

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

Inoltre il ramo ascendente deve, per  $y > 0$  volgere la sua convessità verso l'asse delle ordinate, il che implica che  $\frac{d^2x}{dy^2} > 0$ . Anche sul ramo discendente dev'essere, per  $y > 0$ ,  $\frac{d^2x}{dy^2} > 0$ .

Dalle (14), derivando si ha

$$(15) \quad \begin{cases} \frac{dx}{dy} = \frac{b}{3a} - \frac{2}{3} \frac{a^2(3F - b)}{(a + y)^3}, \\ \frac{d^2x}{dy^2} = \frac{(b - 2F)(a + y) + by}{a^2}; \end{cases}$$

le quali per  $y = 0$  danno entrambe

$$(16) \quad \frac{dx}{dy} = \frac{b - 2F}{a}.$$

Derivando ancora le (15) otteniamo

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dy^2} &= \frac{2a^2}{(a + y)^4} \{3F - b\}, \\ \frac{d^3x}{dy^3} &= \frac{2}{a^2} \{b - F\}. \end{aligned}$$

Da queste e dalla (16) si deduce: affinchè, per  $y > 0$ , i due rami del ciclo si comportino nel modo voluto, cioè affinchè su ciascun ramo sia  $\frac{dx}{dy} > 0$  e  $\frac{d^2x}{dy^2} > 0$  è necessario e basta che la forza coercitiva  $F$  soddisfaccia alla seguente limitazione

$$(17) \quad \frac{1}{3}b \leq F \leq \frac{1}{2}b.$$

**Chimica.** — *Ancora su un nuovo concetto di elemento (riposta ad una possibile obbiezione)*. Nota di ALDO MIELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Un'obbiezione che molto facilmente può farsi alla definizione che io ho dato di elemento secondo il nuovo concetto da me introdotto (<sup>1</sup>), obbiezione che a prima vista sembra possa esser giusta e che quindi fa colpo, è quella che si ottiene facendo il ragionamento seguente:

Supponiamo di avere una sostanza  $Z$  che in un dato campo possa scomporsi nelle quattro sostanze  $M, N, P, Q$ ; supponiamo inoltre che esistano i composti

$$A = MN; B = PQ; A' = MP; B' = NQ.$$

(<sup>1</sup>) Vedi Rend. Acc. dei Lincei, vol. XVII, 1° sem. (1908), pag. 374; Rivista scientifico-industriale, vol. 39 (1907), pag. 133.

Supponiamo ora di poter trovare un campo tale che si possa avere in una certa parte di esso, che eventualmente può coincidere coll'intero campo, la scomposizione



ed in un'altra parte, che eventualmente può coincidere con la prima totalmente od in parte, l'altra



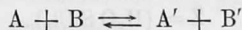
supponiamo inoltre che nel campo prescelto  $A, B, A', B'$  non siano ulteriormente scomponibili. Naturalmente in generale non si avrà la possibilità della reazione  $A \rightleftharpoons A'$  e dell'altra  $B \rightleftharpoons B'$ .

Non si ha allora il caso di una sostanza che può essere espressa come formata da due gruppi diversi di elementi? E deve notarsi che questi due gruppi non sono formati da sostanze che singolarmente si equivalgono le une alle altre.

L'obbiezione, come ho detto, sembra grave; è facile però persuadersi che essa non ha alcun valore, e che la sua apparente gravità risiede solamente nel fatto che già sappiamo per altra via che  $A, A', B, B'$ , sono scomponibili nella maniera già detta. E la cosa si vedrà facilmente.

Supponiamo dunque di avere il suddetto campo dove  $Z$  si può scomporre nei due gruppi  $A + B$  ed  $A' + B'$ . Supponiamo ancora che in grandezza (peso) sia  $A \neq A'$  e  $B \neq B'$ ; supponiamo ancora per fissare le idee che  $B' < B$ . Se questo non fosse, sarebbe facile scambiando i simboli delle lettere di ridurci a questo caso.

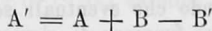
Nel campo considerato, magari passando attraverso a  $Z$ , sarà sempre possibile la reazione



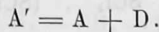
onde potremo scrivere l'equazione ponderale, supposta una volta avvenuta tutta una reazione, una volta tutta l'altra



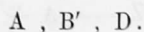
Le quantità di queste quattro sostanze non sono dunque indipendenti, ma potremo sempre esprimere una di esse in funzione delle altre tre, per esempio



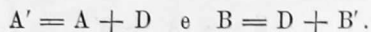
che se poniamo  $B - B' = D$ , dove  $D$  per le supposizioni fatte è un numero positivo, si riduce a



Supposto che altre reazioni eventuali del campo non modifichino il valore di queste sostanze come elementi, potremo sempre supporre di avere fra gli elementi del sistema questi tre:



Le altre sostanze si esprimono sempre per mezzo della somma di queste; abbiamo infatti:



Nel nostro campo quindi troviamo tre elementi (nel campo più largo prima considerato essi erano quattro, ma ciò non deve meravigliare essendo il numero degli elementi funzione del campo), elementi che soddisfano perfettamente, purchè, come è evidente, si supponga che non vi siano altre sostanze presenti che possano influire sulla loro funzione come elementi.

Si vede così facilmente che l'obbiezione sopra sollevata cade completamente.

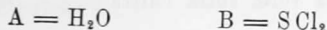
Nel caso limite, dal quale per le quantità che si ottengono si ha in peso  $A = A'$  e  $B = B'$ , è facile vedere che  $A$  e  $A'$  e  $B$  e  $B'$  si equivarrebbero completamente.

Sarà utile per chiarire le idee aggiungere qualche esempio pratico. Siccome non è facile trovare in realtà dei casi che corrispondano perfettamente a quello trattato, farò dapprima un caso addirittura ideale che però può offrire un certo interesse dal lato dello studio della formazione di certi concetti nella scienza, e dopo tratterò un caso in cui avvengono reazioni che hanno tutta la possibilità di avvenire realmente.

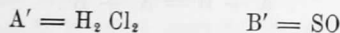
Supponiamo di avere in un dato campo una sostanza formata da acqua e da un ideale bicloruro di zolfo, sostanza che scriverò



Supponiamo che nel campo considerato la sostanza  $Z$  si possa scomporre in due modi, nel primo

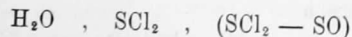


e nell'altro



Nel campo considerato però non sia possibile la scomposizione in  $H_2, O, S, Cl_2$ .

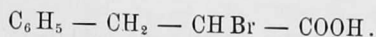
Quali saranno gli elementi in questo campo dipendentemente dalla sostanza  $Z$ , sempre supponendo che eventuali sostanze presenti non abbiano influenza su di essi per la loro funzione di elementi? Evidentemente, secondo quello che ho detto sopra, essi saranno



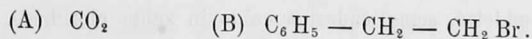
la quale ultima ipotetica sostanza possiamo anche scrivere  $\text{Cl}_2 - \text{O}$  e denominare cloro deossigenato. Forse questo simbolo e questa parola suonano a quelli abituati agli ordinari elementi ed alle ordinarie convenzioni. Ma io ho scelto l'esempio appositamente in questo modo non perchè una volta si sia potuto credere che il cloro potesse dare ossigeno, ma perchè in realtà se si verificasse il caso ora citato, sia con gli elementi definiti coll'antica definizione, sia con quelli secondo la mia, credo si stabilirebbe un simbolo che dovrebbe corrispondere ad una sostanza o ad un elemento che ancora si direbbe non si è potuto isolare, e che si concepirebbe nel modo che ho sopra descritto. E di esso, introducendo ulteriori concetti, si potrebbero trovare altre proprietà, ad esempio quella espressa dal peso atomico. E del resto non si fa ciò attualmente anche per il radio che non si conosce direttamente ma che si dice esistere come componente di altre sostanze? E pur essendo in questo caso in condizioni alquanto diverse non si fa una cosa analoga per l'ammonio?

Passiamo all'altro esempio che, eliminate alcune complicazioni, si può benissimo verificare.

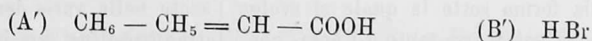
Prendiamo l'acido monobromocinnamico



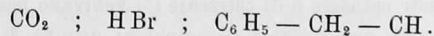
Sappiamo che per una reazione generale degli acidi carbossilici per riscaldamento l'acido suddetto si può trasformare in bromoetilbenzolo ed anidride carbonica



Sappiamo pure che per un'altra reazione generale dei composti aventi il gruppo  $-\text{CH}_2 - \text{CH Br}-$ , riscaldandolo con potassa esso può scomporsi in acido cinnamico ed acido bromidrico

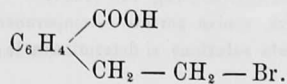


Supponiamo ora che nel campo considerato non siano possibili ulteriori scomposizioni. Avremo allora dipendentemente dalla prima sostanza (Acido monobromocinnamico) i tre elementi



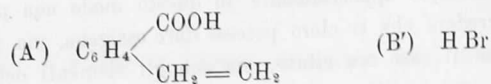
In questo caso i tre elementi esisterebbero (nel senso dell'ordinaria chimica) realmente; infatti anche quello (B — B') sarebbe un radicale che effettivamente si trova.

Un esempio del tutto simile si può avere con l'acido bromoetilbenzoico

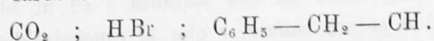


Per le stesse cause e con le stesse reazioni di prima possiamo avere da esso le sostanze

(A)  $\text{CO}_2$                       (B)  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$   
e le altre



ed i tre elementi sarebbero ancora



Chimica. — *Sui molibdati complessi delle terre rare.* Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica — *Sui ferronitrosolfuri* <sup>(1)</sup>. Nota VI di I. BELLUCCI e P. DE CESARIS, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

In prosecuzione di nostre ricerche già pubblicate intorno ai ferronitrosolfuri <sup>(2)</sup>, riferiamo ora i risultati ottenuti in alcune demolizioni degli eptasali  $[\text{Fe}^4(\text{NO})^7\text{S}^3]\text{R}'$  e dei tetrasali  $[\text{Fe}^2(\text{NO})^4\text{S}^2]\text{R}'_2$ .

Nell'ultima nostra Nota abbiamo stabilito che entrambi i sali potassici delle serie suddette, sciogliendosi a caldo in acido cloridrico, in ambiente inerte, svolgono totalmente il loro zolfo allo stato di acido solfidrico (lasciandone solo un tenuissimo residuo nel caso dell'eptasale), mentre il ferro rimane completamente allo stato di cloruro ferroso.

Restava quindi a trovare, e di ciò ci occupiamo appunto nella Nota presente, la forma sotto la quale si svolge l'azoto nelle varie demolizioni a cui si possono sottoporre tanto gli epta- che i tetranitrosolfuri, sia in ambiente acido che alcalino, senza intervento di agenti riducenti od ossidanti.

#### I. Demolizioni in ambiente acido.

Quantità note di eptasale e di tetrasale <sup>(3)</sup> venivano poste opportunamente a reagire a caldo con una miscela di soluzioni diluite di acido solforico e

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Bellucci e Venditori, *Gazz. chim. Ital.*, 35 (2), 518 (1905); Bellucci e Cecchetti, *id. id.*, 37 (1), 162 (1907); Bellucci e Carnevali, *id. id.*, 37 (2), 22 (1907); Bellucci e De-Cesaris, *questi Rendiconti*, vol. 16; (2), 740 (1907).

<sup>(3)</sup> Il tetrasale cristallizz. veniva portato estemporaneamente in soluzione nell'acqua alcalina per potassa. Di questa soluzione si determinava la concentrazione con dosaggi di ferro.