

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Ciò premesso, i teoremi dei §§ 1 e 2 ci danno: *se il nucleo $K(x, y)$ non è chiuso rispetto al gruppo x (o al gruppo y), esiste un sistema Ψ finito od infinito e numerabile di funzioni ortogonali, le quali soddisfano alla equazione di chiusura di questo nucleo rispetto al gruppo x (o al gruppo y) e sono tali che qualunque altra soluzione dell'equazione di chiusura si può esprimere linearmente ed omogeneamente (nel senso spiegato al § 2) per mezzo delle funzioni del sistema Ψ .*

Il sistema Ψ sarà detto *sistema completo di soluzioni* dell'equazione di chiusura del nucleo $K(x, y)$ rispetto al gruppo x (o al gruppo y).

Il metodo, indicato al § 3 per la costruzione dei sistemi complementari, vale naturalmente per la costruzione dei sistemi completi di soluzioni dell'equazione di chiusura del nucleo $K(x, y)$, tanto rispetto al gruppo x , quanto rispetto al gruppo y .

Chimica-fisica. — *Per la storia della spettrochimica.* Nota del Socio R. NASINI.

È stata pubblicata nell'aprile nei Rendiconti della Società chimica tedesca ⁽¹⁾ la bella necrologia del prof. J. W. Brühl scritta dal prof. K. Auwers. In essa il prof. Auwers, in modo veramente imparziale e obiettivo, mette in evidenza i servizi resi alla scienza, e specialmente alla chimica ottica, dal prof. Brühl. Il prof. Brühl fu senza dubbio un instancabile lavoratore, al quale dobbiamo un estesissimo materiale di osservazioni fatte e raccolte con grandissima precisione e con immensa cura. Nei diversi campi della chimica fisica, specialmente in quello della spettrochimica, i suoi lavori hanno portato contributi veramente validi ed il nome del Brühl resta onorevolmente legato non solo alla grande messe di osservazioni e misure da lui fatte, ma anche ad alcuni concetti fondamentali e a profonde considerazioni di larga portata nei riguardi delle relazioni tra il potere rifrangente e la costituzione chimica dei composti organici.

L'Auwers parlando dei lavori del Brühl si è dovuto occupare anche dei miei ed in questo riguardo mi sembra che egli non sempre sia stato nel vero; e così per l'interesse della storia della spettrochimica mi credo in dovere di insistere sopra alcuni punti. Non è la prima volta che lo faccio, ma sembra che sia necessario di farlo ancora, giacchè, specialmente per parte degli uomini di scienza tedeschi, anche quando si occupano proprio della storia dell'argomento, si cade in veri errori di fatto.

L'Auwers parlando delle obiezioni da me fatte al Brühl circa la generalizzazione delle sue prime leggi, riconosce che esse obiezioni erano serie

⁽¹⁾ K. Auwers, Julius Wilhelm Brühl, Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, 44, 3757.

perchè si fondavano sul fatto indiscutibile che le regole del Brühl per i derivati naftalici non erano applicabili, e prosegue poi « Den Schluss von Nasini, dass es demnach stark zu bezweifeln sei, ob die Molrefraktion überhaupt ein Hilfsmittel für Konstitutionsbestimmung sei, kann Brühl in überzeugender Weise als ungerechtfertigte Verallgemeinerung kennzeichnen, aber eine befriedigende Erklärung für jene Ausnahmen von seinen Regeln vermag er zunächst nicht zu geben ». Ora questo lo disse più volte a quei tempi il Brühl, il quale affermava anzi che io voleva discreditare tutto il campo delle indagini sul potere rifrangente. Ma l'accusa era veramente strana dal momento che per molti e molti anni io mi occupai quasi esclusivamente del potere rifrangente, stabilendo anzi alcune regole che sono state delle più fruttuose in questo campo di ricerche. La differenza tra me e il Brühl stava in questo: che io era molto più *costitutivo*, ed egli allora molto più *additivo*: e l'avvenire era dei costitutivi, come poi diventò in modo così eminente il Brühl!

Come pure l'Auwers, dopo aver detto che il Brühl da principio credette la dispersione un'influenza nociva, di cui non si poteva tener conto e di cui bisognava liberarsi, aggiunge che egli studiò poi le formule di dispersione arrivando alla conclusione che nessuna poteva dare un valore indipendente dalla lunghezza d'onda e che quindi tutte erano da rigettarsi. Or bene a questa conseguenza giunse il Brühl nel 1886 ⁽¹⁾, io invece vi era giunto sino dal 1884 affermando che non si poteva in nessun modo adottare la costante A della formula del Cauchy, così cara al Brühl nei suoi primi lavori ⁽²⁾. Sembra inoltre che l'Auwers creda che il Landolt ed io fossimo contrarii alla formula in n^2 : invece sta il fatto che io per il primo l'usai nei miei lavori sui composti dello zolfo comparsi nel 1882 e che poi l'ho sempre usata insieme coll'altra: solamente, tanto il Landolt che io, abbiamo sostenuto — e lo sostengo anche adesso — che le due formule, quella in n e quella in n^2 conducono sempre su per giù agli stessi risultati.

Riguardo alla dispersione l'Auwers riconosce che io aveva ragione nel mettere in evidenza la sua grande importanza e torto il Brühl che per molto tempo sostenne, come se fosse un assioma, la seguente tesi:

« La dispersione non sta in nessun rapporto nè col potere rifrangente delle sostanze nè colla loro costituzione chimica » ⁽³⁾.

⁽¹⁾ J. W. Brühl, *Experimentelle Prüfung der älteren und der neueren Dispersionsformeln*. Liebig's Annalen Bd., 236, 233, 1886.

⁽²⁾ R. Nasini, *Sulle costanti di rifrazione*. Atti R. Acc. Lincei, Memorie della Classe di sc. fis. ecc., 3^a, XIX, 1884.

⁽³⁾ J. W. Brühl, *Untersuchungen über die Molekularrefraction organischer flüssiger Körpern von grossem Farbenzerstreuungsvermögen*. Liebig's Annalen, Bd. 235, 1, 1886 (la frase citata si trova a pag. 104).

Relativamente alla misura della dispersione, che secondo l'Auwers è stata introdotta nella scienza del Brühl, veramente l'espressione adottata dal Brühl è quella stessa di cui si servì il Gladstone nei suoi lavori, salvo che quest'ultima si riferiva alla formula in n e l'altra alla formula in n^2 . E il Gladstone aveva già calcolato anche le dispersioni atomiche degli elementi. Non c'è poi dubbio che il Brühl, riconosciuto il suo errore, mostrò in modo mirabile e con larghissimo materiale sperimentale quante importanti e quante utili conclusioni si potevano dedurre dal potere dispersivo dei composti organici.

Ma un altro punto — il più importante — mi preme di mettere in evidenza. Scrive l'Auwers: « *Endlich sei noch des optischen Einflusses der Konjugation gedacht, auf den Brühl zwar nicht zuerst, aber am nachdrücklichster und bestimmtesten hingewiesen hat. Geahnt wurde er schon von Gladstone, doch nicht richtig erkannt. Dies est vielmehr das Verdienst Eykman's* » il quale « *feststellte, dass regelmässige die Substanzen in denen die Doppelbindung in der Seitekette dem Benzolkern benachbart ist, durch höhere Refraktion und Dispersion ausgezeichnet sind* ».

Or bene la supposizione vaga e indeterminata del Gladstone fui proprio io che la sottoposi ad una rigorosa prova sperimentale, che fu un vero *experimentum crucis*: esaminai composti isomeri, alcuni preparati appositamente da me per la prima volta, negli uni dei quali la catena laterale non satura era unita al nucleo benzolico per un atomo di carbonio non saturo, negli altri per un atomo di carbonio saturo e stabili, prendendo in considerazione anche i derivati naftalici, che da tutti questi fatti si poteva concludere « *che l'unione di una catena non satura al nucleo del benzolo fa aumentare notevolmente la rifrazione e la dispersione quando tale unione avviene per l'atomo di carbonio non saturo; quando invece il gruppo laterale si salda al fenile per un atomo saturo non si nota aumento alcuno: la rifrazione del composto è la somma della rifrazione dei componenti* ». Questo io dimostrai nel 1885 ⁽¹⁾ e l'Eykman, che sembra ignorasse completamente i miei lavori, pubblicò la sua Memoria nel 1889 ⁽²⁾ e non fece che applicare estesamente e ad interessanti composti quanto io aveva stabilito. Ma sebbene le cose sieno tanto evidenti, pure tutti coloro che in genere si occupano di spettrochimica ed anche quelli che ne fanno la storia in Germania, hanno sempre detto e seguitano a dire come dice il prof. Auwers ⁽³⁾; il che vuol dire che tutti si sono abbeverati e si abbeve-

⁽¹⁾ R. Nasini, *Sul valore più elevato della rifrazione atomica del carbonio*. Rend. Acc. Lincei, serie 4^a, vol. I, anno 1885.

⁽²⁾ Berl. Ber., 22, 2736, a. 1889.

⁽³⁾ Vedi p. es., Rimbach, *Ueber die Beziehungen zwischen Lichtbrechung und chemischen Zusammensetzung der Körpern* (nel trattato del prof. Landolt), e la mia Nota *A proposito di un recente trattato*, ecc. Atti R. Istit. Veneto, tom. 59, p. 2^a, 211, 1899.

rano ad una sola e medesima fonte. Un tempo si rimproveravano gli scienziati francesi di non conoscere che la letteratura dei lavori francesi: sembra che adesso questo rimprovero possa indirizzarsi agli uomini di scienza tedeschi. È in fondo poco male: ma non è troppo chiedere a chi vuol fare la storia di un argomento che prima di scriverla studi i diversi lavori che ad esso si riferiscono! E sì che dei miei lavori furono fatti estesi sunti in tedesco!

Il Brühl si mostrò da prima contrario a quel mio modo di vedere e disse che io voleva render conto dell'alto potere rifrangente e dispersivo dei derivati naftalici, dell'anelolo ecc. ecc., con *ipotesi strane e contorte*: poi, comparsi i lavori dell'Eykman, che erano di natura puramente confermativa, della mia spiegazione divenne uno dei più caldi fautori; solamente che la attribuì sempre all'Eykman, sebbene sapesse che era mia dal momento che come mia l'aveva combattuta! Ed è così che l'Auwers attribuisce anche al Brühl l'esplicazione dell'alto potere rifrangente e dispersivo della naftalina coll'esaltamento prodotto dall'unione dei gruppi fenilici. E riguardo pure all'esaltamento debbo ancora una volta mettere in evidenza che questo concetto sono proprio io che l'ho introdotto nella scienza e precisamente a proposito del solfocianato di fenile e dei derivati benzolici a catena laterale non satura, di quelli naftalici ecc. Così io insieme con A. Scala ci esprimevamo nel 1886.

** In questa combinazione (solfocianato di fenile) l'unione del gruppo $S = E = N$ dotato di forte potere rifrangente produce, diremo così, un esaltamento della rifrangibilità: questo fenomeno è assai analogo all'altro, messo in rilievo da uno di noi, dell'aumento di rifrazione quando al gruppo benzolico si unisce una catena laterale non satura e per un atomo di carbonio non saturo ** (1). E su questo io insisteva nel 1886, tre anni prima cioè che l'Eykman pubblicasse i suoi lavori. Anche la parola ** esaltamento ** tradotta in tedesco è rimasta nella scienza, del che io sono veramente lieto (2).

Come anche fui io il primo che misi in evidenza che nei nuclei eterociclici l'elemento estraneo produce una *depressione* del potere rifrangente e dispersivo, importante a notarsi adesso che su questa depressione si lavora e si specula, riproducendosi delle idee da me e dal Carrara già emesse sino dal 1894 (3). Finalmente poi debbo aggiungere, giacchè siamo a discorrere

(1) R. Nasini e A. Scala, *Sulla rifrazione molecolare dei solfocianati, degli isosolfocianati e del tiofene*. Rend. R. Acc. Lincei, 1886, pag. 617 (seduta del 20 giugno 1886).

(2) Già mi occupai di questo argomento, a proposito di due Note del Brühl, *Die optische Wirkungen aneinander (konjugirter) ungesättigter Atomgruppen* (Berl. Ber. XL, 878 e 1153, 1907), nella mia Nota: *Azioni ottiche di gruppi atomici non saturi in immediata vicinanza*. Gazz. chim., 37, 2^a, 1907.

(3) R. Nasini e G. Carrara, *Sul potere rifrangente dell'ossigeno, dello zolfo e dell'azoto nei nuclei eterociclici*. Gazz. chim., 24, p. 1^a, 256, a. 1894.

della storia della spettrochimica, che si deve alle indagini mie e dei miei allievi d'aver dimostrato come nell'idrogenazione dei nuclei condensati, l'entrata dei primi due atomi di idrogeno p. es. nel nucleo naftalico o antrace-nico è sufficiente a fare sparire l'aumento del potere rifrangente dovuto alla presenza degli atomi di carbonio Gladstone-Nasini, o se vogliamo all'unione immediata di due gruppi fortemente rifrangenti e dispersivi. E mi propongo di esaminare alcuni dei lavori più recenti su questi argomenti in quanto han relazione colla costituzione dei nuclei condensati e di quelli eterociclici.

Chimica. — *Sulla presenza dell'uranio in rocce italiane. Graniti dell'isola di Montecristo e tufo radioattivo di Fiuggi* (1).
Nota del Socio R. NASINI e di F. AGENO.

La pubblicazione dell'interessante Nota del prof. F. Millosevich: *Zeu-nerite ed altri minerali dell'isola di Montecristo* (2), ci spinge a far note alcune esperienze da noi eseguite già da vari anni e riguardanti la presenza dell'uranio in rocce italiane (3).

Minerali di uranio in Italia e, in genere, rocce contenenti uranio, sem-brava non esistessero; o almeno non si trovava nessuna indicazione, sia nei trattati di mineralogia sia in alcuni lavori riassuntivi. Nondimeno, Matteo Spica, sino dal 1894, in una sua Memoria intitolata: *Intorno all'analisi di un minerale di molibdeno e sull'esistenza di un tetramolibdato ferreo* (4), analizzando alcuni minerali di molibdeno provenienti dalla regione metallifera di Stilo in Calabria, in una sostanza gialla di aspetto ceroso, asserisce di aver trovato il 50 % circa di uranio e il 30 % circa di molibdeno, da cui risulterebbe la composizione $U_3O_8 \cdot 3MoO_3$, ossia quella di un trimolibdato di uranio. Ma il prof. Panichi, nella sua Nota: *Molibdenite ed altri*

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa.

(2) Questi Rend., vol. XXI, 1, pag. 594. Seduta del 5 maggio 1912.

(3) Queste ricerche furono annunziate all'Accademia dei Lincei nella seduta del 7 novembre 1909 (Rend. Acc. Lincei, 1909, 2, pag. 312); ma la relativa Nota non venne mai pubblicata. Un cenno di esse si trova però nella Nota pubblicata da uno di noi (Nasini) con M. G. Levi, intitolata: *Sopra la radioattività di materiali italiani*, comparsa nella Gazzetta Chimica, anno XL, part. II, 1910. Viene detto in questa Nota, a proposito dei materiali esaminati: « quelli dell'isola di Montecristo ci vennero cortesemente inviati dall'Amministrazione della Casa Reale per ordine diretto di S. M. il Re. Essi presentavano speciale interesse per la presenza, intraveduta in materiali dell'isola stessa dal prof. G. Roster, di tracce di uranite, che, come è noto, è fosfato di uranio e di rame ». In nota a piè di pagina è poi detto: « Questo granito contiene rame e tracce di uranio; vedi a tale proposito: R. Nasini e F. Ageno, *Sulla presenza dell'uranio in rocce italiane* (Rend. Acc. Lincei, 1909).

(4) Gazz. chim., XXIV, 1, 1894, pag. 97.