

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Chimica. — *Il più urgente problema della chimica. A proposito di una pubblicazione di Franz Wald.* Nota del Socio RAFAELE NASINI.

Con questo titolo ⁽¹⁾ il sig. Franz Wald ha pubblicato una interessante Nota negli *Annalen der Naturphilosophie* dell'Ostwald, nella quale egli si occupa anche molto gentilmente di quello che io ebbi a dire delle sue idee nella mia Memoria: *Sulle leggi fondamentali della stechiometria chimica e sulla teoria atomica* ⁽²⁾. Naturalmente il sig. Wald non è d'accordo con me e anche in una sua recente pubblicazione comparsa nella *Chemiker Zeitung* ⁽³⁾ egli insiste nella deduzione apparentemente aprioristica della legge degli equivalenti.

La Nota del sig. Wald, mentre mi costringe a scolparmi di certe eresie contro il senso comune che egli mi ha attribuito e che non mi sono mai sognato di dire nè di pensare, mi dà l'occasione di trattenermi di nuovo sopra un argomento che mi interessa assai e sul quale ormai da molte parti si comincia a discutere.

Innanzi tutto quale è questo problema più urgente, del quale la chimica si dovrà occupare prima che degli altri? Ecco le parole del Wald: *Non si può disconoscere che in avvenire la chimica deve arrivare ad equazioni nelle quali le sostanze che reagiscono ed i prodotti della reazione non sieno più singoli determinati individui chimici, ma invece fasi variabili qualitativamente nel modo il più completo.* Il problema si presenta veramente in forma un po' vaga. Qualche cosa di simile ho detto anche io recentemente in un mio saggio storico-critico sulla Chimica fisica, di prossima pubblicazione, vale a dire ho messo in evidenza l'importanza che ha lo studio di complessi uno sull'altro, sia in sè, sia per la chimica tecnologica e per altre scienze, quali la mineralogia, la geologia, la fisiologia. Nondimeno è lecito supporre che questo studio complicato dovrà avere sempre per base la conoscenza di ciò che avviene tra le singole specie chimiche costituenti le fasi. Ad ogni modo non vi è dubbio che il problema è degno che la chimica

⁽¹⁾ *Das nächste Problem der Chemie von F. Wald*, Ostwald's *Annalen der Naturphilosophie*, VI Bd.

⁽²⁾ R. Nasini, *Le leggi fondamentali della stechiometria chimica e la teoria atomica. Il discorso Faraday del prof. W. Ostwald*, Atti della R. Acc. dei Lincei, serie 5^a, vol. V, 1904; *Gazz. chimica italiana*, t. XXXVI, I, 540, 1906.

⁽³⁾ *Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich?* von F. Wald, *Chemiker Zeitung*, 1906, n. 79.

fisica se ne occupi. Questo indirizzo di vedute per parte di un chimico tecnologo spiega anche perchè le sue idee abbiano molto seguito tra coloro che si sono dati alle applicazioni della nostra scienza ⁽¹⁾.

Ritorniamo alle idee del Wald sulle questioni fondamentali. Dirò subito come riguardo alla legge delle proporzioni definite siamo tutti d'accordo: è questione di definizione. Per solito si diceva e si dice nei trattati: le specie chimiche hanno composizione costante. L'Ostwald e il Wald preferiscono di dire: le specie chimiche sono sostanze con proprietà fisiche costanti e quindi hanno anche composizione costante. E questo è presso a poco evidente: sia perchè le proprietà fisiche sono, tutto il resto essendo uguale, una funzione della composizione e costituzione chimica, cosicchè due sostanze aventi uguale composizione potranno presentare differenti proprietà fisiche perchè ci mancano ancora i mezzi per affermare l'identità di costituzione, qualunque cosa per essa si intenda; ma non si dà che per pura accidentalità, e limitatamente pel solito a una o pochissime proprietà e a una sola temperatura, il caso inverso, che cioè due sostanze aventi proprietà fisiche uguali abbiano poi composizione differente. Sia perchè, dicendo che chiamiamo specie chimiche le sostanze con proprietà costanti, non c'è ragione di non includere nelle proprietà anche la composizione chimica. Con questo, secondo il Wald, si toglie molta della sua importanza alla legge delle proporzioni definite, giacchè siamo noi che artificialmente prepariamo e collezioniamo le sostanze formate dai componenti secondo proporzioni definite. Ma a me sembra che l'importanza non stia nella collezione, ma nel fatto che la collezione si possa fare: ritorno al paragone che feci altra volta, del collezionista dei vitelli a due teste: se egli non colleziona che simili bestie, non è da meravigliare che esse si trovino nella sua collezione, il meraviglioso è che esistano i vitelli a due teste. Così nel caso nostro l'importanza sta nel fatto che proprio ci siano sostanze a composizione fissa, non variabile — data l'esattezza dei metodi di osservazione — nemmeno in quei limiti in cui il Berthollet e più recentemente il Marignac credevano potesse variare.

Il sig. Wald parla della difficoltà di definire l'individuo chimico ⁽²⁾, e rimprovera il prof. Arrhenius e me di non aver sentito il bisogno di esporre in che cosa un individuo chimico si differenzia da una fase a composizione variabile e se la prende colla teoria atomica. Eppure la teoria molecolare atomica permette proprio di stabilire la distinzione netta: nella specie chi-

⁽¹⁾ Vedere la Memoria di F. Riedel, *Chemische Grundbegriffe und Grundgesetze in antiatomistische Darstellung*. Zeitschrift für angewandte Chemie, 1906, 2, 2113. Il Riedel comincia col dire che il chimico tecnico pensa e lavora, sotto vari punti di vista, in modo diverso dal chimico scientifico ed espone poi le idee del Wald e dell'Ostwald, mostrandosi ad esse favorevoli.

⁽²⁾ Vedere anche la Nota del Wald, *Was ist ein chemisches Individuum?* Zeitschrift für physik. Chemie 28, pag. 13, anno 1899.

mica le molecole sono omogenee, nella fase sono eterogenee! Disgraziatamente non è possibile la verifica sperimentale, se non ci aiuta l'ultramicroscopio!

Quanto alla deduzione della legge degli equivalenti la questione mi pare che non abbia fatto un passo. L'Ostwald anche nel suo ultimo stupendo libro, *Leitlinien der Chemie* ⁽¹⁾ insiste nelle sue deduzioni, non nelle primitive, che sarebbero state del tutto aprioristiche, ma che non erano giustificate; sibbene nelle altre modificate, che, in sostanza, si riducono a questo: determiniamo gli equivalenti rispetto all'idrogeno o a un altro elemento, operazione puramente numerica e che non porta con sè altro effetto che di riferirsi a una quantità fissa di idrogeno, o dell'altro elemento, invece che di riferirsi a una quantità fissa, a 100, dei diversi composti: l'esperienza dimostra che se sul composto PbS (supponiamo di riferirsi all'equivalente di Pb rispetto ad S) si fa agire O si ha trasformazione di PbS in solfato di piombo per addizione integrale di ossigeno al solfuro di piombo, quindi gli equivalenti del piombo e dello zolfo restano gli stessi anche quando c'è unione coll'ossigeno: quindi la legge degli equivalenti, ossia la conclusione che i numeri che rappresentano le quantità in peso secondo le quali gli elementi si uniscono con 1 di idrogeno (numeri dedotti puramente e semplicemente in base alla legge delle proporzioni definite) rappresentano anche le quantità in peso secondo le quali gli elementi si uniscono fra loro (legge degli equivalenti — sperimentale — indipendente dalla legge delle proporzioni definite). L'Ostwald dice che è constatazione puramente qualitativa: a me proprio non pare e credo che non parrà a nessuno. È constatazione qualitativa — quando anche fosse sperimentalmente sufficiente — di un fatto assolutamente quantitativo, che cioè non resta nè piombo, nè zolfo in eccedenza. Quella indicata dall'Ostwald è proprio una delle strade — basandosi sopra constatazioni quantitative, le sole sicure — di giungere agli equivalenti. E non c'è dubbio che molte altre strade ci sono quando si invochi il riconoscimento di fatti quantitativi o di fatti qualitativi che sieno la constatazione sicura altri quantitativi. Così determinati gli equivalenti di O, di Cl, Br, J rispetto ad H, dal fatto che con quantità equivalenti di acqua e dei diversi acidi si ha con un metallo lo stesso volume di idrogeno o la stessa perdita in peso del metallo, si può pure dedurre la legge degli equivalenti, come si può per analogia dedurre dalla considerazione dell'equivalenza degli acidi e delle basi ecc. ecc.

La deduzione del Wald sebbene più difficile a seguirsi, causa le non sempre necessarie complicazioni matematiche, è dello stesso ordine di quella dell'Ostwald e già ne parlai nella mia Memoria ⁽²⁾. Quando egli ammette

⁽¹⁾ W. Ostwald, *Leitlinien der Chemie*, Leipzig, 1906.

⁽²⁾ Vedere, oltre il mio lavoro, anche le Memorie del Wald, *Verbindung und Substitution*, Z. physik. Chemie 25, 525, 1898; *Die rechnerischen Grundlagen der Valenztheorie*, ibidem 26, 76, 1898.

una soluzione delle sue equazioni, implicitamente ammette che esista una relazione la quale è appunto l'espressione della legge degli equivalenti. Dice il Wald che io mi irrito perchè una delle equazioni si può dedurre dalle altre tre, mentre ciò è proprio una conseguenza della relazione che si cerca di stabilire! Io non mi irrito affatto, anzi! Solo constato: e constato che le quattro equazioni con quattro incognite costituiscono un sistema indeterminato e perchè ammettano una soluzione è necessario che sia verificata una equazione di condizione, che proprio esprime l'esistenza degli equivalenti: senza la verifica di quella equazione di condizione — e che si verifichi è un dato di fatto sperimentale — la soluzione simultanea delle quattro equazioni non sarebbe possibile.

Un tentativo fatto recentemente da C. Benedicks ⁽¹⁾ fondato sulla regola delle fasi non mi pare più fortunato, sebbene almeno il Benedicks, oltre a invocare la regola delle fasi come fanno l'Ostwald e il Wald, realmente sopra di essa fondi tutte le sue deduzioni, il che non fanno gli altri.

A me pare prima di tutto — e anche il Wald mi sembrerebbe di questa opinione — che non si possano considerare gli elementi costituenti una specie chimica come componenti indipendenti di una fase che sarebbe costituita dalla specie chimica stessa, la quale è caratterizzata dalla fissità dei costituenti; invece i componenti in un sistema di fasi si associano per definizione in proporzioni variabili per dar luogo appunto alle diverse fasi: in realtà le specie chimiche e gli elementi costituiscono, entro i limiti che si considerano, sistemi con un solo componente. Inoltre mi sembra che il Benedicks molto arbitrariamente si foggia il suo sistema di fasi: perchè si possa parlare di equilibrio bisogna che i diversi componenti siano in relazione uno coll'altro, ma se uno non esercita nessun'azione sull'altro, se sono perfettamente indipendenti, non si può parlare di equilibrio e di fasi: così p. es. non possono costituire sistema di fasi due o più sostanze solide messe l'una accanto all'altra entro l'acqua, ancorchè abbiano un componente comune, ma senza che una sostanza abbia azione sull'altra. Al più potrebbe dirsi che quando le tre sostanze immaginate dal Benedicks potessero realmente trovarsi in equilibrio nelle condizioni da lui precisate, si verificherebbe la legge degli equivalenti ⁽²⁾.

⁽¹⁾ *Ueber die Deduktion der Stöchiometrischen Gesetze von Carl Benedicks*, Zeitschrift für anorganische Chemie Bd. 49, 284, anno 1906.

⁽²⁾ A proposito della Memoria del Benedicks, E. Baur pubblicò un lavoro, *Zur Begründung der Stöchiometrie* (Zeitschr. für anorganische Chemie, L. pag. 199. Anno 1905) nel quale cerca di dimostrare in vari modi la necessità della legge degli equivalenti seguendo i criteri dell'Ostwald e del Wald. La prima dimostrazione sarebbe basata sulle condizioni di coesistenza delle fasi e si giunge alla conclusione che in una combinazione ternaria ABC valgono i pesi di combinazione che soddisfano alle combinazioni binarie AB e AC: la legge della equivalenza non verrebbe così, secondo il Baur, come conseguenza assolutamente necessaria, ma solo come molto probabile e facendo speciali ipotesi sul modo di fondere delle sostanze, che fondano cioè ilotropicamente. Nell'altra dimo-

Non sono certo però che nell'ipotesi che la pressione di B debba essere in equilibrio con AB e BC il principio che si vuol dimostrare non venga ad essere già ammesso. Ad ogni modo, prescindendo dalla realizzazione pratica del caso immaginato (Li, H e Cl che danno LiH, HCl e LiCl allo stato di fasi solide o liquide), non vedo come si possa parlare di fasi quando si hanno tre composti a proporzioni non variabili e che non possono dare che fasi gassose ciascuna colla stessa composizione della fase solida (¹).

Vengo adesso a quello che di me dice il sig. Wald. Egli rimprovera tanto il prof. Arrhenius che me di non aver sempre ben compreso le sue idee e di non aver letto tutto quanto egli ha scritto sull'argomento. E questo potrebbe anche esser vero. Ma è anche vero che egli alla sua volta non ha ben compreso ciò che io esposi nella più volte citata mia Memoria. Infatti il Wald mi attribuisce delle idee veramente curiose e crede che io sia caduto in simili spaventevoli errori logici per la mia educazione atomistica, educazione che suggerisce in genere deboli metodi di ragionamento e che comporta una cultura matematica che non va al di là della regola del tre. La chimica atomistica passa sopra agli scrupoli logici, egli dice, e questo dimostrerà a mio danno, a proposito di alcune mie deduzioni sulle leggi fondamentali della stechiometria! Egli mi attribuisce niente di meno che di credere alla possibilità che una combinazione definita possa constare di un numero variabile di atomi, e che anche l'atomo di uno stesso elemento possa variare di peso! E mi insegna che, anche ragionando in base a quella povera teoria atomica, che pur soddisfece alla mente di un Helmholtz e di un Mendeléeff e appaga quella di un Lord Kelwin, le mie affermazioni o deduzioni mancano di senso comune, perchè tra le altre cose porterebbero con sé la transmutazione degli elementi.

Io posso assicurare il Wald che non ho mai pensato simili enormità e la teoria atomica non c'entra per nulla. Per me, come per tutti, i pesi atomici rappresentano dei pesi che servono ad esprimere nel modo il più adatto la composizione invariabile della specie chimica e agli atomi penso — quando

strazione ricorre all'artificio di immaginare recipienti con pareti semipermeabili e si fonda poi sul principio della reversibilità e dell'impossibilità di ammettere un moto perpetuo di secondo ordine. Non mi sono fatto un'idea chiara della prima dimostrazione del Baur, quanto alla seconda mi pare che essa non differisca da quelle dell'Ostwald, cioè si ammette che il passaggio dalla combinazione binaria alla ternaria avvenga per semplice addizione, il che non può essere constatato che sperimentalmente, qualunque sia il modo della constatazione.

(¹) Il Benedicks a proposito dell'obiezione che io faceva all'Ostwald, che cioè un miscuglio di antipodi ottici potrebbe essere ilotropo in un campo sufficientemente esteso eppure essere un miscuglio e non una specie chimica, dice che ciò non ha importanza perchè le leggi stechiometriche nulla hanno a che fare coll'attività ottica. La mia obiezione non riguardava le leggi stechiometriche, sibbene la definizione di specie chimica e quindi credo che conservi tutto il suo valore.

faccio della chimica — meno che posso e non mi sono mai accorto che essi abbiano deviato nessuno dal retto ragionare; al più — nel secolo passato — la preoccupazione atomica avrà fatto perdere ai chimici un po' di tempo. Il brano della mia Memoria che probabilmente ha indotto in errore il sig. Wald è il seguente ⁽¹⁾ che riporto nell'originale e poi tradotto in tedesco. Dopo aver citato le parole del Cannizzaro che disse non esser vero che le leggi fondamentali si possono dedurre dalla teoria atomica, ma da essa vengono spiegate, così mi esprimeva:

« Ed infatti: ammessa quanto si vuole la costituzione atomica della materia, attribuendo pesi differenti agli atomi degli elementi differenti, in nessun modo ne consegue la legge delle proporzioni definite; inoltre in riguardo anche alla verificazione sperimentale di essa legge, supposto pure che le combinazioni avvengano in modo definito, il che può spiegarsi ammettendo che lo stesso numero di atomi di un elemento si unisca sempre collo stesso numero di quelli di un altro, se questi numeri fossero molto complicati non sarebbe stata possibile la deduzione a priori delle leggi delle proporzioni multiple e degli equivalenti; od almeno esse si sarebbero sottratte del tutto alla verifica sperimentale.

Si possono portare facili esempi:

« Supponiamo di avere due ossidi di azoto e che siano i soliti i pesi atomici dei due elementi, azoto ed ossigeno: sia un ossido $N_{100}O_{207}$, l'altro $N_{105}O_{247}$: si avrebbe per il primo per $N=14$, $O=36.32$; per il secondo per $N=14$, $O=37.63$, quindi nessun accenno alla legge delle proporzioni multiple, pur potendo sussistere l'ipotesi atomica e la legge delle proporzioni definite ».

« Ecco la traduzione tedesca:

« Und tatsächlich wenn wir auch die atomische Zusammensetzung des Stoffes annehmen und den Atomen der verschiedenen Elemente, verschiedene Gewichte zuschreiben, in absolut keiner Weise können das Gesetz der constanten Proportionen ableiten; ausserdem in Bez. auf der experimentellen Prüfung desselben Gesetzes, wird auch angenommen dass die Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen stattfinden, und das kann unter der Annahme dass dieselbe Zahl der Atome eines Elementes stets mit derselben Zahl der Atome eines anderen Elementes sich verbindet, erklärt werden, so wenn diese Zahlen sehr complizirt wären, wäre es niemals möglich gewesen die Gesetze der multiplen Proportionen und der Aequivalente *a priori* abzuleiten: wenigstens wäre es nicht möglich gewesen die Gesetze experimentell zu prüfen.

« Es ist leicht Beispiele anzuführen:

« Nehmen wir zwei Stickstoffoxyde an, und schreiben wir den Elementen Stickstoff und Sauerstoff die gewöhnlichen Atomgewichte zu; nehmen wir

⁽¹⁾ Gazzetta chimica, loc. cit., pag. 543; pag. 5 della Memoria negli Atti dell'Acc. dei Lincei.

zwei Oxyde $N_{100}O_{207}$ und $N_{105}O_{247}$ an: es wäre für den ersten, wenn $N=14$, $O=36.32$, für den zweiten, wenn $N=14$, $O=37.63$ d. h. die Atomhypothese und das Gesetz der constanten Proportionen könnten bestehen ohne irgendeine Andeutung des Gesetzes der multiplen Proportionen; dasselbe gilt für das Gesetz der Aequivalenten ».

Spero con questo di essermi discolpato dalle accuse del sig. Wald. Debbo poi dichiarare che se non posso andar d'accordo in tutto colle idee del Wald, credo però che molte di esse meritino la maggiore considerazione, così ad esempio il richiamare l'attenzione dei chimici, come egli fa, allo studio dei composti a proporzioni indefinite. Anche non vi ha dubbio che la regola delle fasi se non ci permette — e forse non ci permetterà mai — di dedurre *a priori* le leggi fondamentali della chimica, è però di grandissimo aiuto nella deduzione del concetto di specie chimica e nella derivazione di essa dal miscuglio omogeneo.

Geologia. — *L'isola di Capri*. Nota del Corrispondente GIUSEPPE DE LORENZO.

La penisola italiana per la ricchezza e la complessa struttura delle sue forme geologiche è stata sempre il campo aperto, in cui si sono cimentati i sostenitori delle diverse ipotesi sull'origine dei vulcani, dei terremoti e delle montagne, rapidamente sorte ed anche rapidamente tramontate durante quel poco più d'un secolo di vita, da cui la geologia esiste come una scienza sperimentale.

S'erano da poco quietati i clamori tra nettunisti e plutonisti, quando sorsero i proclamatori dell'ipotesi dei crateri di sollevamento, i cui principali rappresentanti, come von Buch ed Abich, credettero appunto di trovare in Italia, e specialmente nei Campi Flegrei, nel Vulture e nell'Etna le prove più evidenti della loro teoria; finchè venne Lyell, che con occhi limpidi e mente sana scorse e dimostrò la vanità dei loro castelli aerei, privi d'ogni base sostanziale. Svanita l'ipotesi dei crateri di sollevamento, ecco che, suscitati dall'ammaliatrice parola di Eduard Suess, vennero di moda gli sprofondamenti tirreni, le grandi linee di fratture sismiche-tettoniche, accettate anche ora con soverchio entusiasmo dal Hobbs, la stabilità della terraferma e le ripetute oscillazioni della superficie del mare, che trovarono naturalmente e subito applicazione nel golfo di Napoli, con l'annessa nuova ipotesi di Suess sull'origine dei Campi Flegrei, di cui a suo tempo cercai di dimostrare la fallacia.

Appena cominciavano a sopirsi i rumori destati dalle nuove teorie, quando queste sono state del tutto obliate, per lasciare il posto libero alle teorie nuovissime sul trasporto o *charriage* dei lembi calcarei mesozoici delle