

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PAVIA
ISTITUTO DI CHIMICA-FISICA

SULLE PROPRIETA' CHIMICO - FISICHE DI
ALCUNI SALI AD ANIONE ORGANICO IV.

Relatore :

Prof. M. SANESI

M. Sanesi

TESI SPERIMENTALE DI LAUREA

di

GIORGIO MAGGI

ANNO ACCADEMICO 1974 - 1975

L' argomento della presente tesi
sperimentale di laurea è stato
svolto sotto la diretta guida
del Prof. M. Sanesi, che funge da
relatore, e del dott. P. Ferloni.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY
(PHYSICAL CHEMISTRY DIVISION, COMMISSION ON THERMODYNAMICS)

THERMODYNAMIC AND TRANSPORT PROPERTIES OF ORGANIC SALTS

Prepared for publication by

PAOLO FRANZOSINI and MANLIO SANESI

Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry

University of Pavia, Italy

IUPAC Chemical Data Series, No. 28



PERGAMON PRESS

OXFORD · NEW YORK · TORONTO · SYDNEY · PARIS · FRANKFURT

Copyright © 1980 International Union of Pure and
Applied Chemistry

*All Rights Reserved. No part of this publication may be
reproduced, stored in a retrieval system or transmitted
in any form or by any means: electronic, electrostatic,
magnetic tape, mechanical, photocopying, recording or
otherwise, without permission in writing from the
copyright holders.*

First edition 1980

British Library Cataloguing in Publication Data
International Union of Pure and Applied Chemistry,
Commission on Thermodynamics
Thermodynamic and transport properties of organic
salts.

-(International Union of Pure and Applied
Chemistry, Chemical data series; no. 28).

1. Chemistry, Physical organic

2. Salts - congresses 3. Thermochemistry

4. Transport theory

I. Title II. Franzosini, P III. Sanesi, M

IV. Series

547 QD476 80-40689

ISBN 0-08-022378-8

CONTENTS

Part 1—Pure Salts	1
Chapter 1.2—Thermal Properties M. SANESI, A. CINGOLANI, P. L. TONELLI and P. FRANZOSINI TEMPERATURES AND ENTHALPIES OF PHASE TRANSITIONS SALTS WITH ORGANIC ANION	29
Chapter 1.3—Melting Mechanism of Pure Salts A. R. UBBELOHDE	119
Chapter 1.4—Transport Properties of Pure Molten Salts with Organic Ions A. KISZA	125
Part 2—Salt Mixtures	179
Chapter 2.1—Phase Diagrams P. FRANZOSINI, P. FERLONI and M. SANESI	181
Chapter 2.2—Transport Properties of Binary Mixtures of Molten Salts with Organic Ions A. KISZA	243
Part 3—Solutions	273
Chapter 3.1—Transport Properties of Organic Salts in Aqueous Solutions P. STENIUS, S. BACKLUND and P. EKWALL	275
Chapter 3.2—Thermodynamic Quantities of Micelle Formation P. STENIUS, S. BACKLUND and P. EKWALL	295
Chapter 3.3—Formation of Lyotropic Liquid Crystals by Organic Salts P. STENIUS and P. EKWALL	321

Diario di viaggio di un chimico appassionato
giorgio maggi

Il Paradosso si può raccontare attraverso una serie di coincidenze di conoscenze complesse e apparentemente distanti tra loro e forse unite da un filo logico che si dipana da esperienze diverse. Studiai Chimica perché me la consigliò la mamma, sarta esperta in abiti nuziali, moglie di Mario violinista e violista con specifiche competenze rinascimentali. Con mia moglie espertissima nel settore discografico della Standa, mettemmo su famiglia e ci ritrovammo Daniela con studi in Architettura e manager della cosmetica e Valeria artista e clarinettista. Un primo familiare paradosso mi aveva spinto nel '75 a perfezionare la mia tesi in Chimica sui cristalli liquidi che nessuno allora credo avvertisse la necessità di approfondire. L'idea si completava con appendice a carattere epistemologico sulle antiche vernici per Liuteria con il prof Riganti, prof.Curti in Chimica Inorganica, e prof.Sanesi, pro. Franzosini in Chimica-Fisica.

Scoprii quelle che allora negli anni settanta potevano sembrare stranezze ed oggi rappresentano elementi comuni di vita. Feci le mie prime esperienze di collaborazione tecnico scientifica in multinazionali, affrontai il successivo incarico nella direzione di laboratorio chimico farmaceutico e cosmetologico, l'esperienza di insegnante mi appassionò alla didattica

Si rafforzava l'idea che fosse possibile, nonostante i diversi impegni, continuare a raccogliere notizie per quella vecchia tesi di laurea, per poter, anche con inconfessata presunzione, realizzare un sogno forse paradossale ma che credo di poter condividere con i lettori: **incontrare il "Genio" e , da chimico, curiosare nei suoi pensieri e nella sua opera.** (Il Genio che, va sottolineato, è anche e soprattutto Artifex: artista e artigiano, creatore e scienziato. Il genio da Socrate a Galileo e Leonardo, a Stradivari, continuamente confronta, soprattutto nell'arte, l'osservazione induttiva, l'ipotesi, e la regola deduttiva sia nel reale, che nel "segreto" di esperienze spesso uniche perché non perfettamente riproducibili nemmeno dall'artista stesso. Genio che è "*talento che da regola all'arte*" nella tradizione kantiana ma che è anche mediatore tra il finito e l'infinito, l'inventio e la creazione del sublime nell'idea romantica. Il Genio che continuamente rinnova la sua genialità, porta con sé segreti e misteri profondi, complessi anche nella contraddittorietà e nella varietà infinita delle loro verità, che non è forse ammesso violare e che spesso molti ingenuamente assicurano di aver individuato con parziali scoperte e pesanti semplificazioni. È lecito in buona sostanza ad un chimico, che artista non è anche se spesso possiede doti di creatività, ragionare per abduzione? permettersi una ricerca che abbia rigore scientifico e poi superarla sino a sognare di indovinare, da pochi e scarni dati, teorie che spiegano lontane metodiche, antiche formulazioni ?

Note aggiunte alla tesi ('75) sui cristalli liquidi

La tesi sperimentale su formiati ed acetati qui riprodotta va a completare indagini successive di altri materiali

Le temperature e le variazioni di entalpia pertinenti ai processi di fusione e compensazione (nello studio sono citati i dati relativi agli alcanoli lineari alcalini come formiati di litio, sodio, rubidio e acetati di litio, sodio, potassio) sono state misurate mediante calorimetria differenziale a scansione e conduttimetria per evidenziare le transizioni di fase di cristalli rispettivamente "termotropici" (che mostrano il fenomeno con la T°) e "liotropici" (che mostrano fenomeni al variare della concentrazione). Le informazioni presenti nel testo della Tesi sono state completate in altre pubblicazioni con una consistente quantità di dati precedentemente presi ed hanno consentito di tracciare i confini della regione in cui possono esistere strutture a cristalli liquidi.

Introduzione

I cristalli liquidi si definiscono così per le particolari proprietà liquido-cristalline, scoperte nel 1888 dal botanico austriaco Friedrich Reinitzer. Lo studioso verificò che prima della fusione del benzoato di colesterile (un derivato del colesterolo) stava una fase solido liquido estremamente complessa

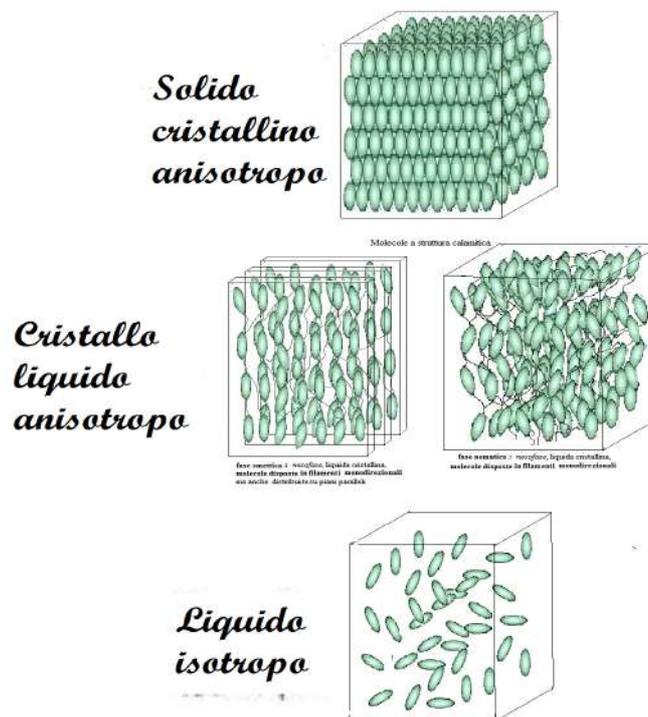
organizzata in mesofasi intermedie che presentano caratteristiche sia dello stato solido cristallino che di quello liquido. Dunque la definizione: cristalli liquidi. Il passaggio tra le mesofasi del benzoato di colesterile definite da temperature di fusione variava da 145.5°C quando il solido diventava un liquido viscoso e opaco, biancastro, per raggiungere i 178.5°C, dove diventava un liquido chiaro e trasparente.

Il fisico tedesco Otto Lehmann, esperto di ottica e fisica dei materiali verificò le fasi, comprese tra le due temperature di fusione individuate da Reinitzer nel colesteril-benzoato. In quelle condizioni il sale non era né liquido né solido, mantenendo le caratteristiche dell'uno e dell'altro. Il problema era se chiamare questi valori temperature di fusione in modo approssimativo oppure se meglio definirle più propriamente temperature di transizione di fase

Il primo composto in esame mostrava una condizione di stato “colesterico”, “mesomorfo” in cui le molecole tendono ad disporsi le une alle altre in modo apparentemente ordinato, pur non trovandosi ancora nella fase solida cristallina: fu definito il concetto di “cristallo liquido” (“Schleimig flüssiger Kristalle”)

Geometrie liquide

Si può capire la particolarità di questi comportamenti osservando la geometria di queste molecole dette termotropiche: la loro forma influenza le proprietà delle fasi liquido-cristalline ad esempio queste ultime mostreranno rifrangenza della luce, diversa per ogni angolazione con conseguente “anisotropia” e dicroismo



In particolare la loro forma si avvicina a quella di bastoncini (calamitici) o dischi (discotici).

I cristalli liquidi nella fase anisotropa possono generare una varietà di configurazioni stabili nelle tre dimensioni al variare della temperatura o l'applicazione di una corrente elettrica o un campo magnetico ma anche di cambiare colore al variare della temperatura.

Non passeranno molti anni dalla loro individuazione che sostanze di questo tipo saranno utilizzate per nuovissime tecnologie come display per cellulari, schermi televisivi, termometri clinici, celle solari, sensori, vernici e creme cosmetiche, ma anche per indagare strane caratteristiche nella natura cellulare organica degli animali (il DNA e membrane cellulari formano cristalli liquidi attraverso la presenza di fosfolipidi. Questi ultimi sono infatti alla base della membrana estremamente flessibile che costruisce la cellula: i gruppi di teste polari delle molecole anfifiliche si

associano e sono a contatto diretto con l'acqua, mentre le code idrofobiche si allontanano dall'acqua.)

Moltissimi sono gli stati liquido-cristallini sia in natura sia preparati artificialmente dall'uomo che ha sfruttato la capacità di questi microcomposti di orientarsi se sottoposti a campo elettrico. Alcune strutture organizzate formate da liquido-cristalli liotropici, che si attivano come già detto al variare della concentrazione- da lio = diluire, sono le micelle, aggregati di molecole variamente sferiche, o ellissoidali.

Lo stato d'aggregazione caratteristico dei liquidi cristallini, in genere di natura organica è definito nematico quando le molecole della sostanza appaiono parallele le une alle altre presentando tutte le proprietà ottiche dei cristalli uniassici.

Strutture cristalline liotropiche sono le molecole anfifiliche o anfipatiche come quelle ad esempio del comune sapone che hanno la particolarità della presenza di due parti con proprietà opposte: l'una idrofoba (avversa contraria all'acqua), l'altra idrofila (affine all'acqua) e dunque possono orientarsi e modificarsi in mesofasi al mutare della concentrazione e della temperatura. ma anche da altri fattori come il pH, luce, campo magnetico, diluizione e additivi.

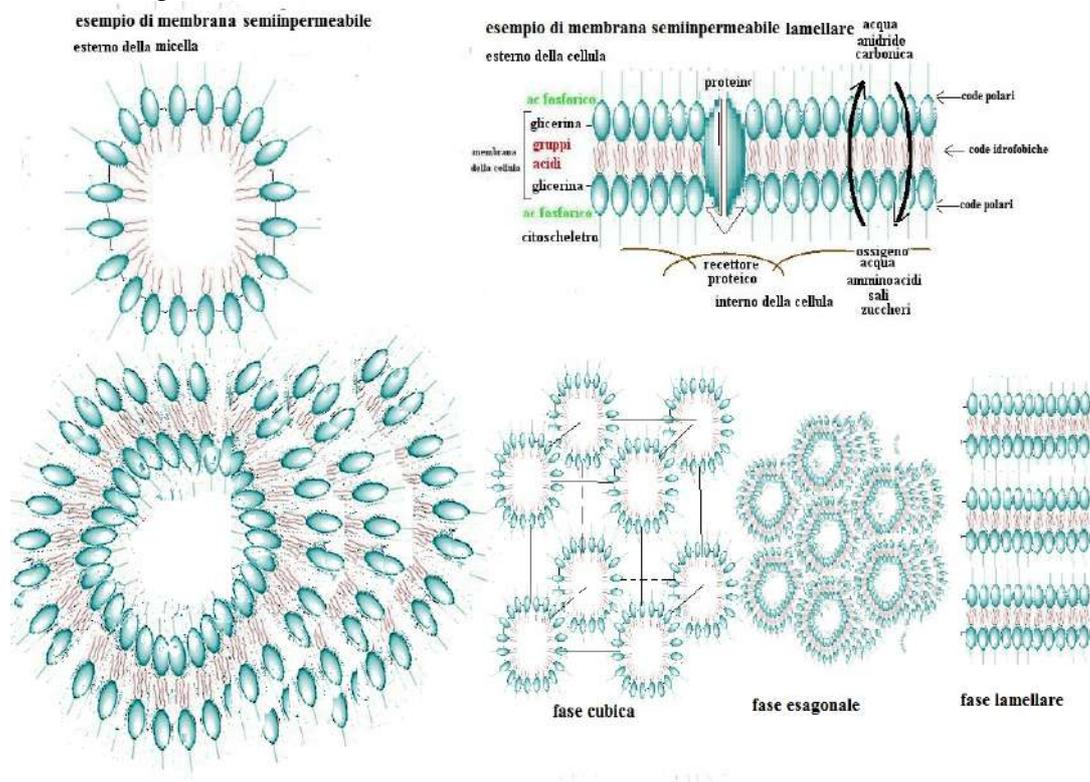
Il fenomeno del formarsi della struttura micellare avviene all'aumento della concentrazione (CMC concentrazione micellare critica) in acqua che permette alle molecole di riposizionarsi spontaneamente creando una cella in cui interno è stato idrofobo e può contenere sostanza idrofoba come un grasso e l'esterno è polare idrofilo cioè tendente a legare molecole d'acqua.

Le modificazioni della struttura cristallina sono dovute anche alla tipologia di anfifilico.

Note sono le fasi a strutture lamellari unidimensionali costituite da stratificazioni alternate di lipidi e solvente; fasi a strutture esagonali bi- o tri/dimensionali costituite da aggregati a forma cilindrica; fasi a strutture cubiche tri/dimensionali costituite da strati lipidici compenetrati in canali acquosi senza contatti.

Strutture

Con l' aumento della concentrazione si possono venire a strutturare forme via via più ordinate e complesse, come quelle della cellula animale.



Friedel, in Annales de Physique, volume 18, pagine 273- 474, 1922.)

O. Lehmann, Monaco, Schreiber ed., 1907. "Les États Mésomorphes de la matière",

<https://core.ac.uk/download/pdf/31053463.pdf>
<https://magazine.x115.it/x115/cristalli-liqui/>
https://tesi.univpm.it/bitstream/20.500.12075/7267/1/Tesi%20caricata%20%281%29_pdfa_ALESSIA%20PEPE.pdf

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY
(PHYSICAL CHEMISTRY DIVISION, COMMISSION ON THERMODYNAMICS)

THERMODYNAMIC AND TRANSPORT PROPERTIES OF ORGANIC SALTS

Prepared for publication by

PAOLO FRANZOSINI and MANLIO SANESI

Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry

University of Pavia, Italy

IUPAC Chemical Data Series, No. 28



PERGAMON PRESS

OXFORD · NEW YORK · TORONTO · SYDNEY · PARIS · FRANKFURT

Copyright © 1980 International Union of Pure and Applied Chemistry

All Rights Reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form or by any means: electronic, electrostatic, magnetic tape, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without permission in writing from the copyright holders.

First edition 1980

British Library Cataloguing in Publication Data

International Union of Pure and Applied Chemistry,

Commission on Thermodynamics

Thermodynamic and transport properties of organic

salts.

-(International Union of Pure and Applied

Chemistry. Chemical data series; no. 28).

1. Chemistry, Physical organic

2. Salts - congresses 3. Thermochemistry

4. Transport theory

I. Title II. Franzosini, P III. Sanesi, M

IV. Series

547 QD476 80-40689

ISBN 0-08-022378-8

CONTENTS

Part 1—Pure Salts	1
Chapter 1.2—Thermal Properties	
M. SANESI, A. CINGOLANI, P. L. TONELLI and P. FRANZOSINI	29
TEMPERATURES AND ENTHALPIES OF PHASE TRANSITIONS	
SALTS WITH ORGANIC ANION	
Chapter 1.3—Melting Mechanism of Pure Salts	
A. R. UBBELOHDE	119
Chapter 1.4—Transport Properties of Pure Molten Salts with Organic Ions	
A. KISZA	125
Part 2—Salt Mixtures	179
Chapter 2.1—Phase Diagrams	
P. FRANZOSINI, P. FERLONI and M. SANESI	181
Chapter 2.2—Transport Properties of Binary Mixtures of Molten Salts with Organic Ions	
A. KISZA	243
Part 3—Solutions	273
Chapter 3.1—Transport Properties of Organic Salts in Aqueous Solutions	
P. STENIUS, S. BACKLUND and P. EK WALL	275
Chapter 3.2—Thermodynamic Quantities of Micelle Formation	
P. STENIUS, S. BACKLUND and P. EK WALL	295
Chapter 3.3—Formation of Lyotropic Liquid Crystals by Organic Salts	
P. STENIUS and P. EK WALL	321

1 - Introduzione

Il presente lavoro di laurea si inquadra in un programma di ricerche da tempo in atto presso gli Istituti di Chimica Fisica e di Elettrochimica dell'Università di Pavia in unione con il " Centro di Studio per la Termodinamica ed Elettrochimica di Sistemi Salini Fusi e Solidi del C. N. R.", rivolto ad indagare in maniera sistematica il comportamento termico (esistenza di più fasi solide, di fasi liquide mesomorfe, rilevamento accurato delle transizioni di fase e delle relative quantità termodinamiche, ecc.) di sali ad anione organico e catione inorganico.

Una tale ricerca sistematica appare giustificata dall'interesse che nell'ultimo decennio da diversi ricercatori di varia nazionalità è stato rivolto ai suddetti sali, la conoscenza delle cui proprietà chimico-fisiche (tuttora in larga parte non note) riveste importanza sia nell'ambito della ricerca fondamentale sia in vista di possibili applicazioni pratiche (ad esempio nel campo delle pile a combustibile).

Questi medesimi concetti erano stati puntualizzati già nel 1971 dal prof. C. A. Angell della Purdue University (Lafayette, Indiana) e più di recente sono stati confermati nelle " EUCHEM - Conferences on Mol-

ten Salts " del 1972 e del 1974.

Per quanto riguarda il nostro gruppo di lavoro, l'interesse si è innanzitutto rivolto ai $C_1 - C_4$ n- alcanati alcalini. I primi dati relativi a taluni formiati ed acetati hanno costituito l'oggetto di alcune pubblicazioni comparse negli anni 1968 - 1970; più di recente uno studio è stato dedicato agli n- butirradi di sodio e di potassio che presentano la peculiarità di formare fasi mesomorfiche di tipo smectico all'atto della fusione.

Con il presente lavoro, unitamente a quelli che hanno costituito l'oggetto di altre due tesi di laurea svolte parallelamente a questa, è stato possibile acquisire i dati utili a completare il quadro delle conoscenze relative all'intero gruppo di sali in questione.

In particolare vengono qui riportati i risultati dell'indagine calorimetrica effettuata sui formiati di litio, sodio, e rubidio e sugli acetati di litio, sodio, e potassio.

Nel caso del formiato di litio sono state effettuate determinazioni conduttometriche utili alla individuazione delle transizioni di fase in questo sale.

2 - Precedenti dati sperimentali

Mentre abbastanza numerosi sono i dati bibliografici relativi alle temperature di transizione di fase (specialmente di fusione) dei sali considerati, risultano invece poco numerose le determinazioni delle variazioni energetiche che accompagnano le transizioni medesime.

Si è ritenuto comodo, ai fini della discussione, riportare i dati bibliografici disponibili; per quanto riguarda il formiato e l' acetato di Na e l' acetato di K, per i quali le temperature di fusione sono state determinate (già fin dal secolo scorso) in numero molto elevato, ci si è limitati a riportare nella tabella solo i dati relativamente più recenti.

Sale	Transizione	T_{tr} (°K)	ΔH_{tr} kcal/mole	Rif.	Anno
HCOOLi	solido-liquido	546	-	1	1958
		546	-	2	1968
	solido-solido	360	-	3	1956
		388	-	"	"
		505	-	"	"

Sale	Transizione	T_{tr} (°K)	ΔH_{tr} kcal/mole	Rif.	Anno
HCOONa	solido-liquido	528	4 ± 1	4	1951
		531	-	5	1966
		530,7	$4,05 \pm 0,09$	6	1968
		530,7	4,10	7	1969
		545	-	8	1970
	solido-solido	515	-	3	1956
		502	$0,28$	7	1969
HCOORb	solido-liquido	443	-	9	1922
		443	-	10	1969
CH ₃ COOLi	solido-liquido	545	-	11	1930
		564	-	12	1956
		557	-	13	1961
		563	-	14	1964
		564	-	2	1968
		562	-	15	1970
		553	-	16	1970
	solido-solido	530-536	-	12	1956

Sale	Transizione	T _{tr} (°K)	ΔH_{tr} kcal/mole	Rif.	Anno
CH ₃ COONa	solido-liquido	601	-	17	1960
		608	-	18	1964
		602,4±0,2	6,7±2	5	1966
		601,3±0,2	4,4±0,1	19	1968
		605	-	16	1970
		600	-	8	1970
		597	-	20	1972
	solido-solido	604	4,2± 0,6	21	1973
		331	-	3	1956
		391	-	3	1956
		403	-	3	1956
		511-513	-	3	1956
		527	-	22	1956
		596	-	12	1956
		599	-	23	1958
		583-584	-	17	1960
		CH ₃ COOK	solido-liquido	575	-
583	-			24	1957
583,7	-			23	1958
574	-			25	1958
579	-			26	1958

Sale	Transizione	T _{tr} (°K)	ΔH_{tr} kcal./mole	Rif.	Anno	
CH ₃ COOK (segue)	solido-liquido	575	-	27	1961	
		577,9±0,2	4,6±2	5	1966	
		578,7±0,3	3,6 ₃ ±0,0 ₇	28	1968	
		579-581	-	29	1969	
		575	-	16	1970	
		580	-	8	1970	
		565	-	20	1972	
		581	5,4±0,6	21	1973	
		solido-solido	331	-	3	1956
			428	-	3	1956
	565-566		-	24	1957	
	569		-	23	1958	
	353		-	5	1966	
	433		-	"	"	
	503	-	"	"		

Si può rilevare fin d' ora (anche se una discussione più approfondita potrà essere svolta in seguito) che non sempre vi è buon accordo tra i dati sperimentali di diversi autori, specie per quanto riguarda le temperature delle transizioni solido-solido ed il numero stesso di queste transizioni.

3 - Attrezzatura sperimentale

Per le determinazioni delle temperature di transizione e delle quantità di calore assorbite o cedute dai campioni all'atto delle transizioni medesime è stato utilizzato un " Differential scanning calorimeter " di costruzione Perkin Elmer, mod. DSC-2. Mediante un opportuno registratore venivano continuamente registrate in ascissa la temperatura assoluta ed in ordinata la potenza fornita differenzialmente al campione nell'unità di tempo: le operazioni di taratura delle due scale sono state descritte in maniera particolareggiata in una precedente tesi di questa serie (30).

La stessa apparecchiatura è stata utilizzata, mediante la procedura che è stata parimenti descritta in precedenza, per le determinazioni di calore molare.

Le misure a temperatura superiore a quella media ambientale sono state effettuate impiegando azoto secco come "gas di lavaggio" e refrigerando la "testa calorimetrica" con circolazione di acqua, mentre per temperature inferiori ~~si~~ sono usati rispettivamente elio secco ed azoto liquido (o ghiaccio).

I campioni da esaminare erano contenuti in appositi recipienti di alluminio in due parti che venivano sigillate, dopo la pesata, mediante una piccola pressa.

Le misure conduttimetriche sono state eseguite su campioni solidi in forma di pasticche del diametro compreso tra 0,2 e 0,4 cm. ottenute per compressione della polvere. Gli elettrodi erano costituiti in alcuni casi, da dischetti di Ag appoggiati alle due faccie della pasticca; in altri casi da due strati di polvere di Ag che si creavano insieme alla pasticca di sale, introducendo nella debita successione i componenti nello stampo della pressa idraulica. In questo secondo caso era possibile incorporare nei due strati terminali di Ag compresso due sottili fili di Ag per il collegamento ai reofori di conduttività penetranti nell' interno del forno elettrico. Quest' ultimo veniva alimentato attraverso un dispositivo di regolazione programmabile, così da fissare il gradiente temperatura/ tempo a valori convenientemente bassi (ca. 1 - 3 °C / min) ed il più possibile lineari.

I valori di conduttanza, G (Ohm^{-1}), sono stati rilevati per mezzo di un ponte di precisione ad autobilanciamento di costruzione Wayne- Kerr, mod. 331 Mk II, operante alla frequenza di 1592 Hz ed avente un campo di misura esteso su almeno otto decadi (10^{-10} + 10^{-2} Ohm^{-1}). Il segnale proveniente da tale ponte veniva inviato, assieme a quello proveniente da una termocoppia " chromel allumel " situata nel forno sopra descritto in stretta prossimità del campione, ad un registratore XY di costruzione Gould mod. Brush 500, il che consentiva di re-

gistrare con continuità la conduttanza in funzione della temperatura.

4 - Preparazione dei sali

Il formiato di litio é stato preparato trattando una sospensione in acqua deionizzata di Li_2CO_3 Fluka " Puriss" con HCOOH C. Erba RP all' 85% in peso, in quantità del 2% circa superiore al rapporto stechiometrico. La soluzione acquosa é stata svaporata a pressione ridotta in un dispositivo Rotavapor di costruzione Büchi, ed il residuo é stato ricristallizzato da una miscela acqua-metanolo (Erba RP) nel rapporto 1:1 in volume. IL prodotto cristallino é stato completamente seccato (°) in stufa sotto vuoto a temperatura progressivamente crescente da 50 a 120 °C.

Per quanto riguarda il formiato di sodio é stato utilizzato come materiale di partenza il prodotto C. Erba RPE, nominalmente anidro: l' ulteriore purificazione é stata effettuata sciogliendo tale prodotto a caldo in

(°) La forma cristallina monoidrata, che in parte é contenuta nel precipitato ottenuto dal suddetto solvente misto, si trasforma integralmente nella forma anidra a circa 94°C (Grehshuff ³¹)

acqua deionizzata ed aggiungendo quindi un eccesso di metanolo (C.Erba RP) , il che determina una abbondante precipitazione, completata poi da un raffreddamento in ghiaccio. Il precipitato é stato filtrato su imbuto di Buchner, spremendo a fondo , e quindi disidratato completamente in maniera analoga a quella indicata per il formiato di litio (°°).

Il formiato di rubidio é stato preparato a partire da Rb_2CO_3 (99,9%) Atomergic Chemetals, in sospensione in metanolo , per aggiunta di HCOOH (Erba RP 85%). La soluzione filtrata é stata svaporata in rotavapor a temperatura non superiore a 40°C. Il residuo é stato ricristallizzato da etanolo assoluto (Erba RP).

Per quanto riguarda l' acetato di litio, la soluzione acquosa ottenuta trattando con acido acetico Merck " Suprapur " (titolo minimo 96%) una sospensione in acqua deionizzata di Li_2CO_3 Fluka " Puriss " é stata

(°°) Nelle attuali condizioni di precipitazione é presumibile che si siano formate quantità apprezzabili di forme idrate : secondo Grohschuff (31) la forma anidra é stabile al di sopra di 30°C.

svaporata a pressione ridotta nel rotavapor a temperatura crescente fino a circa 80° ; il residuo, contenente ancora sensibili quantità di acqua, é stato ulteriormente disidratato per prolungato riscaldamento a 50-55°C in stufa sotto vuoto, quindi ridisciolto all' ebollizione in metanolo. Il prodotto puro é stato infine ottenuto da tale soluzione metanolica per aggiunta di alcool isopropilico, filtrato e completamente seccato per riscaldamento prima a 50 ed infine a 120°C in stufa sotto vuoto(°°°).

L' acetato di sodio anidro Merck " suprapur " é stato utilizzato tal quale (a parte un prolungato essiccamento sotto vuoto) per le misure relative ai campioni 118, 127-131, 138-140, delle tabelle 5, 6, 7, 8, mentre per i campioni 192-295 é stato utilizzato il prodotto ottenuto dallo stesso materiale di partenza per dissoluzione in metanolo e riprecipitazione con diossano.

L' acetato di potassio é stato preparato in soluzione in acqua deionizzata da K_2CO_3 Fluka "Puriss" ed acido acetico Merck "Suprapur"; il residuo ottenuto per svaporamento di tale soluzione nel rotavapor é stato sottoposto

(°°°) E' nota una forma triidrata che si trasforma in quella anidra a 56,5°C (vedi Sidgwick e Gentle,⁹)

a ricristallizzazione da alcool etilico assoluto (Erba RP) ed il sale é stato infine completamente seccato in stufa sotto vuoto a temperature crescenti da 50 a 100°C.

5 - Risultati sperimentali (°°°°)

5.1 Formiato di litio . I dati sperimentali relativi alle misure calorimetriche sono riassunti nelle tabelle 1 e 2 . I termogrammi rilevati su questo sale hanno confermato la temperatura di fusione della bibliografia ma fornito evidenze per una sola sstr, che si verifica non lungi dalla più elevata fra le tre riportate da Sokolov (vedi tabella riassuntiva precedente).

I campioni in forma di polvere mostravano temperature di sstr di qualche grado più alte rispetto a quelli in forma di pasticche compresse, sebbene gli effetti di calore coinvolti fossero molto simili. Dopo fusione tuttavia i campioni lasciati ricristallizzare e riposare a temperatura ambiente per un tempo sufficiente (giorni o anche settimane, a causa dei forti effetti di isteresi

(°°°°) Per brevità in tutto quanto segue le temperature di transizione di fase sono indicate con il simbolo generico T_{tr} ed espresse in °K, le entalpie, ΔH_{tr} , in kcal/mole e le entropie, ΔS_{tr} , in cal/°K.mole. Le singole transizioni sono indicate nel modo seguente: fusione, F ; le transizioni tra fasi solide, sstr A, B, ecc, alle rispettive temperature T_A , T_B , ecc.

si sempre presentati dal solido a subire la transizione per raffreddamento) nel successivo ciclo di riscaldamento si potevano ottenere temperature di T_A assai prossime a quelle rilevate con la polvere. Per questa ragione, nel calcolare i valori di T_A riportati in tabella 2 sono stati scartati i dati relativi a pasticche non previamente fuse.

In ogni caso è da notarsi che il formiato di litio allo stato fuso mostra una insolita tendenza al sottoraffreddamento e può inoltre formare vetri, sia per brusco raffreddamento alla temperatura dell' azoto liquido sia talvolta anche spontaneamente. In effetti la formazione di fasi vetrose è stata precedentemente osservata, per quanto riguarda i carbossilati alcalini, da Bartholomew⁽¹⁵⁾, il quale ha riportato per l' acetato di litio un termogramma che presenta ad una temperatura indicata come T_{glass} un piccolo effetto endotermico, attribuito ad una transizione vetrosa, seguito da un grosso effetto esotermico, a sua volta attribuito da questo autore alla cristallizzazione del sale. Rinviamo per il momento la illustrazione di analoghi fatti riscontrati in questo lavoro sul medesimo acetato di litio, va ora rilevato, per quanto riguarda il formiato, che un andamento molto simile è risultato evidente nelle curve DSC registrate

nel riscaldamento di alcuni campioni precedentemente fu
si, sia raffreddati bruscamente in azoto liquido, sia
lasciati raffr^eddare spontaneamente. Un esempio di tali
curve é riportato nella parte superiore della fig. 1.
Val forse la pena di rilevare che i fenomeni suddetti
si verificano in un campo di temperature che corrispon-
de approssimativamente alla seconda ed alla terza sstr
di Sokolov.

Su questo sale sono state eseguite misure condutto-
metriche sia nella regione di temperatura della transi-
zione vetrosa sia in quella della sstr A.

Nel primo caso sono state utilizzate pasticche pre-
parate dal sale fuso sotto azoto e subito bruscamente
raffreddato mediante azoto liquido. La conduttanza ri-
levata a partire dalla temperatura ambiente mostrava va
lori insolitamente alti (se riferiti ad un campione
cristallino) gradualmente crescenti colla temperatura
fino ad un massimo a cui faceva seguito una diminuzione
molto brusca. Una curva tipica di G (Ohm^{-1}) vs. T é
mostrata nella parte inferiore della fig. 1: é da rile-
vare che il massimo della conduttanza si verifica ad una
temperatura coincidente con T_{glass} .

Le misure di conduttanza nella regione di temperatu-
ra in cui si verifica la sstr A, eseguite su pasticche
preparate in modo normale, hanno fornito curve G vs. T

generalmente crescenti ma caratterizzate da una più o meno accentuata irregolarità (per così dire di tipo sinusoidale) in corrispondenza con la temperatura alla quale si verifica la sstr (benché più bassa, come atteso, delle T_A riportate in tabella 2, in quanto qui si trattava di campioni sottoposti a compressione). I punti letti sulle originali curve sperimentali al di sopra ed al di sotto della sunnominata irregolarità (e dunque relativi alle forme solide α e β rispettivamente) sono stati utilizzati per tracciare ⁱ diagrammi di Arrhenius delle figure 2 e 3 che si riferiscono a tre distinti campioni (nella figura 2 la scala delle ordinate a destra si riferisce alle due rette superiori). In ogni caso la linearità dei dati é più che soddisfacente , il che starebbe a dimostrare che la conduzione é di tipo arreniano in entrambe le fasi solide del formiato di litio. Inoltre la buona riproducibilità delle misure é testimoniata dal fatto che i coefficienti angolari delle quattro rette di figura 2 hanno valori quasi identici. Anche per la figura 3 i due tratti lineari hanno identica pendenza sebbene i coefficienti angolari siano un pò più bassi (circa 15%) di quelli relativi alla figura 2. Si ritiene di poter concludere che l'energia critica di attivazione della conducibilità é uguale nelle due forme solide esaminate del

formiato di litio, ed ammonta in media a 41 ± 3 kcal/mole.

Per quanto riguarda le sstr del formiato di litio è da osservare infine che è stata esplorata anche la regione a bassa temperatura, partendo da 110°K ; i corrispondenti termogrammi tuttavia non hanno fornito prove per l'esistenza di sstr in questa regione.

5.2 Formiato di rubidio. Questo sale era stato studiato in precedenza (¹⁰), senza che fosse stato possibile rilevare transizioni allo stato solido. Poiché, per ragioni derivanti dal confronto di comportamento termico nella serie dei formiati alcalini, ci si poteva attendere l'esistenza di almeno una sstr, questo sale è stato riesaminato nel presente lavoro, utilizzando campioni di peso maggiore del normale e le sensibilità più elevate del calorimetro differenziale. In tal modo è stato possibile mettere in evidenza una transizione a 368°K , che in effetti è caratterizzata da una variazione di entalpia assai piccola, (dell'ordine di poche decine di cal/mole) e che pertanto era presumibilmente sfuggita alla indagine precedente. I dati sperimentali sono raccolti in tabella 3.

5.3 Acetato di litio. Anche per questo sale ci si poteva attendere per analogia con gli acetati di sodio e potassio, l'esistenza di transizioni allo stato so

lido , ed in effetti un autore russo (¹²) ha riportato una temperatura di sstr compresa tra 530 e 536°K. Nel presente lavoro tuttavia non é stato possibile mettere in evidenza né tale transizione né altre eventuali a temperatura inferiore. I dati relativi alla fusione sono riportati in tabella 4, ed hanno fornito in particolare un valore della temperatura di fusione in soddisfacente accordo con i precedenti dati sperimentali.

E' piuttosto da mettere in evidenza il fatto che questo sale , analogamente al formiato di litio, esibisce una rilevante tendenza a rimanere in uno stato liquido metastabile fortemente sottoraffreddato ed a formare vetri. Come già ricordato, Bartholomew (¹⁵), mediante l'analisi termica differenziale eseguita su campioni fusi e quindi bruscamente raffreddati, ha potuto chiaramente evidenziare lo stato vetroso dell'acetato di litio e determinare una temperatura di transizione vetrosa , $T_{\text{glass}} = 394^{\circ}\text{K}$. Nel presente lavoro i termogrammi rilevati su campioni trattati in modo analogo, presentavano andamenti comparabili con quello indicato nella figura 1 per il formiato di litio: sono stati rilevati valori di T_{glass} pari a 403, 399 e 400°K, in buon accordo con quello di Bartholomew . Misure conduttimetriche di tipo esplorativo sono sta-

te eseguite , su pasticche preparate dal sale fuso sotto azoto e quindi bruscamente raffreddato con azoto liquido e con ghiaccio , nel campo dalla temperatura ambiente a circa 170° , nonché su pasticche preparate dalla polvere normale, da circa 170° fino quasi alla temperatura di fusione. Le curve G vs. T sui campioni del primo tipo hanno mostrato andamenti caratteristici, con un grande e rapido incremento della conduttanza (di circa tre ordini di grandezza) e brusca ricaduta a valori per così dire "normali" fra 95 e 100°C , a cui seguiva un massimo meno pronunciato attorno a 125°C (398°K), in corrispondenza coi surriportati valori di T_{glass} .

Le curve rilevate sui campioni del secondo tipo hanno invece rivelato un andamento regolare, con continuo aumento della conduttanza da circa $0,2 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1}$ a 175°C fino a circa $5 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1}$ a 275°C , senza alcun punto singolare che fosse indizio di transizioni allo stato solido: e ciò in accordo con i risultati calorimetrici.

5.4 Acetato di sodio . I precedenti dati bibliografici presentano una situazione piuttosto confusa : infatti mentre Sokolov ⁽³⁾ riporta quattro sstr, Bergman^(17,22) ne riporta due, delle quali solo la più bassa potrebbe coincidere con la più alta fra quelle riportate da Sokolov. Un'altra transizione é riportata da Diogenov^(12,23)

ad una temperatura assai prossima a quella di fusione. Infine va citato il fatto che Strelkov (³²) nel corso di una serie di determinazioni di Cp a partire da temperature prossime allo zero assoluto ha rilevato una transizione a circa 21°K. Nell'ambito dei lavori svolti dal nostro gruppo, in un precedente studio su questo sale (¹⁹) che ha fornito una determinazione molto accurata della temperatura e dell'entalpia di fusione non erano state messe in evidenza transizioni allo stato solido.

Per quanto si riferisce ai risultati del presente lavoro é da dire quanto segue. La temperatura di fusione é risultata ben coincidente con quella precedente (¹⁹). I dati sperimentali sono raccolti in tabella 5.

Sono state poi rilevate (tabelle 6, 7, 8) tre transizioni allo stato solido: sstr A, sstr B, sstr C, : é però da rilevare che in tutti e tre i casi le transizioni si manifestano nei termogrammi come picchi molto bassi ed allargati (per cui sono piuttosto incerte sia la determinazione delle T_{tr} sia quella delle aree dei picchi e conseguentemente dei relativi ΔH_{tr}) e solo in regime di riscaldamento. Nel successivo raffreddamento non si registrano le transizioni inverse, il

che denota una pronunciata isteresi ; solo dopo riposo molto prolungato é stato possibile in qualche caso rivedere, nel corso di un nuovo riscaldamento, i picchi delle transizioni , talvolta in posizione più o meno variata rispetto al primo rilevamento. Di conseguenza le T_{tr} riportate nelle tabelle 6, 7, 8, sono affette da una notevole incertezza (dell'ordine di 10-15°K per le sstr A e sstr C, e di 3°K per le sstr B). Incertezze parimenti assai rilevanti affiggono le ΔH_{tr} . In conclusione , sembra ad ogni modo certo che le sstr di questo sale sono in numero di tre (almeno nel campo dalla temperatura ambiente alla temperatura di fusione) e che i corrispondenti effetti energetici sono molto piccoli, cioè dell'ordine di poche decine di cal/mole.

Nella regione a bassa temperatura (a partire da 110°K) non sono state rilevate transizioni, ma ciò non costituisce una prova certa della inesistenza di transizioni in questa regione, stante la constatata isteresi a transizioni di stato solido in regime di raffreddamento.

5.5 Acetato di potassio . Anche in questo caso i dati bibliografici precedenti sull'esistenza di una o più sstr sono abbastanza discordanti: due transizioni sono state riportate da Sokolov (3) a 331 e 428°K, mentre

Blagoev (^{23,24}) riporta una transizione tra 565 e 570°K, cioè molto prossima al punto di fusione. Più di recente Ubbelohde (⁵) ha riportato tre transizioni (353, 433, 503°K) di cui le prime due probabilmente corrispondono a quelle rilevate da Sokolov.

I dati sperimentali sono raccolti nella tabella 9, per quanto riguarda la fusione, e nella tabella 10 per quanto riguarda una transizione che è stata indicata come sstr B per le ragioni più avanti indicate. La temperatura di fusione è in buon accordo con quella determinata in un precedente lavoro del gruppo (²⁸). La sstr B è stata individuata con sicurezza, benché la corrispondente entalpia, analogamente a quanto osservato per l'acetato di sodio, sia assai piccola, cioè dell'ordine di 100 cal/mole, e sia affetta da una incertezza del 10% circa. Nessuna altra transizione era stato possibile rilevare in un primo tempo nei campi di temperatura superiori ed inferiori a T_B . Successivamente, operando con campioni più grandi e sensibilità più elevate, si è avuto indizio di una probabile transizione attorno a 475°K, che ha potuto essere confermata qualitativamente a mezzo di una apparecchiatura per DTA di costruzione Mettler, per breve tempo disponibile presso l'Istituto di Chimica Farmaceutica. Non

è stato però possibile valutare l'entalpia di questa transizione che deve ritenersi comunque molto piccola.

5.6 Dati riassuntivi . Un quadro sintetico dei dati termici (temperature, entalpie ed entropie di transizione) relativi agli interi gruppi dei formiati e degli acetati alcalini è fornito rispettivamente dalla tabella 11 e dalla figura 4 e dalla tabella 12 e figura 5. Laddove esistevano valori delle temperature di fusione determinati sia in questo lavoro, sia in precedenti lavori del gruppo, si è preferito inserire nelle tabelle questi ultimi, considerati leggermente più precisi in senso assoluto, essendo stati determinati per via criometrica. Si è ritenuto invece opportuno inserire entrambi i valori delle entalpie di fusione per un utile confronto fra il dato criometrico (indiretto) e quello diretto calorimetrico: tale confronto, come si può rilevare dalle tabelle, è in ogni caso soddisfacente.

Nella figura 4, nella sezione inferiore sono state riportate le temperature di transizione in funzione di un parametro caratteristico dei sali considerati, cioè del raggio ionico del catione ($r_{Li^+} = 0,60$; $r_{Na^+} = 0,95$; $r_{K^+} = 1,33$; $r_{Rb^+} = 1,48$; $r_{Cs^+} = 1,69 \text{ \AA}$).

I cerchietti si riferiscono alle transizioni solido - liquido, i triangoli a quelle solido - solido. Nella sezione superiore sono invece riportate le entropie di transizione: i cerchietti bianchi si riferiscono alle entropie di fusione, e quelli neri alle somme delle entropie di fusione e di quelle di transizione solido - solido. Si può rilevare che le somme di tutte le entropie di transizione presentano un andamento quasi piagnante, con un massimo poco pronunciato in corrispondenza del formiato di sodio.

Nella sezione inferiore della figura 5 sono state analogamente riportate le temperature di fusione (cerchietti bianchi) ed i nostri dati sperimentali (triangoli) delle temperature di transizione solido - solido, assieme ad alcuni dati della bibliografia (come specificamente indicato nella didascalia della figura): sembra evidente che, mentre per gli acetati di litio e di cesio non sono state individuate transizioni solido - solido e per quello di rubidio ne é stata individuata una sola, per gli acetati di sodio e di potassio esistono almeno tre regioni di temperatura (indicate in figura come I, II, III,) in ciascuna delle quali si verifica una transizione solido - solido. Nella parte superiore della medesima figura 5 sono riportate le

entropie di fusione (cerchietti bianchi) e la somma di tutte le entropie di transizione (cerchietti neri), che per altro differiscono di poco dalle precedenti, essendo assai piccoli i corrispondenti effetti termici. Anche in questo caso si registra un massimo per il sale sodico.

Un esame comparativo dell'andamento di tali somme di entropie di transizione verrà fatto in una successiva tesi di laurea quando saranno disponibili i dati relativi ad altre famiglie di alcanati alcalini (propionati, n-butirati).

5.8 Calori molecolari del formiato, e dell'acetato di sodio

Nell'ambito delle ricerche in corso sulle proprietà termodinamiche degli alcanati alcalini si è giudicata interessante la determinazione dei calori molecolari relativi ad un gruppo di alcanati a catione comune, nella fattispecie gli alcanati di sodio. In una precedente tesi sono state riportate le misure relative al propionato di sodio, mentre nel presente lavoro sono stati determinati i calori molecolari del formiato e dell'acetato, nel campo di temperatura accessibile con l'apparecchiatura a disposizione, cioè al di sopra di 340°K .

Riguardo alla tecnica sperimentale è sufficiente ricordare qui che sono stati utilizzati campioni del peso di 5-10 mg e due dischetti di zaffiro sintetico (rispett

tivamente di circa 9 e di circa 29 mg) come riferimenti esterni. Si ricorda inoltre che non è agevole effettuare le misure negli intervalli di temperatura in cui si verificano transizioni di fase tra loro ravvicinate. Pertanto, nel formiato di sodio ($T_A = 502^\circ\text{K}$; $T_F = 530,7^\circ\text{K}$) è stato coperto il campo di temperatura da 340 a 500°K per quanto si riferisce al solido, e da circa 540 a 565°K per il liquido; nel caso dell' acetato ($T_C = 414^\circ\text{K}$; $T_B = 465^\circ\text{K}$; $T_A = 527^\circ\text{K}$; $T_F = 601,3^\circ\text{K}$) sono stati coperti i campi da 340 a 400°K e da 570 a 590°K per quanto si riferisce alle fasi solide, nonché fra circa 610 e 640°K per il liquido.

I dati sperimentali sono riassunti nelle tabelle 13 e 14.

I dati relativi al formiato di sodio sono mostrati graficamente nella figura 6: in precedenza accurate misure di C_p erano state eseguite da Westrum ⁽³³⁾ e coll. mediante calorimetria adiabatica a partire da bassissima temperatura e fino a 345°K . I valori di questo autore a temperatura più elevata sono pure riportati nel grafico: si può osservare che un' unica curva interpola in maniera soddisfacente i dati di Westrum ed i nostri, il che può essere assunto a prova della attendibilità delle misure di calore molecolare effettuate mediante

la calorimetria differenziale a scansione. Val la pena anche di ricordare che i dati di Westrum mostrano inequivocabilmente che il formiato di sodio non presenta transizioni di stato solido fra la temperatura ambiente e temperature prossime allo zero assoluto.

Nella Fig. 7 sono infine mostrati i dati di calore molecolare dell' acetato di sodio ottenuti in questo lavoro. Per opportunità di confronto nello stesso grafico è riportato, limitamente alla regione $340 - 400^\circ\text{K}$, lo andamento dei Cp del formiato e del propionato di sodio (quest' ultimo desunto dai dati sperimentali di una altra tesi di laurea). Le tre curve mostrano un andamento caratteristico, in quanto a parità di temperatura, i calori molecolari crescono passando dal formiato all' acetato e al propionato, con pendenze che vanno pure crescendo nello stesso ordine.

Nella medesima figura 7 sono riportati anche alcuni dati relativi all' acetato di sodio a temperature inferiori a 300°K , dovuti a Strelkov ⁽³²⁾: ricordando che la curva relativa al formiato prosegue verso le basse temperature in maniera continua attraverso i dati di Westrum, che il formiato di sodio non presenta transizioni solide a temperature inferiori a 300°K e che la curva dell' acetato deve pertanto essere più elevata di quella del formiato, appare lecita la conclusione che i dati di Strelkov sono difficilmente interpretabili.

Riferimenti bibliografici

- 1 - N.M.TSINDRIK, Z.Obshch.Khim. 28, 830 (1958)
- 2 - A.R.UBBELOHDE, Chem.Ind. (London) 1968, 313
- 3 - N.M.SOKOLOV, Tezisy Dokl.X Nauch.Konf. S.M.I. (1956).
- 4 - G.M.SCHWAB, S.PAPAROS, I.TSIPOURIS, Z.Naturforsch. 6a, 387 (1951)
- 5 - F.J.HAZLEWOOD, E.RHODES, A.R.UBBELOHDE, Trans.Faraday Soc. 62, 3101 (1966)
- 6 - D.LEONESI, G.PIANTONI, G.BERCHIESI, P.FRANZOSINI, Ric.Sci. 38, 702 (1968)
- 7 - M.BRAGHETTI, G.BERCHIESI, P.FRANZOSINI, Ric.Sci. 39, 576 (1969)
- 8 - E.BAUM, D.DEMUS, H.SACKMANN, Wiss.Z.Univ.Halle, XIX '70 M, H;5, S.37.
- 9 - N.V.SIDGWICK, J.A.H.R.GENTLE, J.Chem.Soc. 121, 1837 (1922)
- 10 - M.BRAGHETTI, G.BERCHIESI, Ann.Meeting Chim.Inorg. 1969, 101
- 11 - A.W.DAVIDSON, W.H.McALLISTER, J.Am.Chem.Soc. 52 507, (1930)
- 12 - G.G.DIOGENOV, Russ.J.Inorg.Chem. 1 (4), 199 (1956)
- 13 - N.M.SOKOLOV, N.M.TSINDRIK, O.I.DMITREVSKAYA, J.Gen.Chem. USSR 31, 971 (1961)
- 14 - G.G.DIOGENOV, I.F.SARAPULOVA, Russ.J.Inorg.Chem. 2 (2) 265 (1964)

- 15 - R.F.BARTHOLOMEW, J.Phys.Chem. 74, 2507 (1970)
- 16 - Z.HALMOS, T.MEISEL, K.SEYBOLD, L.ERDEY, Talanta 17, 1191 (1970)
- 17 - A.K.NESTEROVA, A.G.BERGMAN, J.Gen.Chem. USSR 30 339 (1960)
- 18 - G.G.DIOGENOV, I.F.SARAPULOVA, Russ.J.Inorg.Chem. 2 (5) 704 (1964)
- 19 - G.PIANTONI, D.LEONESI, M.BRAGHETTI, P.FRANZOSINI, Ric.Sci. 38, 127 (1968)
- 20 - H.J.MICHELS, A.R.UBBELOHDE, J.C.S.Perkin II 1972 1879.
- 21 - S.S.POTEMIN, A.A.TARASOV, O.B.PANIN, Vest.Leningr. Univ., 4 , 86 (1973)
- 22 - A.G.BERGMAN, K.A.EVDOKIMOVA, Izv.Sektora Fiz.Chim. Analiza, Inst.Obshch.Neorg.Khim.Akad.Nauk SSSR 27 296 (1956)
- 23 - G.G.DIOGENOV, A.M.ERLYKOV, Nauchn.Dokl.Vyssej Skoly, Khim. i Khim.Technol. 2 , 413 (1958)
- 24 - G.G.DIOGENOV, N.N.NURMINSKIJ, V.G.GIMEL'STEIN, Russ.J.Inorg.Chem. 2 (7), 237 (1957)
- 25 - N.M.SOKOLOV, E.I.POCHTAKOVA, Zh.Obshch.Khim. 28, 1937 (1958)
- 26 - M.S.GOLUBEVA, A.G.BERGMAN, E.A.GRIGOR'EVA, Uch.Zap. Rostovsk.na Donu Gos. Univ. 41 (9) 145 (1958)
- 27 - N.M.SOKOLOV, M.A.MINICH, Russ.J.Inorg.Chem. 6 (11) 1293 (1961)

- 28 - M.BRAGHETTI, D.LEONESI, P.FRANZOSINI, Ric.Sci.
38, 116 (1968)
- 29 - V.L.PAVLOV, V.V.GOLUBKOVA, Vestn.Kievsk.Politechn.
Inst.Ser.Kim.Mashinostr.Technol. 1969 (6), 76
- 30 - A.COLLI, Sulle proprietà di alcuni sali ad anione
organico . II , Tesi, Univ.di Pavia (1974)
- 31 - E.GROHSCHUFF, Ber. , 36, 1783 (1903)
- 32 - I.I.STRELKOV, Ukr.Khim.Zh. 21, 551 (1955); C.A.
1956, 6897
- 33 - E.F.WESTRUM, SS. CHANG; N.E.LEVITIN, J.Phys.Chem.
64, 1553 (1960)

Didascalie delle figure

Fig. 1 - Parte superiore: termogramma di un campione di formiato di litio fuso e bruscamente raffreddato.

- Parte inferiore: conduttanza di un campione trattato in maniera analoga.

Fig. 2 - Diagrammi di Arrhenius per la conduttanza del formiato di litio nella regione della sstr A.

- Rette inferiori (scala delle ordinate a sinistra): primo campione.

- Rette superiori (scala delle ordinate a destra): secondo campione.

Fig. 3 - Diagramma di Arrhenius per la conduttanza del formiato di litio nella regione della sstr A: terzo campione.

Fig. 4 - Temperature ed entropie di transizione nei formiati alcalini.

Parte inferiore:

○ temperatura di fusione

△ temperatura di transizione solido-solido

Parte superiore:

○ entropie di fusione

● somme delle entropie di fusione e transi

zione solido - solido

Fig. 5 - Temperature ed entropie di transizione degli acetati alcalini.

Parte inferiore:

- temperatura di fusione
- △ temperatura di transizione solido-soli
do (questo lavoro)
- temperatura di transizione solido-soli
do (Bergman)
- × temperatura di transizione solido-soli
do (Sokolov)
- * temperatura di transizione solido-soli
do (Ubbelohde)

Parte superiore:

- entropie di fusione
- somma delle entropie di fusione e trans
sizione solido-solido

Fig. 6 - Calori molecolari del formiato di sodio

Fig. 7 - Calori molecolari dell' acetato di sodio

Tabella 1 - Formiato di litio (PM 51,958)

tr	campione	peso (g)	prova	T _{tr} (°K)	ΔH _{tr} (cal/mole)
solido- liquido	190	0,003122	I	548,8	3889,6
			II	549,6	3921,0
	191	0,004122	I	546,2	--
	192	0,004696	I	545,4	--
			II	546,0	3814,7
			III	546,3	3837,1
	193	0,003087	I	545,8	3931,5
	209	0,015251	I	546,0	3879,2
			II	547,1	3877,4
	211	0,014759	I	546,0	3883,3
	212	0,013671	I	546,3	3903,4
			II	545,7	3801,0
	223	0,004730	I	544,5	3811,0

$$T_{tr} = 546,4 \pm 1,0 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$\overline{\Delta H_{tr}} = 3868.1 + 37,9 \text{ cal/mole (si assume : } 3,8_7 \pm 0,0_4 \text{ kcal/mole)}$$

$$\overline{\Delta S_{tr}} = 7,0_8 \text{ cal/grado.mole}$$

Tabella 2 - Formiato di Litio (PM 51,958)

tr	campione	peso (g)	prova	T _{tr} (°K)	ΔH _{tr} (cal/mole)
solido - solido A	192	0,004796	I	496,8	435,5
	193	0,003087	I	498,9	434,3
			II		430,4
	209	0,015251	I		424,6
	210	0,019157	I		435,4
	211	0,014759	I		417,2
	212	0,013671	I		422,9
	223	0,004730	I	495,2	441,2
	227	0,003983	I	495,1	444,7

$$\bar{T}_{tr} = 496,5 \pm 1,4 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$\bar{\Delta H}_{tr} = 431,8 \pm 7,1 \text{ cal/mole (si assume : } 0,4_3 \pm 0,0_1 \text{ kcal/mole)}$$

$$\bar{\Delta S}_{tr} = 0,8_7 \text{ cal/grado.mole}$$

Tabella 3 - Formiato di rubidio (PM 130,488)

tr	campione	peso (g)	prova	T _{tr} (°K)	ΔH _{tr} (cal/mole)
solido - solido A	289	0,024466	I	367,8	60,9
			II	367,7	69,1
	290	0,017681	I	367,8	----
			II	367,0	55,6
	291	0,12740	I	369,5	54,5
			II	368,8	----

$$\bar{T}_{tr} = 368,1 \pm 0,7 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$\bar{\Delta H}_{tr} = 60,0 \pm 4,9 \text{ cal/mole (si assume : } 0,06 \pm 0,00_5 \text{ kcal/mole)}$$

$$\bar{\Delta S}_{tr} = 0,1_6 \text{ cal/grade.mole}$$

Tabella 4 - Acetato di litio (PM 65.984)

tr	campione	peso (g)	prova	T _{tr} (°K)	ΔH _{tr} (cal/mole)
solido - liquido	204	0,002888	I	558,7	2906,4
	205	0,003535	I	556,1	2846,6
	239	-	I	562,2	-
	240	0,001835	I	559,4	2862,0
	247	0,001258	I	555,5	2780,7
	255	0,002886	I	554,8	2794,3
	256	0,005264	I	555,3	2769,8
	257	0,003598	I	556,0	2763,3
	258	0,002219	I	554,6	2727,7
	297	0,009175	I	559,5	3081,2

$$\bar{T}_{tr} = 557,2 \pm 2,2$$

$$\bar{\Delta H}_{tr} = 2836,9 \pm 77,5 \text{ cal/mole (si assume : } 2,84 \pm 0,08 \text{ kcal/mole)}$$

$$\bar{\Delta S}_{tr} = 5,09 \text{ cal/grado.mole}$$

Tabella 5 - Acetato di sodio (PM 82.03)

tr	campione	peso (g)	prova	T _{tr} (°K)	ΔH _{tr} (cal/mole)
solido - liquido	118	0,007088	I	601,6	4292,3
	127	0,008729	I	601,7	4323,3
	128	0,010690	I	601,8	4323,6
	129	0,005444	I	602,0	4306,8
	130	0,011696	I	601,7	4274,8
	138	-	I	604,0	-
	139	0,005311	I	601,9	4278,4
	140	0,05024	I	601,7	4197,9
	293	-	I	602,2	-
		-	II	601,8	-
		0,004067	III	601,2	4348,5
	294	-	I	604,0	-
	295	0,005632	I	603,0	4296,0

$$\bar{T}_{tr} = 602,2 \pm 0,7 \text{ } ^\circ\text{K} \text{ (criometrico: } 601,3)$$

$$\bar{\Delta H}_{tr} = 4293,5 \pm 31,5 \text{ cal/mole (si assume: } 4,29 \pm 0,03 \text{ kcal/mole)}$$

$$\bar{\Delta S}_{tr} = 7,1_3 \text{ cal/grado.mole}$$

Tabella 6 - Acetato di sodio (PM 82.03)

tr	campione	peso (g)	prova	T _{tr} (°K)	ΔH_{tr} (cal/mole)
solido - solido A	118	0,007888	II	503 •	37,5
			III	518 •	30,5
	127	0,008729	I	523,7	29,8
			II	508 •	-
	128	0,010690	I	531,6	152,8
	130	0,011694	I	520,2	6,8
	131	0,009426	I	517,9	3,9
	292	0,008969	I	551,0	18,7
	293	0,004067	I	551,0	29,3
	294	0,009080	I	548,6	35,5

$$\bar{T}_{tr} = 527 \pm 15$$

$$\bar{\Delta H}_{tr} = 38,3 \pm 22,9 \text{ cal/mole (si assume: } 0,04 \pm 0,02 \text{ kcal/mole)}$$

$$\bar{\Delta S}_{tr} = 0,08 \text{ cal/grado.mole}$$

• Campioni previamente fusi

Tabella 7 - Acetato di sodio (PM 82.03)

tr	campione	peso (g)	prova	T _{tr} (°K)	ΔH _{tr} (cal/mole)
solido - solido B	118	0,007088	II	462 ★	96,5
			III	462 ★	114,9
	127	0,008729	I	468,7	117,5
			II	463 ★	97,9
	128	0,010690	I	463	42,1
	130	0,011694	I	465,2	149,3
	131	0,009426	I	471,6	-
	292	0,008969	I	463,0	134,2
	293	0,004067	I	463,9	116,1
	294	0,009080	I	464,8	40,4

$$\bar{T}_{tr} = 465 \pm 3$$

$$\bar{\Delta H}_{tr} = 101,0 \pm 28,2 \text{ cal/mole (si assume : } 0,10 \pm 0,03 \text{ kcal/mole)}$$

$$\bar{\Delta S}_{tr} = 0,2_2 \text{ cal/grado .mole}$$

★ Campioni previamente fusi

Tabella 8 - Acetato di sodio (PM 82.03)

tr	campione	peso (g)	prova	T _{tr} (°K)	ΔH_{tr} (cal/mole)
solido - solido C	118	0,007088	II	406,9 *	80,7
			III	409 *	91,9
	127	0,008729	I	432,0	-
			II	409,0 *	26,7
	128	0,010690	I	429	13,5
	130	0,011694	I	428,3	45,8
	131	0,009426	I	413,4	24,8
	292	0,008969	I	402,0	134,1
	293	0,004067	I	402,6	118,3
	294	0,009080	I	402,8	63,8

$$\bar{T}_{tr} = 414 \pm 10$$

$$\overline{\Delta H}_{tr} = 66,6 \pm 35,2 \text{ cal/mole (si assume: } 0,07 \pm 0,04 \text{ Kcal/mole)}$$

$$\overline{\Delta S}_{tr} = 0,16 \text{ cal/grado.mole}$$

*Campioni previamente fusi

Tabella 9 - Acetato di potassio (PM 98,144)

tr	campione	peso (g)	prova	T _{tr} (°K)	ΔH _{tr} (cal/mole)
solido - liquido	276	0,004802	I	575,4	-
			II	575,4	3635,8
	277	0,003392	I	575,5	3624,3
			II	576,2	3622,3
	282	0,002910	I	575,4	-
	284	0,006910	I	577,4	3658,0
			II	576,7	-

$$\bar{T}_{tr} = 576,0 \pm 0,65 \text{ } ^\circ\text{K (criometrico: 578,7)}$$

$$\bar{\Delta H}_{tr} = 3635,1 \pm 11,8 \text{ cal/mole (si assume: } 3,64 \pm 0,02 \text{ kcal/mole)}$$

$$\bar{\Delta S}_{tr} = 6,32 \text{ cal/grado,mole}$$

Tabella 10 - Acetato di potassio (PM 98.144)

tr	campione	peso (g)	prova	T _{tr} (°K)	ΔH _{tr} (cal/mole)
solido -	276	0,004802	I	422,0	115,8
solido B	277	0,003392	I	422,2	118,5
			II	422,2	111,1
	282	0,002910	I	422,0	93,1
			II	422,2	108,8
			III	422,2	99,9
	284	0,006910	I	422,4	-
			II	422,3	90,5
			III	422,3	84,5
			IV	406,2 "	117,4
			V	406,8 "	102,9

$$\bar{T}_{tr} = 422,2 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$\bar{\Delta H}_{tr} = 104,3 \pm 10,1 \text{ cal/mole (si assume: } 0,1_0 \pm 0,0_1 \text{ kcal/mole)}$$

$$\bar{\Delta S}_{tr} = 0,2_5 \text{ cal/grado.mole}$$

" Campioni previamente fusi; temperature non considerate nel calcolo di \bar{T}_{tr}

Tabella 11 Formiati alcalini : dati riassuntivi

sostanza	tr	T ^{tr}	ΔH^{tr}	ΔS^{tr}	metodo	rif
HCOOLi	F	546,4	3,87	7,08	DSC-2	questo lavoro
	sstr A	496	0,43	0,87	DSC-2	" "
HCOONa	F	530,7	4,05	-	criom.	a
			4,10	7,72	DSC-1B	b
	sstr A	502	0,28	0,56	DSC-1B	b
HCOOK	F	441,9	2,84	-	criom.	a
			2,81	6,36	DSC-1B	b
	sstr A	418,2	0,19	0,45	DSC-1B	b
HCOORb	F	443	2,84	6,41	DSC-1B	c
	sstr A	368,1	0,06	0,16	DSC-2	questo lavoro
HCOOCs	F	539	1,62	3,01	DSC-1B	c
	sstr A	312	1,08	3,46	DSC-1B	c

a - D. Leonesi, G. Piantoni, G. Berchiesi, P. Franzosini, Ric. Sci. 38 702 (1968)

b - M. Braghetti, G. Berchiesi, P. Franzosini, Ric. Sci. 39, 576 (1969)

c - M. Braghetti, G. Berchiesi, Ann. Meeting Chim. Inorg. 1969, 101

Tabella 12 Acetati alcalini: dati riassuntivi

sostanza	tr	T ^{tr}	ΔH^{tr}	ΔS^{tr}	metodo	rif.
CH ₃ COOLi	F	557,2	2,8 ₄	5,0 ₉	DSC-2	questo lavoro
CH ₃ COONa	F	601,3	4,4	-	criom.	a
			4,2 ₉	7,1 ₃	DSC-2	questo lavoro
	sstr A	527±15	0,0 ₄	0,0 ₈	DSC-2	" "
	sstr B	465±3	0,1 ₀	0,2 ₂	DSC-2	" "
	sstr C	414±10	0,0 ₇	0,1 ₆	DSC-2	" "
CH ₃ COOK	F	578,7	3,6 ₃	-	criom.	b
			3,6 ₄	6,3 ₂	DSC-2	questo lavoro
	sstr A	475	-	-	DSC-2	" "
	sstr B	422,2	0,1 ₀	0,2 ₅	DSC-2	" "
CH ₃ COORb	F	514	2,6 ₄	5,1 ₄	DSC-1B	c
	sstr A	498	0,5 ₂	1,0 ₄	DSC-1B	"
CH ₃ COOCs	F	463	2,8 ₈	6,2 ₂	DSC-1B	c

a - G. Piantoni, D. Leonesi, M. Braghetti, P. Franzosini, Ric. Sci. 38, 127 (1968)

b - M. Braghetti, D. Leonesi, P. Franzosini, Ric. Sci. 38, 116 (1968)

c - M. Braghetti, G. Berchiesi, Ann. Meeting Chim. Inorg., 1969
101

Tabella 13 - Capacità termiche molecolari del formiato di sodio
(C_p , cal/°K.mole)

T(°K)	n° di campioni	C_p	T(°K)	n° di campioni	C_p
340	2	21,1 ± 0,3	440	4	22,9 ± 0,4
350	3	21,2 ± 0,2	450	4	23,2 ± 0,4
360	3	21,5 ± 0,1	460	4	23,4 ± 0,4
370	5	21,7 ± 0,1	470	2	23,2 ± 0,5
380	5	21,9 ± 0,3	480	2	23,5 ± 0,3
390	5	22,0 ± 0,3	490	2	23,9 ± 0,1
400	5	22,3 ± 0,3	500	2	24,1 ± 0,2
410	5	22,5 ± 0,3			
420	5	22,8 ± 0,4	550	3	34,0 ± 0,1
430	4	22,7 ± 0,3	560	3	33,9 ± 0,1

Tabella 14 - Calori molecolari
dell'acetato di sodio

T (°K)	n° di campioni	Cp
340	4	26,7 ± 0,7
350	4	27,0 ± 0,7
360	4	27,8 ± 0,6
370	4	28,2 ± 0,5
380	5	28,7 ± 0,4
390	6	29,1 ± 0,5
400	6	29,5 ± 0,5
570	3	37,2 ± 0,9
580	3	37,7 ± 0,1
590	3	38,8 ± 1,1
620	3	43,6 ± 1,0
630	3	43,5 ± 1,1

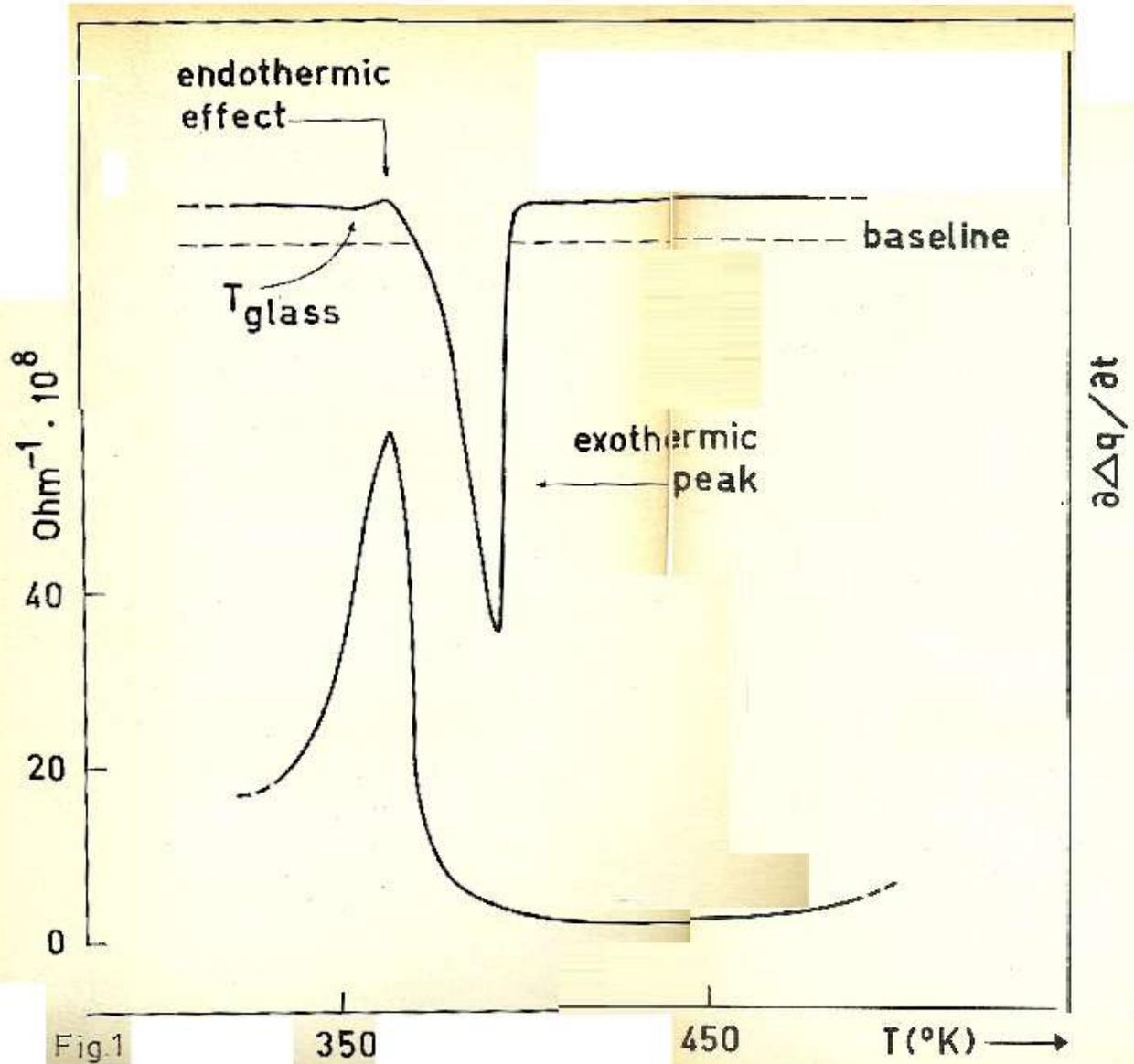
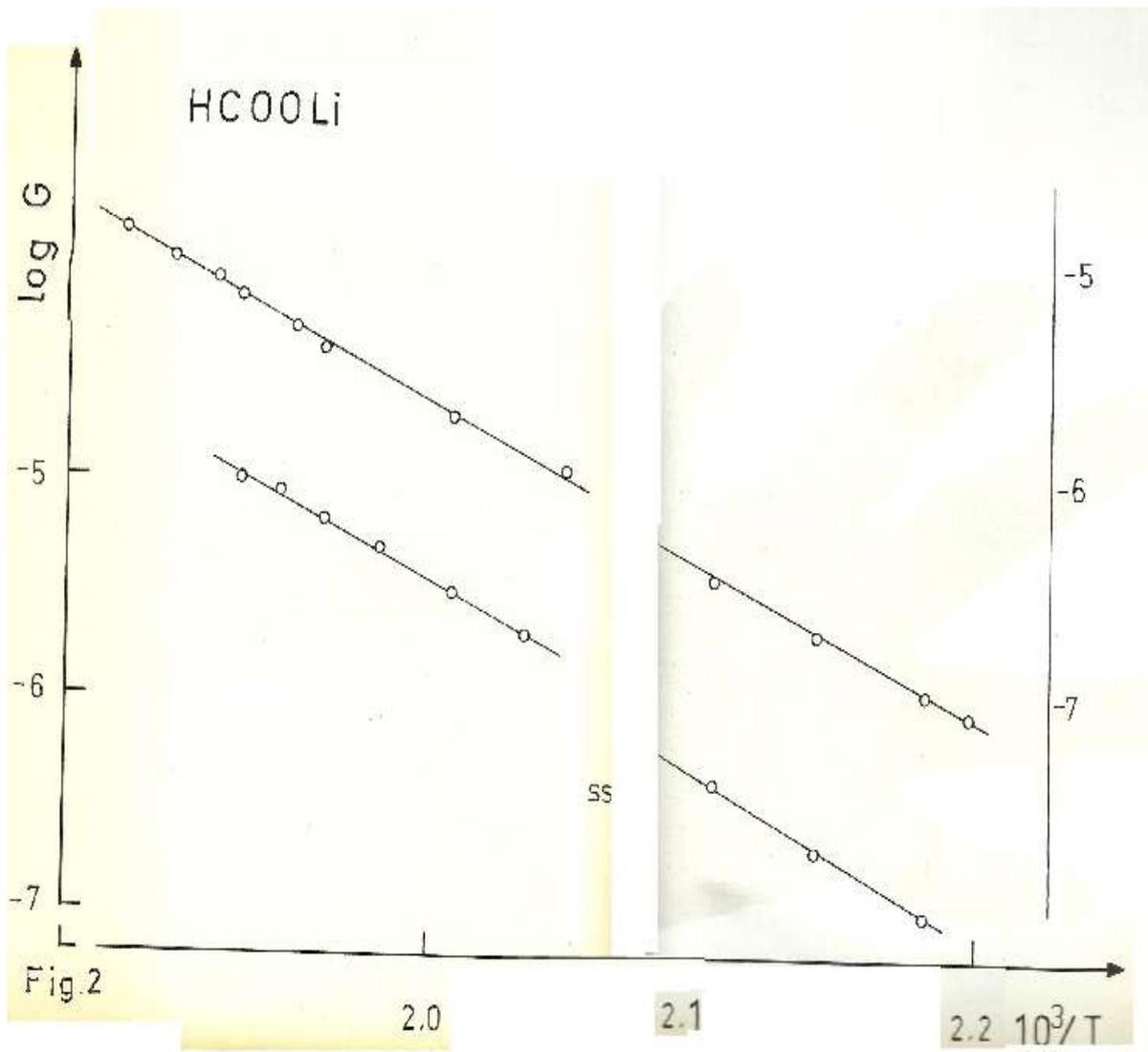
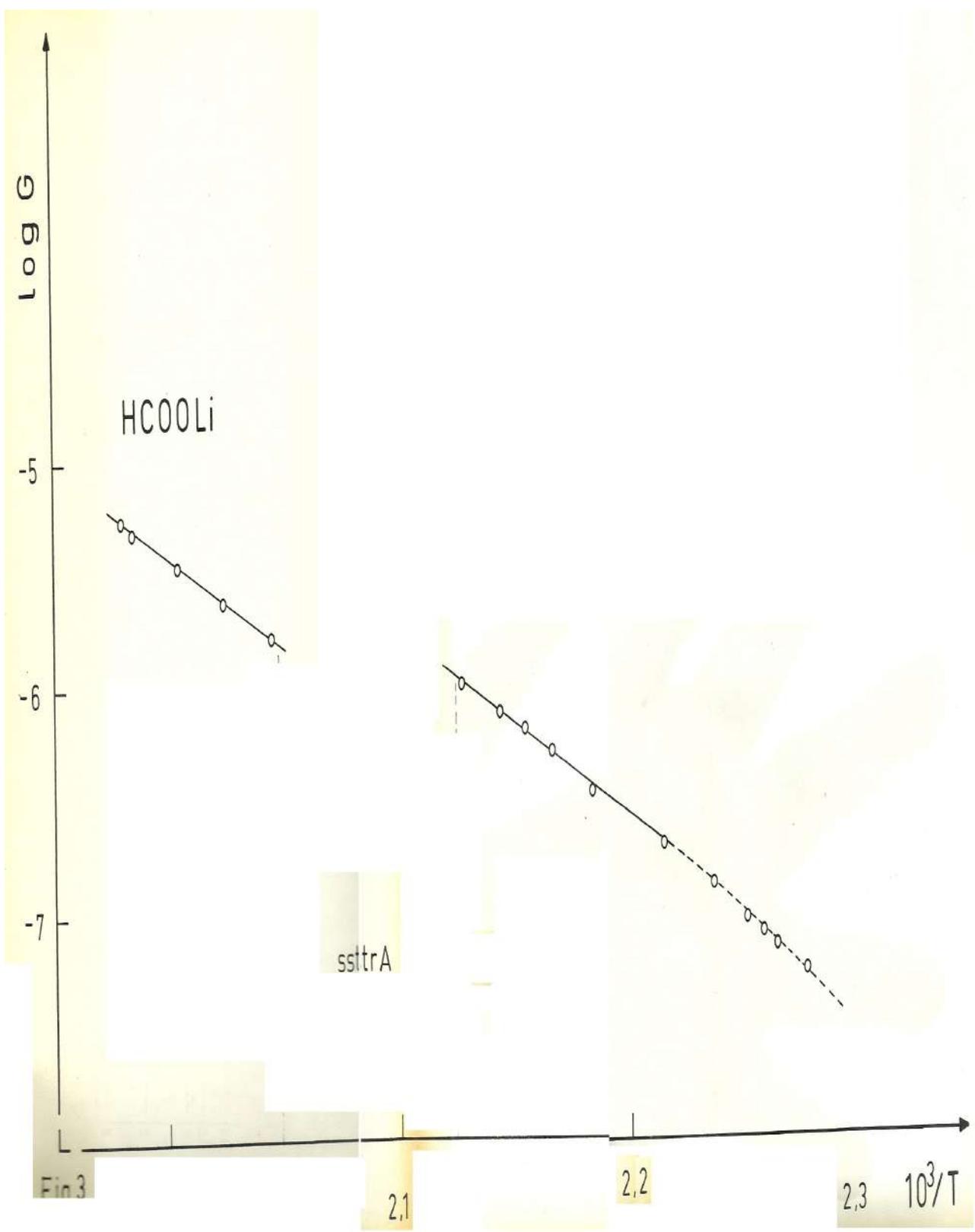


Fig.1





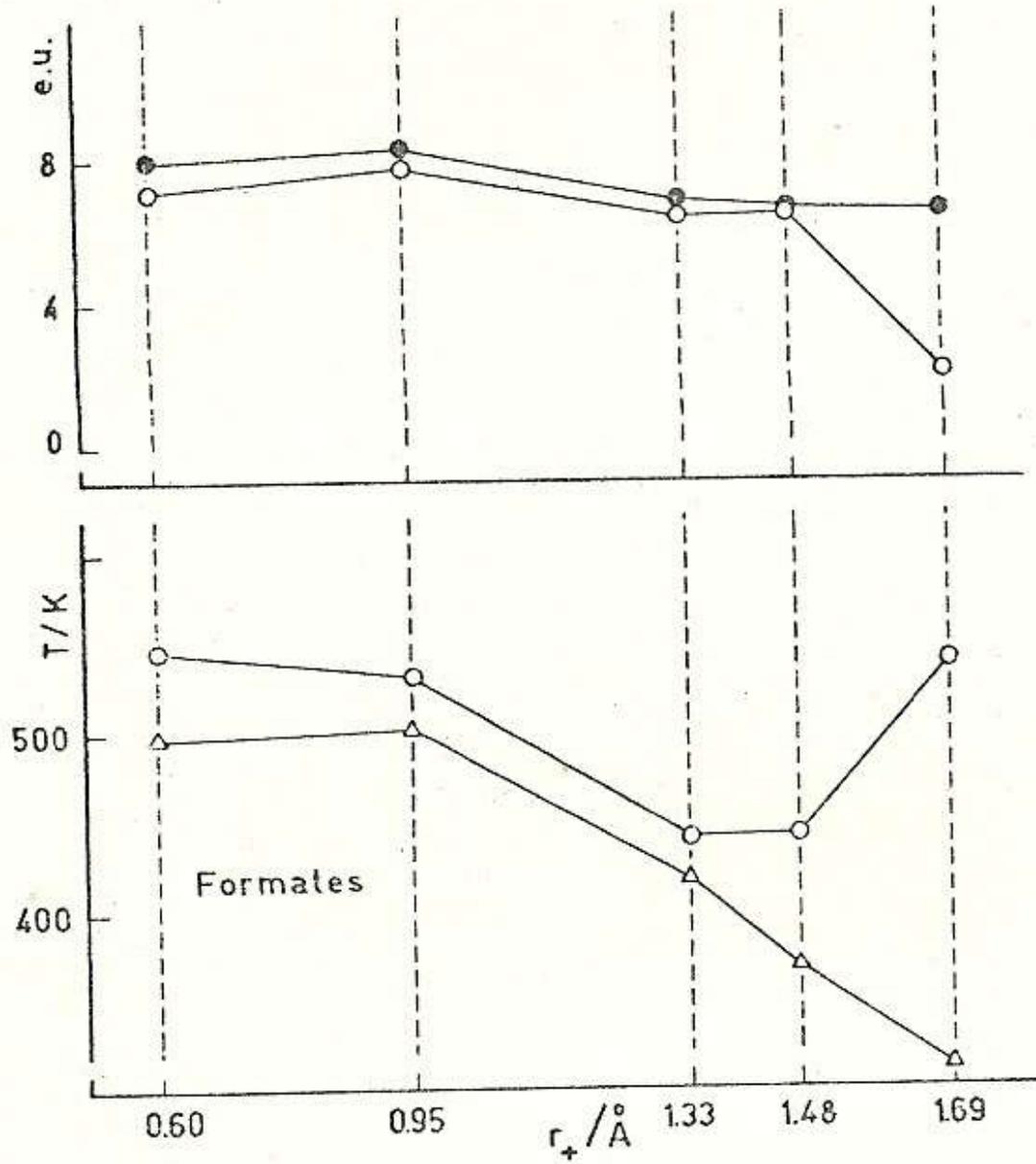


Fig. 4

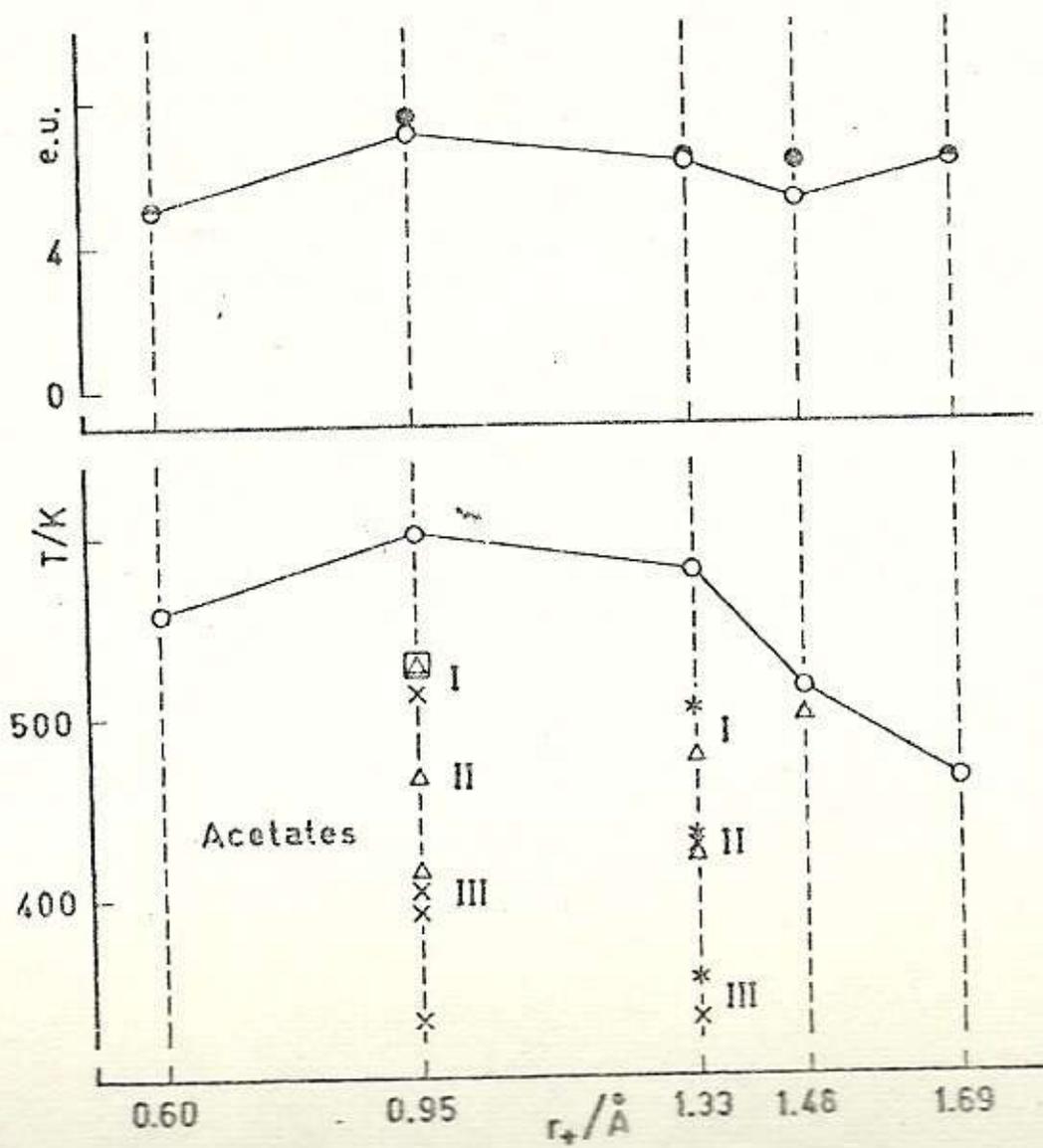


Fig. 5

