

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

bario un composto, del quale non si potè stabilire la composizione colla analisi termica.

Dall'esame della tavola II risultano subito evidenti la quasi nulla tendenza a combinarsi dei vari cloruri tra di loro e i vari casi di isomorfismo dei quali verrà poi detto in Note successive, quando il quadro potrà essere reso più completo, aggiungendo ai sali già studiati i cloruri di magnesio e zinco.

Chimica-fisica. — *Risposta a una critica del sig. A. Mazzucchelli: « A proposito di uno studio recente su l'indice di rifrazione dei miscugli binari »*. Nota di F. SCHWERS, presentata dal Socio R. NASINI.

In un recente fascicolo della R. Acc. dei Lincei ⁽¹⁾, il sig. Mazzucchelli ha fatto una critica d'una parte del mio lavoro pubblicato recentemente sulla densità e l'indice di rifrazione dei miscugli binari ⁽²⁾; secondo lui, la relazione che ho mostrato esistere tra i cambiamenti della densità e quelli dell'indice dopo mescolanza di due liquidi si poteva prevedere e non è altro che il risultato casuale d'una compensazione algebrica.

Per la facilità del lettore, voglio seguire il Mazzucchelli passo a passo nella sua critica. In una nota in fondo alla pagina 753, l'autore crede che io abbia impiegato una formola differente da quella indicata per calcolare la « contrazione dell'indice » per i miscugli d'acqua e d'alcool. Questo è semplicemente il risultato di qualche errore di calcolo a proposito dei quali ho del resto pubblicato una rettificazione; egli non doveva ignorarlo, poichè è comparsa nello stesso fascicolo in cui è comparsa la seconda parte del mio lavoro ⁽³⁾. La formola proposta dal Mazzucchelli per calcolare l'indice teorico, cioè $n_s(p_1 + p_2) = n_1 p_1 + n_2 p_2$, corrisponde graficamente a una linea retta congiungente i punti rappresentanti gli indici dei prodotti puri; e corrisponde alla formola esatta cioè

$$n_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{n_1} + \frac{p_2}{n_2}}$$

solamente nel caso particolare, in cui l'indice sia lo stesso per le due sostanze, ed è tanto più inesatta quanto più gli indici sono differenti. E bene possibile — come lo fa osservare il Mazzucchelli — che questa formola si

⁽¹⁾ 1911, 752.

⁽²⁾ Journ. Chim. phys., 1910, 630-696; e 1911, 15-100.

⁽³⁾ Journ. Chim. phys., 1911, 197.

presti meglio al calcolo algebrico, ma ciò è tanto più spiacevole, perchè non corrisponde, come la mia, all'osservazione nel caso di due liquidi che si mescolano senza contrazione o dilatazione.

Ma il rimprovero principale che m'è stato fatto, è di considerare solamente i *pesi* nella formula colla quale calcolo l'indice teorico, senza tener conto della densità (pag. 754). A questo proposito, dirò che l'indice — come la densità — è funzione d'un certo numero di variabili indipendenti (pressione, temperatura, pesi delle sostanze nel caso d'un miscuglio) e che si può sempre esprimerlo indipendentemente di qualsiasi altra costante fisica. È dunque logico di calcolare l'indice teorico con dati nei quali non interviene alcun'altra costante, come è sempre stato trovato logico di calcolare la densità teorica con una formula nella quale non figura altra costante fisica che la densità. Nel caso dell'indice, come nel caso della densità, si rapporta la costante al *peso*, che è la sola misura costante, indipendente dalle proprietà fisiche e che, come tale, conviene perfettamente. Solamente dopo che si sono calcolate in % da una parte le variazioni della densità, dall'altra quelle dell'indice, si possono comparare queste tra loro e determinare il loro rapporto; ma non mettendolo in una stessa formula, nella quale naturalmente le variazioni dell'uno saranno più o meno compensate dalle variazioni dell'altro.

Nello stesso paragrafo, il Mazzucchelli dice che le formule di Gladstone e di Lorentz esprimono appunto, in modo più o meno esatto, le relazioni che legano fra loro densità e indice, quando si faranno variare queste grandezze cambiando la pressione o la temperatura (1). Per ciò che riguarda le variazioni per azione della temperatura, dirò che se la formula di Gladstone $\frac{n-1}{d}$ o quella di Lorentz $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ o qualsiasi altra restano abbastanza costanti a tutte le temperature, questo vuole solamente dire che le variazioni del numeratore e quelle del denominatore si compensano in un modo più o meno esatto nell'intervallo d'un centinaio di gradi. E tanto è vero questo che molte altre formule proposte per esprimere le relazioni fra densità e indice danno risultati non solamente dello stesso ordine, ma ancora migliori, come la formula empirica di Eykman $\frac{n^2-1}{n+0.4} VM$.

Ma considerando le variazioni prodotte per cambiamento di temperatura sotto un nuovo punto di vista, mostrerò in una prossima Nota che, anche in questo caso, il rapporto tra le variazioni della densità e quelle dell'indice è una caratteristica per ciascuna sostanza e che questa grandezza varia nelle serie omologhe secondo leggi regolari.

(1) Parlerò dopo dell'influenza della pressione.

Tra parentesi, mi permetto anche di fare una piccola osservazione a proposito di un'espressione abbastanza curiosa impiegata dall'autore; egli dice che il volume d'una mescolanza può essere differente di quello della somma dei componenti, senza che vi sia bisogno di supporre qualsiasi influenza chimica o « fisica » che le due sostanze esercitano fra loro. Eppure mi sembra che — anche eliminando l'ipotesi di un'azione chimica — il cambiamento di volume (o di un'altra proprietà) risultante dalla mescolanza non è niente altro che un fenomeno *fisico*, come per una sostanza pura, il cambiamento di volume sotto l'influenza della pressione e della temperatura è egualmente un fenomeno *fisico*.

Per ciò che riguarda la formula di Schrauf, che è l'applicazione ai miscugli della formula di Gladstone, ripeterò ciò che ho detto di quest'ultima: che la *rifrazione specifica* (o molecolare) della mescolanza è *più o meno* eguale alla somma delle rifrazioni specifiche dei componenti. Ma io mi sono occupato di rifrazione specifica solamente nella parte storica, e solamente per dire che questa grandezza non può essere di alcun soccorso per trovare il rapporto esistente fra le variazioni di densità e quelle dell'indice. Anzi non capisco come il mio contraddittore può comparare una tale formula di miscuglio coll'espressione che ho stabilito tra la contrazione della densità d'una parte e la contrazione dell'indice dall'altra. La sola formula colla quale si potrebbe confrontare è l'espressione di Pulfrich

$$\frac{d - d_v}{d} \alpha = \frac{N - N_v}{N};$$

essa differisce dalla mia.

$$\frac{d - d_v}{d} = A \frac{n - n_v}{n}$$

perchè ho considerato l'indice direttamente osservato e non l'indice diminuito dell'unità; un'altra differenza è che n_v , l'indice teorico, l'ho calcolato con una formula nuova, dove, oltre l'indice, entrano solamente i pesi delle sostanze mescolate e non la densità, come nell'espressione di Pulfrich. In conseguenza della confusione deplorabile in cui è caduto il Mazzucchelli su questo punto, la critica da lui fatta a tale proposito perde ogni valore.

A proposito della formula di Schrauf, il Mazzucchelli dice che nel caso limite in cui una delle sostanze è = 0, essa ricade nella formula di Gladstone, di cui si è sempre riconosciuto il buon accordo con le esperienze, mentre secondo la mia formula, l'indice non verrebbe a variare. Non si può trattare evidentemente della mia espressione $\frac{d - d_v}{d} = A \frac{n - n_v}{n}$, poichè non è il caso di eliminare una delle sostanze; l'autore fa dunque allusione

alla mia formula per calcolare l'indice teorico, ossia $n = \frac{p_1 - p_2}{\frac{p_1}{n_1} + \frac{p_2}{n_2}}$. Se si

elimina una delle sostanze, per esempio p_2 , la formula diviene $n_v = n_1$: questo è perfettamente naturale, e si ha nello stesso modo che la formula

per la densità teorica $d_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2}}$ diviene $d_v = d_1$. Del resto mi do-

mando invano come una sostanza unica potrebbe cambiare d'indice o di densità, allorchè non si aggiunga nessun'altra sostanza e che non si cambia niente alle condizioni di pressione o di temperatura. Questa mia formula per calcolare n_v si può evidentemente confrontare solamente con un'altra formula per il calcolo di n_v , dunque *in nessun caso con la formula di Schrauf*; questo autore non ha mai proposto una espressione per n_v , per la ragione molto semplice che ammetteva precisamente l'esattezza della sua formula

$$\frac{N-1}{D} (p_1 + p_2) = \frac{n_1-1}{d_1} p_1 + \frac{n_2-1}{d_2} p_2,$$

espressione nella quale si introducono solamente le costanti fisiche *osservate* delle due sostanze e della loro mescolanza. Per essere esatto, il Mazzucchelli doveva dimostrare che la mia formula per n_v era meno buona che le altre espressioni per n_v , per esempio che l'espressione di Pulfrich

$$N_v = \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2}{v_1 + v_2}.$$

Ma è chiaro che se $v_2 = 0$, anche questa diviene $n_v = n_1$, cosa che si poteva prevedere per le ragioni sopra dette; sarà lo stesso per tutte le espressioni analoghe e per tutte le formule che si possono dedurre. Si vede dunque che questa obiezione è non solamente introdotta poco a proposito dal Mazzucchelli, ma che s'applica egualmente alle espressioni da lui adottate.

Seguirò l'autore nella sua critica, adottando egualmente l'ordine inverso di quello tenuto da me, e parlando prima di tutto dell'influenza della pressione sulle sostanze pure. A questo proposito, farò qualche osservazione che mi sembra importante:

1) Trascrivendo la mia formula, $\frac{d-d_v}{d} = A \frac{n-n_v}{n}$, l'autore sostituisce la considerazione del volume a quella della densità. In sè, la cosa non ha importanza, ma allora la formula diviene

$$\frac{v-v_1}{v} = A \frac{n-n_v}{n}$$

ossia

$$\frac{v_1 - v}{v_1} = A \frac{n_1 - n}{n},$$

ma in nessun caso

$$\frac{v - v_1}{v} = A \frac{n_1 - n}{n},$$

come la scrive il Mazzucchelli. Lo stesso cambiamento di n in n_1 deve farsi nelle formule seguenti dedotte dalla principale.

2) Con questo cambiamento di densità in volume, l'autore ha fatto un errore grave. Vedendo che il *volume diminuisce* mentre l'*indice aumenta* sotto l'influenza della pressione, il Mazzucchelli crede che mi sono sbagliato parlando d'una « contrazione » anche per l'indice di rifrazione. Ma intendiamoci bene: comprimendo un liquido, la *densità aumenta* o l'*indice di rifrazione aumenta*; posso dunque permettermi di dire che la densità e l'indice si sono « contratti » sotto l'influenza della pressione e posso esprimere in % la grandezza della contrazione dell'una o dell'altra di queste costanti (1). Non sarebbe il caso d'insistere molto se si trattasse solamente d'una discussione di parole, ma qui il caso è più serio: il mio contraddittore presenta il ragionamento da me fatto come se avessi osservato una diminuzione d'una costante (volume) e un aumento dell'altra (indice), mentre la pressione fa sempre variare la densità e l'indice nello stesso senso. E la densità d che si deve comparare all'indice n , che è la densità dell'etere intramolecolare; se si considera il volume $\frac{1}{d}$, bisogna allora comparare con $\frac{1}{n}$, che sarebbe il « volume dell'etere ». Il Mazzucchelli ha la bontà di non tener conto di ciò che crede una « svista » da parte mia; deploro di non poter fare lo stesso verso lui.

3). Più innanzi, l'autore dice: « Trattandosi di pressioni poco elevate, si può porre approssimativamente $v_1 = v$. Ma vediamo: questa pressione di 10 atmosfere che io ho adoperato per i calcoli è *assolutamente arbitraria* e questo importava poco, poichè la grandezza della pressione è senza effetto sul valore di A (2). Facendo i calcoli supponendo 50, 100 o 1000 atmosfere, è bene evidente che in tutti i casi A è la stessa, eppure allora non si può

(1) L'espressione « contrazione dell'indice » è stata introdotta da Pulfrich e l'ho adottata perchè mi pareva molto conveniente.

(2) È possibile che, se si trattasse di pressioni molto grandi, si troverebbero variazioni nel valore di A ; ma non lo si può dire, poichè il fatto non è ancora stato verificato. So solamente che esperienze sono in corso di esecuzione a Londra a proposito di questo soggetto. Anche se i numeri assoluti non sono più gli stessi, è facile prevedere che il fatto importante rimarrà: cioè la diminuzione di A nella serie.

più dire che $v_1 = v$. D'altra parte, se si considerano coll'autore pressioni tanto deboli che le variazioni di volume siano trascurabili, è evidente che, *a fortiori*, anche le variazioni dell'indice saranno trascurabili, poichè questa proprietà varia nei casi considerati, da 3 a 4 (in generale A) volte meno che la densità. Non occorre dimostrare che se una sostanza a una temperatura definita è sottoposta a una pressione tanto debole che continui ad occupare lo stesso volume, è impossibile calcolare, sia la variazione del suo volume, sia quelle del suo indice; in questo caso, il valore A è $\frac{0}{0}$.

Parlando del paragone che ho fatto di un liquido e il suo prodotto di polimerizzazione, l'autore dice che nei due casi si ottiene presso a poco lo stesso valore per la rifrazione specifica. Il Mazzucchelli afferma allora che anche il volume specifico è poco diverso. Ma questa analogia nella rifrazione specifica proviene dal fatto che le *variazioni* di $n - 1$ al numeratore e quelle di d al denominatore si compensano approssimativamente; ciò però non vuol dire in nessun caso che l'una o l'altra di queste costanti fisiche considerata *per se* sia la stessa per un liquido e il suo polimero. Del resto, basta osservare che la densità dell'aldeide è 0,7799 mentre quella della paraldeide è 0,9943; la differenza è più forte ancora fra l'acetilene ($d = 0,381$) e il benzolo ($d = 0,8881$) (¹). Va da se che le conclusioni risultando da una deduzione tanto poco giusta non si reggono in piedi.

Nella parte riguardante le miscele binari, l'autore dice che si può dare alla formula di Schrauf la forma seguente:

$$\frac{D - D_e}{D} = \frac{N - N_e}{N - 1}$$

Non capisco come si possa far derivare semplicemente questa formula da quella di Schrauf

$$\frac{N - 1}{D} (p_1 + p_2) = \frac{n_1 - 1}{d_1} p_1 + \frac{n_2 - 1}{d_2} p_2;$$

le grandezze p_1 e p_2 non possono eliminarsi. La formula attribuita a Schrauf è insomma quella di Pulfrich nella quale α è supposito uguale all'unità. La supposizione è abbastanza audace (²), ma questo non c'entra; infatti, l'autore ha fatto una confusione tra la formula di Schrauf e quella di Pulfrich: può darsi bene che la formula di Schrauf non si verifichi esattamente quando $\alpha = 1$, e può anche darsi che si verifichi accidentalmente quando α è dif-

(¹) Journ. Chim. phys., 1911, 93-94.

(²) Per i miscugli alcool etilico + zolfo di carbonio, α oltrepassa 2 per piccole lunghezze d'onda.

ferente dell'unità. Esiste inoltre un errore fondamentale nel ragionamento del Mazzucchelli: egli s'appoggia sulla relazione di Pulfrich così generalizzata per dimostrare che si poteva prevedere la grandezza della mia costante A. La formula di Pulfrich è dello stesso ordine della mia; si potrebbe anche appoggiarsi sulla mia per dimostrare che si poteva prevedere il valore α di Pulfrich. Ciò che era da farsi era questo: partire da considerazioni indipendenti da qualsiasi formula di miscele o di contrazione e dimostrare che ho avuto torto — e perchè — di fare due cambiamenti nel secondo membro dell'equazione di Pulfrich: 1) di sostituire la considerazione dell'indice direttamente osservato n a quella del ritardo $n - 1$; 2) di calcolare l'indice teorico n_v secondo una formula nella quale non interviene la densità. Questa dimostrazione non è stata fatta.

Del resto, ammesso anche il fatto che — secondo l'autore — la grandezza A si potrebbe più o meno prevedere, ciò non toglie niente alla sua regolarità e alle leggi generali che ho potuto dedurre dall'esame di una quarantina di mescolanze acquose. Infatti, la formula (4) dell'autore, ossia

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

non è simmetrica, come pretende il Mazzucchelli, poichè abbiamo al denominatore del secondo membro l'indice osservato N e al denominatore l'indice diminuito dell'unità $N - 1$; è dunque evidente che se N varia, queste variazioni si faranno sentire differentemente nel primo e nel secondo membro. A proposito dello stesso paragrafo (in fondo alla pagina 756), farò altre tre osservazioni:

1) L'indice di rifrazione non è « la grandezza più irregolarmente variabile » in una mescolanza; la curva che unisce fra loro gli indici osservati ha un comportamento regolare senza singolarità, come nel caso della curva di densità;

2) Il fatto che questa curva può attraversare un massimo o minimo intermedio è casuale e dipende dalla grandezza degli indici dei corpi mescolati; ciò si osserva tanto più facilmente, quanto più questi indici sono vicini (caso dei miscugli: alcool metilico + acqua) e tanto meno quanto più sono differenti;

3) *Coeteris paribus*, le curve di densità presenteranno più facilmente un massimo o un minimo che le curve dell'indice, poichè per la densità, la differenza colla curva teorica è parecchie volte più grande (in generale A volte) più grande che nel caso dell'indice.

Continuando nel suo ragionamento, il Mazzucchelli dice che, facendo diverse supposizioni, si ottiene $A = \frac{N}{N - 1}$, cioè che nel caso limite, la

grandezza A per un miscuglio deve essere la stessa che la grandezza A per un liquido puro. A questo farò le obiezioni seguenti:

1) Questa conclusione suppone che l'indice di rifrazione delle sostanze in mescolanza sia sensibilmente lo stesso, ciò che non è vero in molti casi, particolarmente per le sostanze cicliche miste coll'acqua, e ancora meno per certi miscugli non acquosi, a proposito dei quali farò prossimamente una pubblicazione;

2) La sola serie organica studiata dal punto di vista dell'influenza della pressione è la serie degli alcoli monovalenti; risulta da questa che si può fare solamente un ravvicinamento tra il valore A per i miscugli e per i corpi puri, nel senso che si ha nell'uno e nell'altro caso una diminuzione quando si considerano i termini superiori della serie. Ma in nessun caso si potrebbe dedurre che i numeri siano gli stessi; colla pressione si trovano fra un termine e l'altro differenze molto più piccole (3 o 4 volte), cosicchè non si può più parlare di similitudine pei termini superiori della serie;

3) Il concetto generale del mio contraddittore è che i valori di A sono in rapporto diretto colle grandezze assolute degli indici, cioè che A diminuisce quando n aumenta; basta rileggere un poco attentamente la parte del mio lavoro che tratta delle soluzioni acquose per essere convinti che questo è direttamente in contraddizione con i dati sperimentali e che le particolarità costitutive (gruppi OH, ecc.) influiscono molto sul valore di A .

In realtà, il fenomeno è molto più complesso, cosa di cui non si deve meravigliarsi, poichè si tratta in un caso di un corpo puro, nell'altro di un miscuglio binario. Come esempio molto dimostrativo esporrò il caso di una mescolanza sulla quale le esperienze saranno pubblicate fra poco. Nel capitolo della compressione, ho mostrato che A è uguale a 3,867 per l'alcool etilico e a 2,243 per il solfuro di carbonio (¹). Per le miscele di questi due liquidi, si trova come valore di A il numero 0,5. È inutile dire che non si tratta più di un rapporto diretto; la sola cosa che resta da farsi, è di continuare le esperienze su altri sistemi binari (e specialmente non acquosi) e sui corpi puri (per compressione).

Riguardo al caso speciale delle sostanze ionizzate, per la quale A aumenta regolarmente colla diluizione (dissociazione elettrolitica), il Mazucchelli si riserva di fare obiezioni; credo pure bene stabilito che la dissociazione è un fenomeno di un altro ordine, secondario, deformante in un certo modo la grandezza di A ; ho mostrato, appoggiandomi sui fenomeni di rifrazione e di polarizzazione rotatoria magnetica (²), che si tratta di una « distensione », di una « diluizione » dell'etere intramolecolare. Da questo

(¹) Journ. Chim. phys., 1911, pp. 84 e 87.

(²) Bull. Ac. Roy. Belg., 1910, 850; Journ. Chim. phys., 1911, 351.

risulta da una parte una diminuzione dell'indice, che è insomma la densità di questa zona d'etere, e d'altra parte un aumento della rotazione magnetica, perchè questo etere diluito offre meno resistenza all'azione del campo magnetico.

Desidererei, per terminare questa risposta, insistere sul punto seguente: questo valore A risulta semplicemente dal porre in rilievo dei dati sperimentali; i numeri trovati per A costituiscono rapporti assolutamente indipendenti, non solamente da qualsiasi formula che colleghi fra loro densità e indice, ma ancora di qualsiasi teoria ottica. Essendo dunque l'espressione di *fatti d'osservazione*, è impossibile che la costanza di A sia il « risultato di una compensazione algebrica bene riuscita e degna di essere notata ». Il lasciare alla mia espressione, come fa il Mazzucchelli, niente altro che il merito di una formula d'interpolazione, sarebbe per me una consolazione realmente troppo magra: una semplice interpolazione grafica darebbe gli stessi risultati.

Geologia. — *Il Pliocene dell'isola di Citera*. Nota di B. NELLI, presentata dal Socio C. DE STEFANI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Mineralogia. — *Sui minerali del giacimento di Tiriolo* (provincia di Catanzaro). II. *Minerali non prima osservati*. Nota di U. PANICHI, presentata dal Socio G. STRUEVER.

In questa nota passo all'esame di altri minerali nuovi per il giacimento di Tiriolo.

Mesolite. — Nella roccia *b* alterata, biancastra, spinellifera, si rinviene pure una sostanza in forma di graziosi coni o ventagli a struttura fibroso-raggiata, la cui lunghezza raggiunge anche tre o quattro centimetri e le cui fibre sono assai fragili per sfaldatura trasversale. Ha colore roseo, carnicino, e in alcuni punti quasi bianco. È facilmente fusibile con tranquillo ribollimento, perde acqua in tubo chiuso, è solubile in acido cloridrico con residuo di silice gelatinosa. La soluzione dà abbondante il precipitato dell'allumina.

Si tratta adunque di una zeolite. La sua lucentezza vitrea e non madreperlacea fa ritenere che non appartenga al gruppo della stilbite; l'aspetto ricorda piuttosto un termine della serie mesolite-scolecite, se non un termine del tipo più raro bergmannite-lehuntite. Eseguita l'analisi quantitativa, questa