
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

FRANCESCO GAMBARO, GIUSEPPE MOLINARI, ACHILLE
PONTOGLIO

**Studi sulle caratteristiche chimico-fisiche degli olii
dielettrici ininflammabili. 1) Prove di analisi termica
effettuate su pentaclorodifenile commerciale,
triclorobenzolo commerciale e loro miscele**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 46 (1969), n.4, p. 441-444.*
Accademia Nazionale dei Lincei

[<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1969_8_46_4_441_0>](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1969_8_46_4_441_0)

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di
ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le
copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica applicata all'elettrotecnica. — *Studi sulle caratteristiche chimico-fisiche degli olii dielettrici ininflammabili.* 1) *Prove di analisi termica effettuate su pentaclorodifenile commerciale, triclorobenzolo commerciale e loro miscele* (*). Nota preliminare di FRANCESCO GAMBARO, GIUSEPPE MOLINARI e ACHILLE PONTOGLIO, presentata (**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — Thermal analysis of commercial trichlor benzene and pentachlor diphenile mixtures (used as nonflammable insulating liquids) allowed to modify the known diagram reported by F. M. Clark and to individuate in the molecular ratio 2 : 1 the mixture that presents the lowest complete solidification temperature.

Le miscele di idrocarburi clorurati, derivati del benzolo e del difenile, hanno assunto notevole interesse in campo elettrotecnico per il loro impiego come dielettrici di sicurezza nei trasformatori. Queste miscele infatti presentano rispetto ai liquidi tradizionali, a base di olii minerali, il vantaggio della ininflammabilità, della stabilità termica, chimica ed elettrica e di poter essere usate a temperature anche inferiori a -30°C .

Questi liquidi isolanti sono costituiti da miscele dei vari isomeri del pentaclorodifenile, del triclorobenzolo e del tetraclorobenzolo.

In letteratura sull'equilibrio liquido-solido delle miscele pentaclorodifenile-triclorobenzolo è reperibile il diagramma riportato nel testo di F. M. Clark [1].

La didascalia di questo diagramma desta qualche incertezza; infatti da essa si è portati a ritenere che l'Autore abbia considerato come temperatura di inizio di solidificazione di dette miscele il loro punto di scorrimento.

Nella presente nota preliminare sono riportati i risultati ottenuti dalle prove di analisi termica condotte sul pentaclorodifenile, sul triclorobenzolo (entrambi di tipo commerciale) e su sette loro miscele contenenti rispettivamente il 15, 30, 40, 50, 60, 70, 85 % in peso di triclorobenzolo.

In queste prove si è esplorato il campo di temperatura compreso tra $+15$ e -70°C usando come mezzo refrigerante una miscela alcool etilico-anidride carbonica solida.

Il pentaclorodifenile, molto viscoso alla temperatura ambiente, è perfettamente solidificato ad una temperatura compresa tra $+3$ e $+5^{\circ}\text{C}$ e si presenta, allo stato solido, come una massa incolore e trasparente. La solidifi-

(*) Istituto Policattedra di Scienze Chimiche per l'Ingegneria dell'Università di Genova (Centro Studi di Chimica Applicata del CNR), diretto dal Prof. G. B. Bonino.

Laboratorio di Ricerche Scientifiche di Brescia della Società «Caffaro».

(**) Nella seduta del 19 aprile 1969.

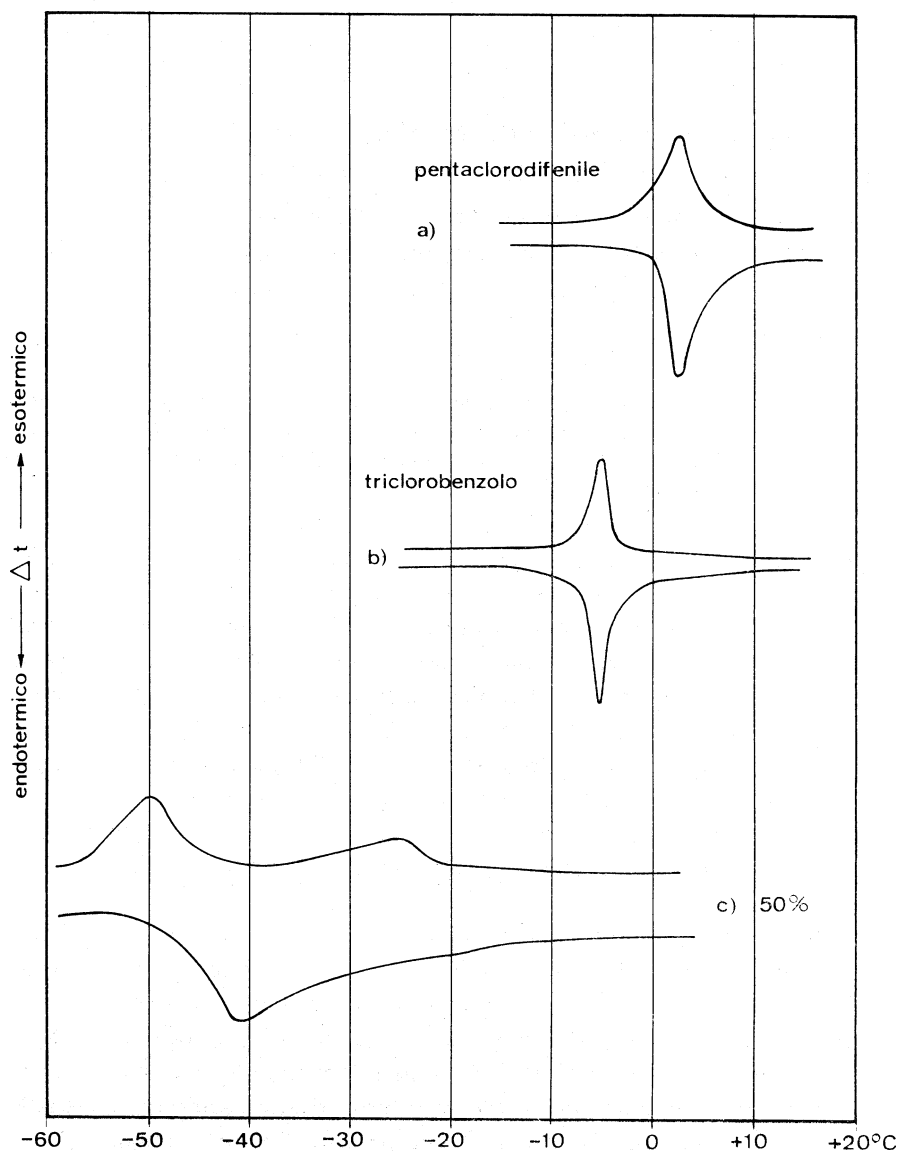


Fig. 1. - Curve termodifferenziali.

cazione è accompagnata da cospicui fenomeni di ritiro che si manifestano con uno spiccato cono di ritiro e che provocano nella massa solida considerevoli tensioni interne. Sono infatti sufficienti lievi urti per provocare un'istantanea suddivisione della massa in minute parti (in alcune prove tale suddivisione è stata spontanea).

Il triclorobenzolo di tipo commerciale (composizione ponderale: 1, 2, 4 T.C.B. 68,14 %; 1, 2, 3 T.C.B. 29,99 %; Tetra C.B. 1,87 %) solidifica tra -4 e -5 °C e si presenta come una massa cristallina bianca.

Le temperature di solidificazione sia del pentaclorodifenile, sia del triclorobenzolo sono leggermente inferiori a quelle riportate nel precitato diagramma del testo di F. M. Clark.

In fig. 1 (curve *a* e *b*) sono riportate le curve termodifferenziali ottenute con il pentaclorodifenile ed il triclorobenzolo in fase di raffreddamento ed in fase di riscaldamento. Queste curve sono caratterizzate da picchi esotermici ed endotermici ben definiti con massimo in corrispondenza delle temperature sopra riportate.

Le miscele preparate con i due prodotti commerciali a temperatura ambiente sono perfettamente limpide e la loro viscosità diminuisce con l'aumentare della % in peso di triclorobenzolo.

Nella seguente tabella (n. 1) sono indicate le temperature alle quali le varie miscele sono completamente solide; i valori (t_1) della prima colonna si sono ottenuti agitando i liquidi durante il raffreddamento, mentre le temperature (t_2) riportate nella seconda colonna si sono registrate lasciando le miscele in quiete.

TABELLA I.

% in peso T.C.B.	t_1 °C	t_2 °C
15	— 10	— 24
30	— 33	— 40
40	— 43	— 50
50	— 55	— 70
60	— 33	— 70
70	— 20	— 70
85	— 12	— 28

Le temperature riportate nella tabella per le condizioni sperimentali possono essere affette da una approssimazione di ± 2 °C.

Le miscele contenenti triclorobenzolo fino al 40 % in peso allo stato solido si presentano come una massa opalescente. L'opalescenza aumenta con l'aumentare della % in peso del triclorobenzolo, ed incomincia a manifestarsi per tutte le miscele intorno a -2°C e -5°C .

Le miscele con il 50, 60, 70, 85 % in peso di triclorobenzolo solidificano in una massa bianca.

Anche queste miscele, perfettamente trasparenti a temperatura ambiente, incominciano ad assumere un aspetto opaco, pur mantenendo una buona fluidità, fra -2°C e -5°C .

Confrontando le temperature t_1 e t_2 si può rilevare come tutte le miscele presentino fenomeni di sottoraffreddamento.

Come esemplificazione del comportamento delle varie miscele durante il raffreddamento sono descritti i fenomeni osservati con la miscela al 70 % in peso di triclorobenzolo.

Tale miscela se raffreddata in quiete mantiene pressoché invariata la sua viscosità fino a -35°C ; un ulteriore raffreddamento è accompagnato da un graduale aumento della viscosità e a -70°C la miscela è completamente solidificata. Se il raffreddamento è interrotto a -35°C è sufficiente agitare il liquido per provocarne la solidificazione mentre la temperatura risale rapidamente da -35°C a -20°C . Se nelle stesse condizioni sperimentali il raffreddamento è spinto a temperature più basse, la solidificazione provoca sempre un rapido aumento della temperatura di circa 15°C .

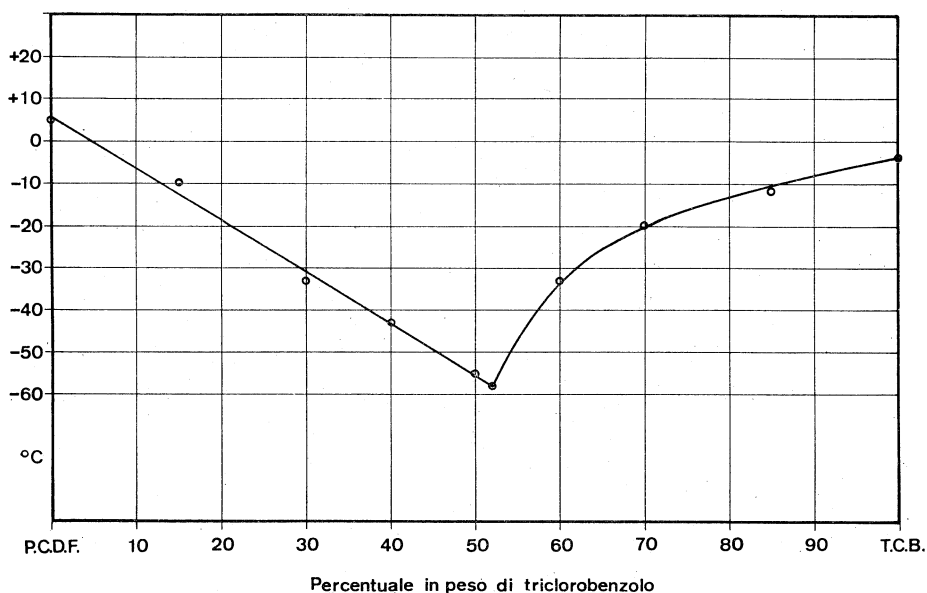


Fig. 2

La curva termodifferenziale *c)* della fig. 1 è stata ottenuta con la miscela al 50 % in peso di triclorobenzolo. In fase di raffreddamento si notano due picchi esotermici: il primo molto largo fra -20 e -30°C , il secondo più intenso e meglio definito con massimo a circa -48°C .

In fase di riscaldamento si è ottenuto un solo picco endotermico con massimo a circa -42°C . È inoltre interessante precisare come in questa miscela i due componenti si trovino praticamente in rapporto molecolare di 2 : 1 rispettivamente per il triclorobenzolo ed il pentaclorodifenile.

Per indagare più a fondo sulle miscele per le quali si sono riscontrate le più basse temperature di completa solidificazione, è stata preparata una miscela nella quale i due componenti si trovano nel predetto rapporto molecolare al quale corrispondono le seguenti percentuali in peso: 52,6 % di T.C.B. e 47,4 % di P.C.D.F.