

SOPRA UN SINGOLARE FENOMENO OSSERVATO NEL MISURARE LA CONDUCIBILITÀ ELETTRICA DELL'ETALIO; NOTA DI ADOLFO BARTOLI.

L'etalio od alcool cetilico $C_{16}H_{33}.OH$ sul quale ho sperimentato proveniva dalla rinomata fabbrica di Kahlbaum di Berlino; in seguito ho voluto sperimentare sopra un altro campione di alcole cetilico che ho preparato io stesso dallo spermaceti, col metodo che indica l'Heintz (1).

L'alcole cetilico veniva introdotto nella quantità di sette a 20 grammi in un tubo di assaggio di 25 millimetri di diametro e di 180 millimetri di altezza, dove si introducevano pure due fili di platino grossi un millimetro, ciascuno dei quali era protetto da una veste o guaina formata da un tubo di vetro al quale era saldato in basso, donde il filo di platino usciva per il tratto di due centimetri: le due guaine di vetro ed insieme un termometro normale di Baudin a $\frac{1}{5}$ di grado erano infilati in un tappo di gomma a tre fori col quale si chiudeva ermeticamente il tubo di prova. Questa specie di voltmetro ad alcole cetilico, faceva parte di un circuito nel quale entravano un galvanometro a specchio sistema Magnus costruito dal Plath ed una pila composta da 100 a 400 elementi a piccola resistenza interna. Il voltmetro si scaldava con un bagnomaria formato da un bicchiere di Germania contenente mezzo litro di petrolio di elevato punto di ebullizione. Questo bagno veniva riscaldato per mezzo di un bagno di grafite: il petrolio durante il riscaldamento o raffreddamento veniva continuamente agitato. Così ho potuto misurare le conducibilità relative dell'alcole cetilico alle diverse temperature (2). I risultati sono consegnati nella tavola seguente.

(1) *Pogg. Ann.* Bd LXXXIV pag. 232 e LXXXVII pag. 553.

(2) La resistenza dell'alcole cetilico al suo *minimum* (verso 44°) era però grandissima rispetto a quella del rimanente del circuito, tanto che questa parte poteva senza errore trascurarsi di fronte a quella: la corrente poi che circolava era così debole che non produceva sensibile polarizzazione sugli elettrodi, come mi sono assicurato con dirette esperienze: per cui si poteva ammettere che la conducibilità dell'alcole cetilico fosse proporzionale alla intensità della corrente misurata col galvanometro a specchio. Le esperienze col lento raffreddamento duravano qualche volta più di 12 ore e furono eseguite

Temperatura	CONDUCIBILITÀ RELATIVA	
	con lento riscaldamento	con lento raffreddamento
0°	0,000	0,000
+ 5	0,002	0,002
+ 10	0,006	0,006
15	0,020	0,020
20	0,200	0,200
21	0,300	12,100
22	0,500	23,260
23	0,750	28,210
24	1,100	29,190
25	1,520	30,185
26	2,200	31,210
27	3,750	32,240
28	20,100	33,310
29	41,200	34,370
30	49,300	35,390
35	50,800	46,000
40	52,000	50,100
44	51,000	52,000
45	46,000	52,000
46 solido	2,500	1,750
47 solido	1,640	1,333
48 fonde	1,270	1,080
49 liquido	1,030	1,035
50 liquido	1	1
55	1,006	1,006
60	1,016	1,016
70	1,040	1,040
80	1,080	1,080
90	1,200	1,200
100	1,420	1,420
120	2,460	2,460
140	3,980	3,980
160	7,210	7,210

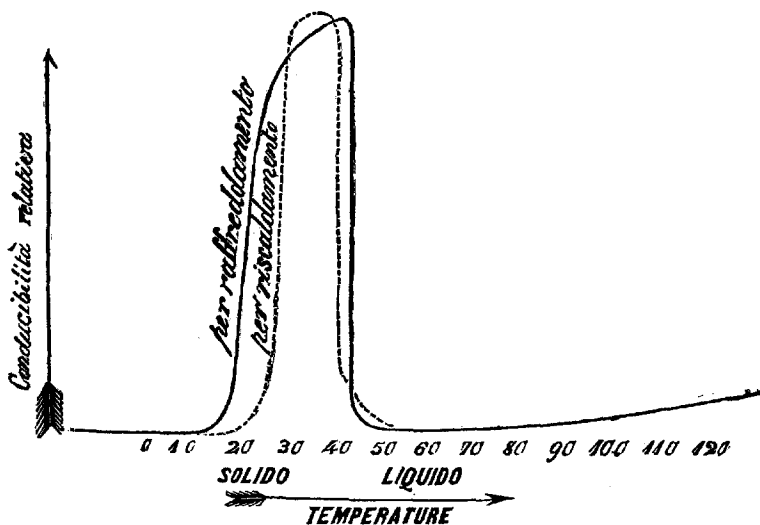
La tavola precedente si riferisce al campione di Kahlbaum il quale fondeva a 48° e solidificava intorno alla stessa temperatura (1). Analoghi risultati mi ha dato il campione che ho preparato io stesso.

a casa mia, Via Laura, 20 pian terreno, non consentendo il locale infelicissimo del Gabinetto di Fisica esperienze galvanometriche che abbiano qualche durata.

Ora grazie alle premure del mio collega ed amico Comm. E. Bechi, Preside di questo Istituto, avrà Firenze un nuovo locale ben conveniente all'Istituto che hanno voluto chiamare col nome del Galilei.

(1) La temperatura di fusione assegnata all'etalio è +49° a +49°,5 (Wurty, *Dis. di Chimica* T. 1, pag. 841); +48° secondo Chevreul. L'Heintz (memoria sopracitata)

Le due curve qui sotto disegnate, nelle quali le ascisse indicano le temperature e le ordinate indicano le conducibilità dimostrano l'andamento del fenomeno singolare dello alcole cetilico.



Quale è la causa di questo fenomeno?

Per ricercarla ho dovuto istituire uno studio simile a quello fatto sull'alcole cetilico, sopra un gran numero di sostanze organiche pure o mescolate: i risultati ai quali son giunto hanno molto interesse così per il chimico come per il fisico, e li pubblicherò in una memoria a parte.

Intanto terminerò questa comunicazione col riassumere e col l'osservare che:

1° L'alcole cetilico solido dalle più basse temperature fino a verso quindici gradi sopra zero, presenta appena segni di conducibilità tanto che può servire ad isolare così bene come le resine ec.; che fra 20° e 21° acquista ad un tratto una conducibilità la quale rapidissimamente cresce col riscaldamento, per ser-

ritiene che l'etolio non sia un composto unico, ma che sia costituito da una mescolanza di alcole cetilico, con l'alcole stearico $C_{18}H_{38}O$. L'*etolio* *bruto*, appena ottenuto dallo spermaceti, conterrebbe anche (secondo l'Heintz) gli alcoli $C_{12}H_{26}O$, $C_{14}H_{30}O$.

Si noti ancora che l'alcole cetilico ottenuto dalla distillazione dell'acido sebacoico con la barite caustica fonde anche esso a $+49^{\circ}$ Watts, *Dict. of. Chem.* Vol. VI, pag. 421.

barsi quasi costante fra 35° e 40° e poi discendere ad un tratto fra 46° e 48° (temperature di fusione) fino a raggiungere un minimo relativo a 49°-50° in cui la sostanza è completamente fusa. Seguitando poi a riscaldare il liquido, la sua conducibilità cresce regolarmente con la temperatura, con una legge analoga a quella che vale per tutti gli altri alcoli.

2° Che raffreddando lentamente l'alcole cetilico fuso si manifestano in ordine inverso gli stessi sopra notati fenomeni; soltanto riescono più netti (1), così da 49° in giù la conducibilità aumenta ad un tratto, tanto che a 45° dove raggiunge il massimo valore è diventata 52 volte più grande che allo stato liquido, e rimane ancora assai grande fino a 21° circa, dove ad un tratto discende tanto da ridursi sensibilmente nulla e l'alcole cetilico si trasforma in un corpo isolante alla maniera delle resine.

3° Il fenomeno dell'alcole cetilico si manifesta ugualmente intenso dopo un numero comunque grande (anche cento e più) fusioni e solidificazioni e riscaldamenti prolungati fino a + 140°: e così pure è ugualmente intenso così in campioni preparati da vari anni come in altri ottenuti di recente.

4° Il detto fenomeno si manifesta ugualmente impiegando elettrodi di altri metalli che il platino, come il rame, lo zinco, l'argento ec., e così pure impiegando per elettrodi due dischi paralleli di tre centimetri di diametro, come impiegando dei fili sottilissimi.

5° Continuando uno studio analogo a quello fatto sull'alcole cetilico, sopra un grandissimo numero di sostanze organiche pure (sono già oltre 400 quelle già studiate) e delle loro mesco-

(1) Questo fatto, che apparisce manifesto dall'aspetto delle due curve, si spiega facilmente. Infatti per quanto si scaldi o si raffreddi lentissimamente il voltmetro, vi saranno sempre delle particelle più calde e di quelle più fredde; e il termometro darà una temperatura media fra quelle di tutte le particelle che sono in contatto con le superficie del suo bulbo. Non così avverrà per la conducibilità, la quale è una fusione della temperatura che in vicinanza di certe determinate temperature varia rapidissimamente col variare di questa: ed in vicinanza di tali temperature intorno a cui avvengono grandi cambiamenti di conducibilità, influiranno molto sul valore della conducibilità osservata, le particelle, o meglio gli allineamenti di particelle aventi una temperatura più alta, o più bassa che quella media segnata dal termometro: ed è certo che col raffreddamento anche lentissimo, si avrà sempre un certo numero di particelle ancora notevolmente più calde; e l'inverso col riscaldamento anche lento.

lanze, ne ho già trovate non poche, che presentano il fenomeno dell'alcole cetilico. I risultati ottenuti li pubblicherò fra breve (').

Firenze. Luglio 1884.



INTORNO AD UNA RELAZIONE FRA LA TEMPERATURA CRITICA E LA TEMPERATURA DI EBULLIZIONE ORDINARIA, DATA DAL SIG. PAWLEWSKI E DAL SIG. NADEJDINE; NOTA DEL PROF. ADOLFO BARTOLI.

I. Il sig. *Pawlewski* (') al quale si devono molte determinazioni di temperature critiche, ha trovato per gli eteri $C_nH_{2n}O$, la regola seguente:

« La differenza fra la temperatura critica T_k e la temperatura di ebullizione ordinaria T_{760} (cioè sotto la pressione di 760 millimetri di mercurio) è costante ed uguale in media a $182^{\circ},3$.

A prova di ciò, il Pawlewski aggiunge la seguente tabella:

TAVOLA I.

		T_k	T_{760}	$T_k - T_{760}$
Formiato etilico	$C_2H_6O_2$	238,6	55°,7	182,9
» propilico	$C_3H_8O_2$	267,4	85,1	182,3
» isoamilico	$C_5H_{12}O_2$	304,6	121,8	182,8
Acetato metilico	$C_2H_6O_2$	239,8	57,1	182,7
» etilico	$C_2H_6O_2$	256,5	75,0	181,5
» propilico	$C_3H_8O_2$	282,4	100,3	182,1
» butilico (normale)	$C_4H_{10}O_2$	305,9	123,7	182,2
» isobutilico	$C_4H_{10}O_2$	295,8	114,6	181,2
Propionato metilico	$C_2H_6O_2$	262,7	80,0	182,7
» etilico	$C_2H_6O_2$	280,6	98,5	182,1
» propilico	$C_3H_8O_2$	304,8	122,3	182,5
» isobutilico	$C_4H_{10}O_2$	318,7	135,8	182,9
Butirrato etilico	$C_2H_6O_2$	304,3	121,7	182,6
» propilico	$C_3H_8O_2$	326,6	144,3	182,3
Isobutirrato metilico	$C_3H_{10}O_2$	273,6	91,7	181,9
» etilico	$C_2H_6O_2$	290,4	108,6	181,8
» propilico	$C_3H_8O_2$	316,0	133,4	182,6
		Media 182,3		

(1) Una brevissima nota sopra la singolare proprietà elettrica dell'alcole cetilico, fu da me pubblicata nel giornale della società di Farmacia di Firenze, l'Orosi, fascicolo di Giugno 1884.

(2) Br. Pawlewski *Ueber die kritischen Temperaturen der zusammengesetzten Ester*, Chem. Ber. 15. pag. 2460-64, e pag. 460-462. 1882.