti estremi di curva sono di molto inferiori ai normali.

p. bibromobenzolo in *p.* biclorobenzolo ($K = 74,8$)

Concentraz.	Abbass. term.	Depr. mol.	Peso molecolare $C_6H_2Br_2 = 236$
0,5663	0° 04	16,7	1059
1,3022	0 09	16,3	1084
2,0403	0 12	13,9	1272
2,8463	0 125	10,4	1703

p. biclorobenzolo in *p.* bibromobenzolo ($K = 115,7$)

			$C_6H_4Cl_2 = 147$
1.1652	0° 59	74,4	229
2,6953	1 325	72,3	235
4,6439	2 23	70,6	241
6,3291	3 03	70,4	242

L'andamento generale delle curve ora descritte risulta dalla fig. 2^a. Per rendere però più evidenti i primi tratti di esse in cui si hanno minime variazioni di temperatura essi sono stati riprodotti nella fig. 1^a in scala più larga.

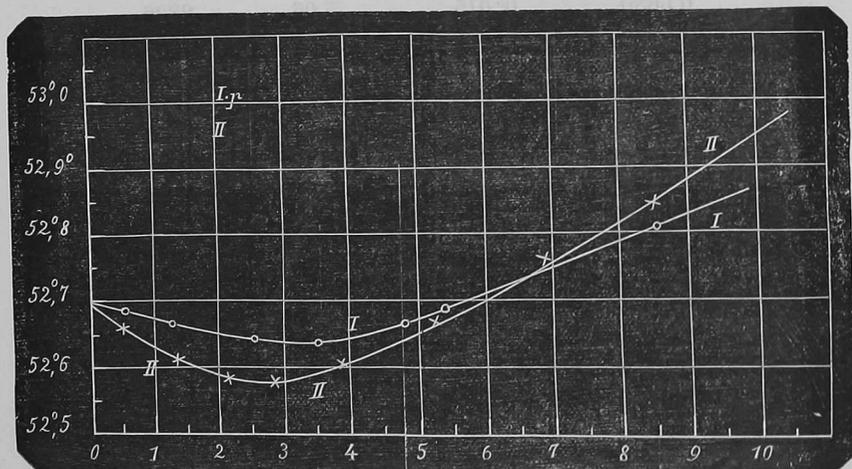


FIG. 1.

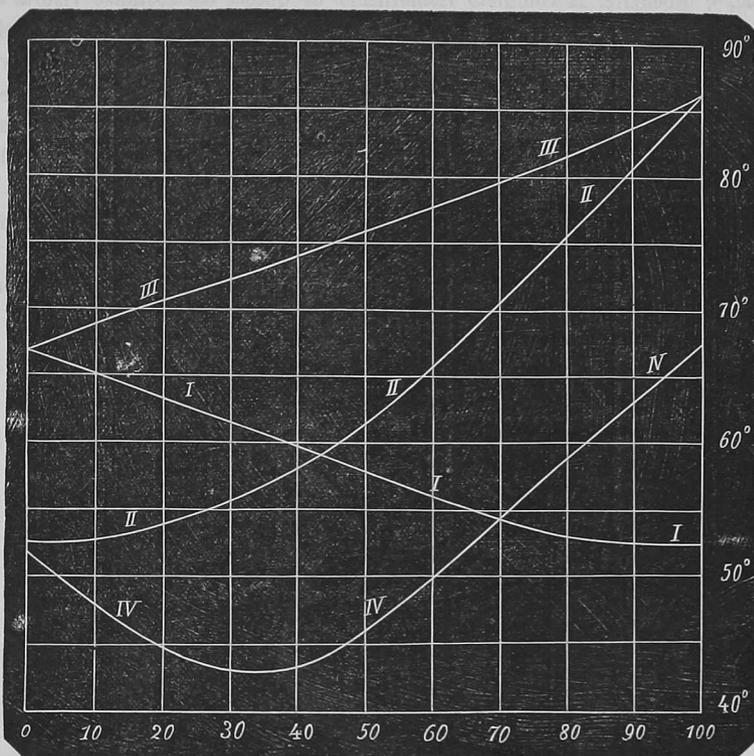


FIG. 2.

III. *p.* clorobromobenzolo (p. f. 67°,0) e *p.* bibromobenzolo (p. f. 85°,8).

In questa miscela al contrario delle precedenti l'aggiunta del bibromobenzolo provoca fin dalle più basse concentrazioni un innalzamento del punto di congelamento. Gli abbassamenti dati a piccole concentrazioni dal clorobromobenzolo sciolto in bibromobenzolo sono anche qui molto inferiori ai normali.

p. clorobromobenzolo in bibromobenzolo ($K = 115,7$)

Concentraz.	Abbass. term.	Depr. mol.	Peso molecolare $C_6H_4ClBr = 191,5$
1,9319	0° 405	40,1	552
3,1459	0 66	40,2	552
7,1327	1 45	38,9	569
9,8464	1 96	38,1	581

Passiamo ora alle miscele formate dalle tre sostanze: azobenzolo, stilbene, e dibenzile. Il completo isomorfismo di queste tre sostanze risulta da misure di G. Boeris riferite nei già citati lavori nostri, ed in quelli di Garelli e Calzolari. Le curve di congelamento presentano l'andamento che ora brevemente riassumiamo. Nelle miscele di dibenzile (p. f. 51°,7) e stilbene (p. f. 118°) i cui dati si trovano nel lavoro di Garelli e Calzolari, ed in quelle di azobenzolo (p. f. 68°) e stilbene, l'aggiunta del componente che fonde più alto provoca fin dalle più basse concentrazioni l'innalzamento della temperatura di congelamento. I tratti superiori delle due curve corrispondono però ad abbassamenti assai inferiori ai normali.

Per verificare ciò io ho determinato approssimativamente la depressione molecolare costante dello stilbene che ho trovato $K = 83,8$.

Concentraz.	Abbass. term.	Depr. mol.	Peso molecolare
Azobenzolo.			
			$C_{12}H_{10}N_2 = 182$
0,7815	0° 275	64,2	238
1,9428	0 625	58,5	260
3,8588	1 205	56,8	261
7,0140	2 28	58,7	261
Dibenzile			
			$C_{14}H_{14} = 182$
2,8555	0° 55	35,0	435
5,6349	1 15	37,1	411
9,3795	1 80	34,9	437

Particolarmente interessante è la curva di congelamento delle miscele di azobenzolo e dibenzile (fig. 2^a, IV). Aggiungendo gradatamente l'azobenzolo — che fonde più alto — al dibenzile si hanno degli abbassamenti assai considerevoli e ciò fino ad una concentrazione assai elevata (30 p. cento) dopo la quale solamente la curva presenta un largo tratto quasi orizzontale e quindi risale. La forma è però sempre quella di una curva continua. Gli abbassamenti dei due tratti esterni della curva sono sempre inferiori ai normali, come risulta dai dati numerici già pubblicati da noi e da Garelli e Calzolari (l. c.).

Passiamo ora alle miscele di sostanze fra le quali l'isomorfismo cristallografico è o escluso o non comprovato.

Nel lavoro già citato noi abbiamo esposto che l'acido cinnamico ordinario sciolto nell'acido fenilpropionico ne innalza fino dalle più piccole concentrazioni il punto di congelamento. Si ottiene così una curva di congelamento simile a quella della maggior parte delle miscele isomorfe.

Per questo fatto e per le relazioni di costituzione e di configurazione molecolare esistenti fra i due corpi, era naturale la supposizione che essi fossero anche cristallograficamente isomorfi. Per l'acido cinnamico esistevano

già misure abbastanza complete di Schabus (1). Le costanti cristallografiche che risultano dai suoi dati si possono esprimere così:

Sistema cristallino: monocliino;

$$a : b : c = 0,859 : 1 : 0,3156 \quad \beta = 82^\circ 58'.$$

Per l'acido fenilpropionico esistevano invece solo misure incomplete di Fock (2). Noi abbiamo quindi pregato il dott. Boeris di riprendere in esame questa sostanza e di farne possibilmente uno studio cristallografico completo. Ecco i dati che egli ci comunica:

Sistema cristallino: monocliino

$$a : b : c = 1,6054 : 1 : 0,5552 \quad \beta = 78^\circ 47'$$

Forme osservate:

Angoli	Limiti	Medie	Calcolato	N.
(111) : (100)	64° 5' — 64° 23'	64° 17'	*	4
(111) : (111)	51 50 — 51 58	51 52	*	9
(100) : (001)	78 32 — 79 5	78 47	*	7
(111) : (110)	—	52 57	53° 1'	1
(100) : (110)	—	57 27	57 35	1
(100) : (320)	—	46 17	46 24	1
(100) : (120)	72 20 — 72 38	72 27	72 23	6

Se si confrontano questi dati con quelli dell'acido cinnamico, si vede subito che quantunque entrambi i composti cristallizzino nello stesso sistema, non esiste fra le loro forme cristalline alcuna relazione semplice. Abbiamo dunque che le miscele di due sostanze che non hanno notevoli analogie cristallografiche presentano quell'andamento della curva di congelamento che si è fin qui ritenuta propria delle miscele isomorfe. Si può supporre che questi due composti presentino il fenomeno di isodimorfismo; la supposizione è tutt'altro che inverosimile, tanto più che secondo Lehmann (3) l'acido cinnamico presenta effettivamente oltre alla forma stabile una seconda forma labile; non si può però a questo proposito che esprimersi ancora con grande riserva.

Oltre al comportamento delle miscele ora studiate, merita d'esser preso in considerazione anche il comportamento delle miscele di etere dimetilsuccinico ed etere dimetilfumarico, e di quelle di acido butirrico ed acido crotonico. Anche in questi casi, come venne riferito da noi (l. c.), l'aggiunta del componente che fonde a temperatura più elevata provoca prima degli

(1) Wien, Akad. Berichte, 1850. 206.

(2) Berichte, XXIII. 148.

(3) Zeitschr. f. Kryst. X. 329.

abbassamenti del punto di congelamento inferiori d'assai ai normali; oltrepassata una certa concentrazione, la temperatura sale di nuovo. La forma della curva è anche qui quella di una curva continua.

Questo ultimo fatto può affermarsi con certezza per le miscele di etere dimetilfumarico ed etere dimetilsuccinico; per le miscele di acido crotonico ed acido butirrico è pure assai probabile; però le misure eseguite non sono abbastanza numerose per poter dedurre ciò con sicurezza.

Dai risultati fino qui esposti risulta provato che non è affatto un comportamento generale delle sostanze isomorfe, quello che l'aggiunta del comportamento che fonde più alto all'altro provochi un innalzamento della temperatura di congelamento. Si conoscono infatti ormai quattro casi di miscele di sostanze perfettamente isomorfe (le tre descritte in questa Nota, e quella accennata in principio già studiata da Küster) nelle quali si hanno degli abbassamenti assai spiccati. Solamente questi sono sempre inferiori ai normali.

Tra le miscele isomorfe e le soluzioni solide di sostanze non perfettamente isomorfe non esiste, dunque, nemmeno in ciò che si riferisce alla forma della curva di congelamento, quella differenza sostanziale che appariva fin qui; la differenza non è che di gradazione.

CORRISPONDENZA

Annunciarono l'invio delle proprie pubblicazioni:

La R. Accademia di scienze, lettere ed arti di Modena; la R. Accademia delle scienze di Stockholm; l'Accademia delle scienze di Budapest; la Società zoologica di Londra; la Società geologica di Ottawa; gli Osservatori di Kiel e di Hamburg.

Ringraziarono per le pubblicazioni ricevute:

La Società di scienze naturali di Buffalo; la Società geologica di Sydney.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

dal 4 settembre al 1° ottobre 1899.

Astronomical Observations and Researches made at Dunsink, the Observatory of Trinity College, Dublin. Dublin, 1877. 4°.

Barr A. — Adress on the application of the Science of Mechanics to Engineering Practice. London, 1899. 8°.

Bassani C. — Il dinamismo del terremoto Laziale, 19 luglio 1899. Firenze, 1899. 8°.

Cavara F. — I nuclei delle entomophthoreae in ordine alla filogenesi di queste piante, Firenze, 1899. 8°.