

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Chimica-fisica. — *A proposito di uno studio recente su l'indice di rifrazione dei miscugli binari.* Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

È noto che lo studio della costituzione dei miscugli quale può dedursi dalle loro proprietà fisiche di fronte a quelle dei componenti non è dei più progrediti della chimica fisica, e la ragione principale è da ricercarsene nella complicatezza delle relazioni che necessariamente devono regnare nei miscugli dove uno dei due componenti non si trovi in proporzioni di assoluta inferiorità rispetto all'altro (dove cioè non si abbia che fare con « soluzioni diluite », per le quali la semplicità delle leggi sperimentali non dipende tanto da problematiche analogie colla materia allo stato aeriforme, quanto dalle ovvie semplificazioni che possono portarsi nelle formule, tutte le volte che si ha che fare con alcune quantità che siano molto piccole di fronte alle rimanenti).

Per queste ragioni non può aspettarsi di ritrovare, nel comportamento dei miscugli binari, leggi semplici e facili a riconoscere senza il sussidio di una elaborazione matematica più o meno complicata. Se si vuole semplificare troppo si corre il rischio di rimanere vittime del nostro stesso sistema, e di credere di avere scoperto regolarità nuove in quelle che non sono altro che la espressione (e vien quasi voglia di dire, la vendetta!) della necessaria, inevitabile complicatezza dei fenomeni di cui non si è voluto tener conto.

Queste riflessioni mi sono suggerite dallo studio di una notevole Memoria recentemente comparsa <sup>(1)</sup>, su cui ha richiamato la mia attenzione il prof. Paternò, che mi è qui grato di ringraziare. In essa il sig. Schwers si occupa delle relazioni fra l'indice di rifrazione e la composizione dei miscugli binari, e dirò subito, poichè disgraziatamente le convinzioni che mi sono formato mi portano a doverne criticare l'opera in alcuni punti, che io sono il primo a riconoscere il valore, innegabile e durevole, di tutto il copioso materiale sperimentale di cui egli ha arricchito la scienza, e anche la opportunità e la giustezza delle sue considerazioni sulla teoria delle soluzioni, nell'ultima parte del suo lavoro. Solo che io trovo da sollevare qualche dubbio sulla forma, a parer mio eccessivamente semplice, delle relazioni che egli ha tentato di stabilire fra le varie grandezze fisiche sperimentali, e spero che egli non mi saprà male se io rendo di pubblica ragione questi

<sup>(1)</sup> Parte I, Journ. de chim. phys., VIII, 1910 (630-696); Parte II, ibid., IX, 1911, (15-100).

dubbî, pensando che dalla serena discussione sulle opinioni scientifiche non può derivare altro che vantaggio per quella ricerca della verità, a cui tanti benemeriti studiosi dedicano, come il sig. Schwers, così grande somma di lavoro e di studî.

Ed entro senz'altro in argomento.

Si sa che altre volte il Pulfrich si era proposto di studiare le relazioni di proporzionalità fra la contrazione della densità e quella dell'indice di rifrazione, in un miscuglio binario, di fronte a quelle dei componenti, facendo uso della formula  $\frac{D-D_0}{D} = \alpha \frac{N-N_0}{N-1}$  dove  $D, N$  sono la densità e l'indice sperimentali del dato miscuglio,  $D_0, N_0$  quelli teorici calcolati mediante le formule:

$$\frac{p_1 + p_2}{D_0} = \frac{p_1}{D_1} + \frac{p_2}{D_2}, \quad \frac{N_0 - 1}{D_0} (p_1 + p_2) = \frac{N_1 - 1}{D_1} p_1 + \frac{N_2 - 1}{D_2} p_2.$$

Anche lo Schwers vuole studiare i rapporti fra queste due contrazioni, solo che, pur accettando la formula del Pulfrich per calcolare la densità teorica, per quanto concerne l'indice preferisce servirsi della formula:

$$\frac{p_1 + p_2}{N_v} = \frac{p_1}{N_1} + \frac{p_2}{N_2}$$

o, piuttosto, della  $N_s(p_1 + p_2) = N_1 p_1 + N_2 p_2$ , dove in ogni caso, non entrano che le sole percentuali in peso <sup>(1)</sup>. Egli giustifica questo cambiamento col dire che, dal momento che si confrontano fra loro le variazioni della densità con quelle dell'indice di rifrazione, non è opportuno far entrare nel calcolo di quest'ultimo quella stessa grandezza con cui lo si

<sup>(1)</sup> Lo Schwers, a pag. 640 della sua Nota, propone solo la prima formula, ma una ricalcolazione dei miscugli acqua-alcool, pei quali egli riporta tutti i dati occorrenti, mi ha mostrato che, almeno in quel caso, si è servito invece della seconda formula. Sarebbe facile provare che il rapporto fra i due valori dell'indice così calcolato è dato da

$$\frac{N_s}{N_v} = 1 + \frac{(N_1 - N_2)^2}{N_1 N_2} \frac{x(100-x)}{100^2}.$$

Questa formula ci insegna: che  $N_s$  è sempre maggiore di  $N_v$ ; che la loro differenza raggiunge il massimo per la percentuale  $x = 50$ ; che d'altra parte questo rapporto è quasi sempre assai vicino all'unità: infatti, posto  $N = 1,400$ ,  $N = 1,300$  (e per lo più gli indici dei liquidi organici sono assai più vicini tra loro, sebbene occasionalmente possano darsi differenze anche più rilevanti) la espressione acquista il valore  $1 + 0,00137$ . Effettivamente, tutti i valori a pp. 643-645 loc. cit. sono maggiori di quel che si calcolerebbe con la formula che dà  $N_v$ , mentre concordano perfettamente con l'altra, che dà  $N_s$ . Per tutte queste ragioni io considererò esclusivamente la formula in  $N_s$  che si presta assai meglio al calcolo algebrico.

vuole paragonare. A prima vista il ragionamento fila, ma fila solo dal punto di vista matematico, non da quello fisico. Considerando le cose sotto il riguardo sperimentale, è un fatto che, per una sostanza unica, l'indice di rifrazione varia moltissimo col variare (per l'influenza della pressione o della temperatura) del volume che è uniformemente riempito da un determinato peso di essa: le formule di Lorenz-Lorentz e di Gladstone esprimono appunto, in modo più o meno esatto, le relazioni che legano fra loro in questi casi indice e densità. Sembra dunque verosimile che analoghe variazioni dell'indice debbano pure aversi quando il volume entro cui la sostanza è ripartita varia, anzichè per cause meccaniche o termiche, per mescolanza con una seconda sostanza, e ciò indipendentemente da qualsiasi influenza chimica o fisica che le due sostanze esercitino poi fra di loro. Noi potremo dunque pensare a indagare, come si propone lo Schwers, le variazioni che queste influenze apportano nel valore dell'indice solo dopo averlo *depurato* di quella variazione che spetta al volume aumentato. I volumi dunque dovranno in qualche modo entrare nel calcolo dell'indice teorico, poichè è risaputo che si *elimina* l'influenza, che una data variabile ha sulla grandezza da misurare, proprio col farla figurare esplicitamente nella formula che ci deve fornire la grandezza in questione.

A tutti questi requisiti soddisfa bene, dal punto di vista teorico, la formula che altre volte aveva proposto Schrauf, la quale per lo più concorda anche bene con la esperienza:

$$\frac{N-1}{D} (p_1 + p_2) = \frac{N_1-1}{D_1} p_1 + \frac{N_2-1}{D_2} p_2.$$

Fra l'altro, nel caso limite in cui la seconda sostanza aggiunta abbia peso nullo, e volume diverso da zero (in cui cioè si consideri la variazione di volume di una sostanza unica) essa ricade nella formula di Gladstone, di cui si è sopra ricordato il buon accordo con la esperienza, mentre la formula adottata da Schwers porterebbe a concludere che in questo caso l'indice di rifrazione non deve essere variato. Questo risultato rende già verosimile che anche in altri casi il modo di calcolo adottato dallo Schwers possa dare una espressione alterata delle relazioni sperimentali, e magari fare apparire come nuove regolarità fisiche quelle che non sono altro che conseguenze aritmetiche e infeconde di regolarità già note. E questo ci risulterà, infatti, dalla discussione dei risultati consegnati nella Nota in questione, per la quale preferisco seguire un ordine inverso di quello tenuto dall'autore, e cominciare da quanto si riferisce alle variazioni dell'indice di rifrazione in seguito alla compressione, o al cambiamento di stato, o alla polimerizzazione (1).

(1) Jour. de chim. phys., IX, 1911, pp. 82-94.

Nel caso della compressione, l'autore stabilisce la relazione  $\frac{v - v_1}{v} = A \frac{N_1 - N}{N}$  fra la contrazione del volume e l'aumento dell'indice di rifra-

zione, essendo  $v, N$  le costanti fisiche del liquido non compresso (<sup>1</sup>), e trova che la  $A$  ha dei valori fra 4 e 3, regolarmente decrescenti, nella serie degli alcoli, coll'aumentare del volume molecolare, che per tal modo determinerebbe il valore di questo rapporto. Ora è noto che in questo caso vale, con buona approssimazione, la formula di Gladstone  $(N - 1)v = (N_1 - 1)v_1$ ; da essa quindi possiamo dedurre  $\frac{v - v_1}{v} = \frac{N_1 - N}{N_1 - 1}$  e per conseguenza rica-

vare *a priori* il valore di  $A$ , cioè  $A = \frac{N}{N_1 - 1}$ , ovvero  $A = \frac{N}{N - 1} \frac{v_1}{v}$ .

Trattandosi di pressioni poco elevate, si può porre approssimativamente  $v_1 = v$ , e quindi  $A = \frac{N}{N - 1}$ ; e poichè gli indici di rifrazione dell'acqua e degli alcoli inferiori oscillano fra 1,300 e 1,400 deve risultare necessariamente un  $A$  dell'ordine di grandezza sopra riportato. Inoltre,  $A$  deve diminuire col crescere di  $N$  (infatti  $\frac{dA}{dN} = -\frac{1}{(N - 1)^2}$ ), e quindi ci spieghiamo agevolmente anche il risultato ottenuto nella serie degli alcoli: che anzi, mentre non è completa la antibasia, supposta da Schwes, fra il valore di  $A$  e il volume molecolare dei singoli alcoli, dai suoi numeri stessi risulta perfettamente confermata la antibasia fra  $A$  ed  $N$  che la formula di Gladstone permette di prevedere.

E lo stesso può ripetersi per le regolarità che l'A. trova nel caso della solidificazione dell'acqua; il coefficiente  $A$ , calcolato nel modo solito, ha un valore poco diverso da quello trovato nel caso della compressione, per la semplice ragione che anche qui vale, approssimativamente, la formula di Gladstone. Nè sono diverse le considerazioni nel caso della polimerizzazione (aldeide-paraldeide, acetilene-benzolo): infatti si sa che i polimeri hanno un potere rifrangente poco diverso (le piccole differenze essendo dovute al vario numero dei doppi legami), e poco diverso pure il volume specifico: valgono perciò, approssimativamente, anche in questo caso, le formule vedute per la compressione, e non c'è quindi da meravigliarsi se lo Schwes ritrova, su per giù, gli stessi valori di  $A$ . Essi non esprimono delle nuove regolarità fisiche, ma solo una diversa formulazione dell'addittività del potere rifrangente.

(<sup>1</sup>) Veramente, a pp. 83-84, loc. cit., si parla di una « contrazione » anche per l'indice di rifrazione, ma evidentemente si tratta di una svista a cui non è il caso di dar peso.

E veniamo infine alle relazioni trovate dallo Schwers nel caso dei miscugli. Qui egli calcola A mediante la relazione

$$(1) \quad \frac{D - D_0}{D} = A \frac{N - N_s}{N}$$

(pei simboli vedi sopra) e trova: 1) che, a seconda dei casi, A è una grandezza praticamente costante e indipendente dalla composizione del miscuglio, ovvero aumenta regolarmente col crescere della percentuale di uno dei componenti (così nelle soluzioni acquose degli acidi alifatici e del solforico, dove starebbe in relazione colla dissociazione elettrolitica); 2) che questi valori sono poco diversi da quelli che si ritrovano nel caso della compressione, polimerizzazione ecc.; 3) infine, varie relazioni di aspetto stechiometrico, nel caso di componenti appartenenti a serie omologhe. Ora tutto ciò poteva prevedersi *a priori*, dal tipo di formule adoperate. Infatti, tenendo conto che pei miscugli vale almeno in prima approssimazione la formula di Schrauf, cui può darsi la forma

$$(2) \quad \frac{D - D_0}{D} = \frac{N - N_0}{N - 1}$$

noi deduciamo, eliminando  $\frac{D - D_0}{D}$  fra la (1) e la (2)

$$(3) \quad \frac{N - N_0}{N - 1} = A \frac{N - N_s}{N}$$

ovvero anche

$$(4) \quad 1 - \frac{N_0 - 1}{N - 1} = A \left( 1 - \frac{N_s}{N} \right).$$

La formula ha un'apparenza simmetrica, che rende già verosimile che A debba poco risentirsi del variare della composizione, poichè infatti N, l'indice sperimentale, che è la grandezza più irregolarmente variabile (in quanto che per lo più cala dal valore che spetta al liquido più rifrangente sino a quello del meno rifrangente con regolare diminuzione, ma spesso pure attraverso un *maximum intermedio*) figura al denominatore sia a destra che a sinistra in modo che la sua influenza viene in gran parte ad eliminarsi, mentre gli altri due indici teorici  $N_0$  ed  $N_s$ , pure avendo valori diversi per un dato miscuglio, hanno però questo a comune che, col variare della composizione, dal valore che spetta al liquido più rifrangente passano in ogni caso a quello del meno rifrangente con andamento simbatto, senza attraversare nè massimi nè minimi, onde anche la loro influenza sul valore di A deve in gran parte compensarsi. La questione, veramente, non può con questo rite-

nersi del tutto liquidata, fra altro, per quanto concerne i casi in cui A aumenta regolarmente col variare della composizione, e in una discussione completa, che per mancanza di spazio debbo rimandare ad altra occasione, occorrerebbe sostituire a  $N_0$  e  $N_s$  i loro valori rispettivi, dati da

$$(5) \quad N_0 \left( \frac{p_1}{D_1} + \frac{p_2}{D_2} \right) = N_1 \frac{p_1}{D_1} + N_2 \frac{p_2}{D_2} \text{ e } N_s (p_1 + p_2) = N_1 p_1 + N_2 p_2$$

ottenendo così la formula:

$$(6) \quad \frac{100 (N - N_2) - p_1 [N_2 (\nu \delta - 1) - N (\delta - 1)]}{(N - 1) [100 + p_1 (\delta - 1)]} = \\ = A \frac{100 (N - N_2) - p_1 (\nu - 1) N_2}{100 N}$$

dove si è posto  $p_1 + p_2 = 100$ , e, per semplificare,  $\nu = \frac{N_1}{N_2}$ ,  $\delta = \frac{D_2}{D_1}$ , convenendo che sia, in ogni caso,  $N_1 > N_2$ . Ma fin da ora voglio accennare ad una semplificazione che permette di trarre delle conclusioni interessanti: in generale, gli indici di rifrazione dei liquidi (e più particolarmente quelli presi in considerazione dallo Schwers) non differiscono molto fra loro, talchè  $\nu = \frac{N_1}{N_2}$  è poco superiore ad 1. Poniamolo addirittura uguale ad 1, e la (6) diventa allora

$$(7) \quad \frac{(N - N_2) [(100 + p_1 (\delta - 1))]}{(N - 1) [100 + p_1 (\delta - 1)]} = A \frac{100 (N - N_2)}{100 N}$$

ovvero anche  $A = \frac{N}{N - 1}$ . Vediamo così come in questo caso limite A debba assumere gli stessi valori come nel caso della compressione di un liquido unico, e, se anche, in realtà,  $\nu$  non è proprio uguale ad 1, ma gli è solo di poco superiore, A non si discosterà molto dai valori sopradetti. La seconda delle regolarità osservate dallo Schwers riceve con ciò una facile spiegazione algebrica, la quale potrebbe senza difficoltà estendersi alle variazioni che subisce A col variare del peso molecolare nei miscugli di alcoli o di acidi alifatici con acqua, variazioni le quali stanno semplicemente in relazione cogli aumenti dell'indice di rifrazione di quelle sostanze organiche.

Se con questo ho tentato dimostrare che partendo dal nuovo punto di vista proposto dal sig. Schwers non c'è molta speranza di arrivare a relazioni nuove e tali da far progredire di molto le nostre conoscenze sulla costituzione dei miscugli binari, d'altra parte mi è grato concludere coll'osservazione che tutto il meritorio lavoro di calcoli da lui compiuto non deve

davvero considerarsi come infecondo per la scienza, alla quale invece, anche all'infuori del copioso materiale sperimentale che l'accompagna, mi pare che porti in ogni caso un utile contributo. Per chi esamini le numerose tabelle numeriche contenute nel lavoro in questione, la costanza quasi completa dell' $A$ , o la sua regolarissima variazione con la composizione dei miscugli non può apparire che assai degna di nota: se anche dobbiamo formarci la convinzione che essa è dovuta essenzialmente ad una compensazione algebrica delle diverse grandezze variabili, bisogna convenire che, come compensazione algebrica, è ben riuscita. Io penso perciò che le formule dello Schwerns potranno in ogni caso servire come *formule di interpolazione* per calcolare, da pochi indici di rifrazione di una serie di miscugli di cui si conoscano tutte le densità, gli indici rimanenti, o, viceversa, dagli indici e poche densità, le densità rimanenti.

Chimica. — *Analisi termica di miscele binarie dei cloruri di metalli monovalenti* <sup>(1)</sup>. Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Per la conoscenza completa dei rapporti di isomorfismo fra i sali dei vari elementi e della loro eventuale tendenza a combinarsi fra loro, è importante conoscere il loro comportamento alla solidificazione delle miscele binarie, quale può essere dedotto dall'analisi termica.

Io mi sono proposto di esaminare a fondo le relazioni fra i cloruri degli elementi monovalenti ed ho preso in considerazione precisamente i cloruri dei seguenti sette elementi: litio, sodio, potassio, rubidio, rame (rameoso), argento, tallio (taloso). Delle 21 coppie binarie che si possono ottenere, sei furono già studiate da Kurnakow <sup>(2)</sup> e Žemčuzny <sup>(3)</sup> e precisamente quelle fra i cloruri alcalini; inoltre da Žemčuzny <sup>(4)</sup> fu studiata la coppia AgCl-KCl.

Altre quattro coppie e precisamente NaCl-CuCl, AgCl-CuCl, KCl-CuCl, TlCl-CuCl furono studiate da me, e i risultati relativi furono esposti in una Nota già comunicata a questa Accademia.

Contemporaneamente a me G. Poma e Gabbi <sup>(5)</sup> hanno pubblicato osservazioni fatte sui sistemi AgCl-CuCl, KCl-CuCl, e subito dopo P. De-Cesaris <sup>(6)</sup>

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

<sup>(2)</sup> Zeitsch. f. anorg. Chem. 52, 1907, 186.

<sup>(3)</sup> Zeitsch. f. anorg. Chem. 65, 1910, 403.

<sup>(4)</sup> Zeitsch. f. anorg. Chem. 57, 1908, 266.

<sup>(5)</sup> R. Accad. dei Lincei [5] 20-464.

<sup>(6)</sup> Id. Id. [5] 20-597.