

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica fisica. — Ancora su una formula per l'indice di rifrazione dei miscugli binarii. — Risposta a una critica del sig. A. Mazzucchelli. Nota di F. SGHWERS, presentata dal Socio R. NASINI.

L'argomento principale — il nodo della quistione — mi pare esaurito colla Nota precedente ⁽¹⁾; ma poichè il mio contraddittore è tornato un'altra volta su argomenti già discussi, mi trovo nella necessità di ripetere e con altre parole ciò che ho già detto: ne domando scusa al lettore.

Per quanto concerne l'influenza della compressione dei liquidi puri, ho mostrato che, con le formule $\frac{d_1 - d}{d_1} = A \frac{n_1 - n}{n_1}$ (d e n essendo la densità e l'indice alla pressione atmosferica, d_1 e n_1 i valori corrispondenti ad una pressione più elevata), si ottengono per A valori caratteristici per ciascuna sostanza. Trascrivendo la formula ⁽²⁾ e sostituendo la considerazione del volume a quella della densità, il mio contraddittore ha ancora commesso lo stesso errore dell'altra volta, dimenticando il segno 1 all' n del denominatore nel membro di destra. Si deve infatti avere

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

oppure

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

⁽¹⁾ V. questi Rendiconti pag. 447.

⁽²⁾ Non essendo state da me corrette le bozze di stampa, parecchie formule nella mia risposta contengono errori. Ecco l'errata corrige:

pag. 513, linea 1,	leggere:	$n_v = \frac{p_1 + p_2}{n_1 + n_2}$
" " " 28	"	$\frac{d_1 - d}{d_1} = A \frac{n_1 - n}{n_1}$
" " " 31	"	$\frac{v - v_1}{v} = A \frac{n_1 - n}{n_1}$
" 514 " 2	"	$\frac{v_1 - v}{v_1} = A \frac{n - n_1}{n}$
" 515 " 13	"	$n - 1.$

ma in nessun caso

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

giacchè in questa ultima formula, si esprimono i cambiamenti di densità (o di volume) in percentuali della densità (o del volume) prima della compressione $\left(1 - \frac{v_1}{v} \text{ ossia } 1 - \frac{d}{d_1}\right)$, e i cambiamenti d'indice in percentuali dell'indice dopo compressione $\left(\frac{n_1}{n} - 1\right)$ invece di farlo anche qui prima della compressione $\left(1 - \frac{n}{n_1}\right)$. L'errore può essere trascurabile quando i cambiamenti da valutare sono piccoli, come nei casi esaminati; ma è nondimeno un errore. Che questo non accada nella mia formula risulta abbastanza chiaramente dal mio lavoro, che consiglierò ancora una volta al sig. Mazzucchelli di rileggere con attenzione; dovrebbe far lo stesso coi lavori di Roentgen e Zehnder, e così non ripeterebbe più l'affermazione che io abbia fatto una confusione fra volume e densità. Eppure sì, c'è un caso nel quale ho impiegato indifferentemente le parole volume e densità, perchè avevo il diritto di far questa « confusione »: è quando si tratta di esprimere i cambiamenti (positivi o negativi) avvenuti dopo mescolanza o dopo pressione. Visto che questa distinzione pare sia sfuggita al sig. Mazzucchelli, forse capirà meglio il semplice ragionamento seguente: per trovare i cambiamenti nelle percentuali dopo la mescolanza si sottrae dall'unità il rapporto $\frac{d_v}{d}$, ossia il rapporto rovesciato $\frac{v}{v_v}$, e si trova naturalmente un valore *identico* per le percentuali. In tal caso, mi pare sia indifferente il dire « percentuali del volume » o « percentuali della densità ». Per ciò che riguarda la questione di denominazione, non potrò mai rassegnarmi ad adoperare la parola « dilatazione » quando si osserva che dopo mescolanza di due liquidi la densità è divenuta più grande (ossia il volume più piccolo); e avevo detto finora che in tal caso si ha una « contrazione » (della densità o del volume, poco importa), senza immaginarmi che potesse sorgere un dubbio riguardo al significato di questa parola, che è sempre stata di uso corrente e della quale il senso fisico risulta senz'altro dalle tabelle numeriche. Vedo che ho avuto torto di credere questo, e da oggi prendo la decisione di non parlar più che di « cambiamenti » della densità e dell'indice di rifrazione, chiamandoli « positivi » quando i valori osservati sono più grandi dei calcolati e « negativi » nel caso inverso. Non è altro che un piccolo mutamento di terminologia che non influisce, nè sui risultati, nè sul modo di rappresentarli.

Nella sua prima Nota critica, il sig. Mazzucchelli parlava della formula di Schrauf ⁽¹⁾ « cui si può dare la forma $\frac{D - D_0}{D} = \frac{N - N_0}{N - 1}$ » (pag. 756, lin. 14-15) ed io avevo dichiarato che non potevo capire questa trasformazione. Ora ho imparato dalla sua seconda critica che questa espressione è una combinazione di due formule (ciò che è molto differente), tra la così detta di Schrauf e quella di Mazzucchelli per n_v (o N_0). Quest'ultima è, come ho mostrato, l'indice *teorico* espresso in $\frac{p_1 n_1}{d_1} \%$ e $\frac{p_2 n_2}{d_2} \%$. La formula di Schrauf — o meglio, l'applicazione ai miscugli fatta da vari autori, come per esempio Pulfrich, della formula di Biot-Arago — è

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

N e D rappresentando ora la densità e l'indice *osservati*: però questa formula implica « a priori » che i cambiamenti di N e di D in seguito alla mescolanza siano trascurabili o che siano tali da compensarsi nell'espressione $\frac{N - 1}{D}$. Che tanto l'una quanto l'altra di queste ipotesi siano inesatte, risulta abbastanza chiaramente dal mio studio in discussione. Ora, trasformando, secondo le indicazioni del Mazzucchelli, nella sua formula per N_0 i valori N_0, N_1 e N_2 nei valori $N_0 - 1, N_1 - 1$ e $N_2 - 1$, si ottiene effettivamente il membro di destra eguale a quello della formula di Schrauf. Ma sarebbe puerile il porre ora l'uguaglianza tra i due membri di sinistra: la sola cosa che si può dedurre è che la formula di Schrauf è inesatta, o diciamo meglio, solamente approssimativa, e che sarebbe buona solamente in due casi, come ho già detto ripetutamente, cioè: 1) quando il miscuglio non cambia nè di densità, nè d'indice; 2) quando le variazioni di D e di $N - 1$ si equivalgono. Lo scopo principale del mio studio essendo precisamente stato di mostrare che ciò non avviene mai, è veramente incredibile che il mio contraddittore non se ne sia accorto.

Passando ad un altro punto, mi domando invano quale possa essere l'intenzione del Mazzucchelli quando ricerca che cosa divengono le mie formule per d_v e per n_v se la quantità di una delle sostanze diviene piccolissima, poichè queste relazioni sono per la loro natura indipendenti delle proporzioni di p_1 e p_2 , come del resto il valore A che se ne deduce. Ma se il senso fisico mi sfugge, sono disposto a discutere il punto di vista ma-

(1) È stato il sig. Mazzucchelli stesso — e non io — che ha erroneamente chiamato così la formula di cui si tratta, e non avevo creduto opportuno di rilevare tal piccolo sbaglio. Ma il rimprovero essendo ora rivolto a me (2^a critica, pag. 703), domanderò al mio contraddittore di rileggere con più attenzione ciò che ne ho detto (J. chim. phys., 1910, pag. 636 (lin. 25) e Mém. Acad. Roy. Belgique, 1911, pag. 9, lin. 26).

tematico. Mazzucchelli abbandona ora la sua ipotesi d'una sostanza di « peso nullo, e di volume diverso da zero », alla quale non avrei mai potuto accomodarmi e mi consiglia ora di sostituire a p_2 un piccolissimo valore ε , e pretende che bisogna « eseguire gli sviluppi opportuni, e eliminare tutte le grandezze che hanno per fattore ε » per rendersi conto che « d è variato, mentre n è rimasto lo stesso ». Ora, senza ricorrere a qualsiasi dimostrazione matematica, basta riguardare le due formule di cui si tratta, cioè:

$$d_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2}} \quad \text{e} \quad n_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{n_1} + \frac{p_2}{n_2}}$$

per capire che, quale si sia il valore che si dà a p_2 tra zero e l'infinito, il valore finale di d_v e quello di n_v dovranno per forza avere una completa similitudine: con una sola ipotesi sulla grandezza di p_2 nelle due formule, è assolutamente impossibile trovare $d_v \geq d_1$ (o $d_v \geq d_1 + d_2$), mentre $n_v = n_1$ (ossia $n_v = n_1 + n_2$). Per quanto modeste, le formule matematiche del Mazzucchelli non sono nemmeno giuste. Questo punto è molto importante, poichè il mio contraddittore s'appoggia su questo ragionamento falso per difendere la sua tesi di compensazione algebrica; per dir meglio, il Mazzucchelli accenna solamente alla *possibilità* d'una spiegazione su tale base, poichè non mi è chiaro come questa spiegazione « 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 che stanno semplicemente in relazione cogli aumenti dell'indice di rifrazione di quelle sostanze organiche ».

Concludendo, il Mazzucchelli, pur riconoscendo il valore « empirico » delle regolarità da me trovate, si lagna della mancanza d'una teoria generale. Ho a suo tempo posto in rilievo anch'io l'impossibilità di spiegare colle teorie correnti le nuove conclusioni che si deducono dalle mie esperienze; ma ho anche accennato a varie riprese alle basi d'una teoria includente i nuovi fatti osservati. L'argomento richiede però ancora molti studi sperimentali, e sempre si osservano fenomeni inaspettati, cosicchè al mio parere una teoria completa mancherebbe per ora di base sufficiente. Ma forse qualcun'altro potrà ideare tale teoria basandosi su quanto è già noto; e mi piacerebbe vedere il mio contraddittore raggiungere tale scopo. Ma prima di tutto — ed è questa l'idea primordiale di questa risposta — bisognava essere d'accordo sulle formule impiegate e sul loro significato. Se le regolarità stabilite non sono altro che « conseguenze aritmetiche e *infecunde* di regolarità già note » (prima critica, pag. 754, lin. 32-33), non c'è bisogno di nessuna teoria; se sono invece risultati « interessanti e degni di nota » (seconda critica, pag. 707, lin. 33), è indispensabile essere pienamente d'accordo al riguardo delle formule da impiegarsi, ed è impossibile

che si possa giungere allo stesso risultato con formule che sono essenzialmente diverse, come ho dimostrato.

Credo che ormai si sia discusso abbastanza a questo proposito, e per conto mio non voglio più tornare un'altra volta sugli argomenti finora trattati; ma sarò sempre pronto a discuterne di nuovi, specie per quanto concerne le Note ⁽¹⁾ da me ulteriormente pubblicate in prosecuzione allo studio precedentemente intrapreso.

Chimica. — *Sui borati. CaO-B²O³-H²O a 30°.* Nota di U. SBORGI, presentata dal Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Ricerche sopra alcuni dichetoni aromatici* ⁽²⁾. Nota preliminare del dott. LUIGI ALESSANDRI, presentata dal Socio A. ANGELI.

H. v. Pechmann, a cui spetta il merito d'aver dimostrato con le sue classiche ricerche la grande capacità di reagire del diazometano, nella Nota: *Sopra l'addizione del diazometano ai chinoni* ⁽³⁾ afferma che anche il β naftochinone reagisce col diazometano, ma non ottenne che un olio vischioso.

Non trovando nelle comunicazioni posteriori altri accenni a questa reazione, e sospettando che il risultato di essa dipendesse dalla decomponibilità grande del β -naftochinone, volli ripeterla su qualche altro dichetone.

Il fenantrenchinone, il quale nel suo comportamento assomiglia assai al β -naftochinone ma è alquanto più stabile, messo a reagire col diazometano dette subito con buon rendimento un bellissimo prodotto cristallino, privo di azoto, che invece si sviluppa durante la reazione; esso non può, quindi, rientrare nella serie dei prodotti descritti nella Nota citata del Pechmann.

Nella soluzione eterea di diazometano, ottenuta distillando infino a che si svolgeva tale gas la mescolanza di 12 cc. di nitrosometiluretano con cc. 14,4 di potassa metilica al 25 % e 480 cc. d'etere solforico anidro, vennero introdotti in una volta gr. 6,5 di fenantrenchinone ben polverizzato e secco. Il pallone contenente la soluzione eterea era immerso in acqua fredda per

⁽¹⁾ Queste sono: Rend. R. Accad. Lincei (I), 1911, 398-405; Bulletin Académ. Roy. Belgique, 1912, pp. 55-80; 252-282; 283-291; 525-543; 610-655 e 719-752.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi superiori di Firenze.

⁽³⁾ H. v. Pechmann ed Eugenio Seefl, Berl. Ber., 32, II, pag. 2292 (1899).