

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIII.

1916

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTI. PIO BEFANI

1916

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 5 novembre 1916.

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica-fisica. — *Sui cristalli misti (Mg, Zn) SO₄ + 7 H₂O.*
Nota del Socio C. VIOLA.

Ho fatto un tentativo per dimostrare se certi cristalli misti, dei quali si ritiene essere soluzioni solide, sieno veramente tali o non piuttosto miscele meccaniche omogenee. Mi sono posto, in altre parole, in campo incerto per risolvere il problema in uno o nell'altro senso, esaminando ancora se le dimostrazioni teoriche e i risultati sperimentali siano esaurienti per l'una o l'altra ipotesi.

Ho incominciato le esperienze con i cristalli misti (Mg. Zn) SO₄ + 7 aq, che, come è noto, si presentano in tutte le proporzioni senza lacune⁽¹⁾. Ne dò comunicazione subito, benchè altre esperienze sieno in corso. Si sogliono considerare vere sostanze isomorfe Mg SO₄ + 7 aq e Zn SO₄ + 7 aq, cristallizzanti nel trimetrico, simmetria bisfenoidale con costanti vicinissime e proprietà fisiche analoghe alla temperatura ordinaria⁽²⁾. Le dette sostanze sono isomorfe non perchè danno cristalli misti in tutte le proporzioni, senza lacune e senza sali doppi, ma perchè la loro struttura cristallina è la stessa, e i due elementi Mg e Zn possono vicariare non solo qui, ma anche in altri composti. Infatti la proprietà di dare cristalli misti in tutte le proporzioni

(1) W. Nernst, *Traité de Chimie générale*. Paris, 1911, 132.

(2) Come è noto il solfato magnesico ettaidrato cristallizza anche nel monocino, modificazione labile, isomorfo col vitriolo di ferro.

si ripete in sostanze, le quali non hanno nemmeno la base dell'isomorfismo come albite e anortite, cloruro ferrico e cloruro ammonico ⁽¹⁾, ecc.

Sia o no la miscibilità in relazione con l'isomorfismo, poco monta per l'argomento qui trattato.

Il problema verte su fenomeni concreti, vale a dire se i cristalli misti, di cui vedremo le proprietà, sieno soluzioni solide nel senso di van't Hoff ⁽²⁾, ovvero semplicemente miscele meccaniche omogenee, vale a dire sovrapposizioni di lamelle sottilissime in intima aderenza.

Il materiale non estremamente purissimo, benchè proveniente dalla casa Erba di Milano, fu sciolto e fatto cristallizzare a diverse temperature, in spazi chiusi contenenti acido solforico concentrato per avere evaporazione uniforme e lenta e quindi reversibilità. Le misure sono state eseguite a temperature fra 20° e 32°. Ma i risultati ottenuti non sono molto diversi fra queste diverse temperature, sicchè basterà riferire quelle eseguite e ripetute a 30°, temperatura quasi costante di estate negli ambienti del laboratorio.

* * *

Mg SO₄ + 7 aq.

Il peso specifico di questo idrato misurato col picnometro sopra gr. 1.0441 di sostanza è risultato di 1.676. Non è molto diverso dalle misure conosciute:

1.677	Johnsen ⁽³⁾
1.677	Retgers ⁽⁴⁾
1.684-1.691	Petterson ⁽⁵⁾ .
1.678	Thorpe e Watts ⁽⁶⁾
1.694	Topsoe e Christiansen ⁽⁷⁾ .

I cristalli ottenuti alla temperatura di 30° da una soluzione satura, avente il peso specifico 1,2966 (misurato con la bilancia di Westphal) sono allungati a terminazioni irregolari ma complete. La fig. 1 ne dà un'effigie ideale avente le dimensioni 2 × 3 × 6 mm.

(1) Nernst, *Traité de Chimie générale*. Paris 1911, 131.

(2) van't Hoff, *Zeitschr. physik. Chemie*. 5, 322, (1890).

(3) N. Jahrb. f. Min. (1907), BB. 23, 315.

(4) *Zeitsch. f. physik. Chemie* (1889), 3, 534.

(5) *Nova Acta Upsala* (1874).

(6) *Journ. Chem. Soc., London* 37, 102.

(7) *Ann. chim., phys.* (1874) (5), 1, 63.

In questi cristalli così ottenuti spicca abbastanza bene il carattere bisfenoidale. Le misure su 4 cristalli furono abbastanza concordanti, offrendo le facce buoni riflessi e unici. Ecco gli angoli misurati:

$$\begin{aligned} 110 : \bar{1}\bar{1}0 &= 89^{\circ}.24' \frac{1}{2}, \\ 101 : \bar{1}01 &= 60.01, \\ 111 : 001 &= 38.57 \frac{1}{3}, \end{aligned}$$

che non differiscono di molto dalle misure conosciute. Infatti:

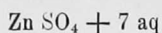
Broocke (1)	Rammelsberg (2)
110 : $\bar{1}\bar{1}0 = 89^{\circ}.26'$	89.02
101 : $\bar{1}01 = 60.0$	60.27 calcolato
111 : 001 = 39.3	39.11.

I cristalli di $Mg SO_4 + 7 aq$ puri tolti dalla soluzione satura, asciugati ripetutamente fra carta bibula, si conservano bene in atmosfera secca, e le loro facce rimangono parecchi giorni perfettamente speculari; onde le misure degli angoli possono farsi agevolmente. Per dimostrare la conservazione di detti cristalli in ambiente secco, ne ho scelti due a facce lisce e limpidissimi dal peso complessivo di gr. 0.4448 e li ho collocati in ambiente secco, tenuto tale con acido solforico concentrato. Ecco le pesate dopo diverse ore di permanenza in detto ambiente, e ridotte a 1 gr. di sostanza:

gr. 1.0000	ore	0
" 1.0000	"	9
" 0.9995	"	12
" 0.9977	"	31
" 0.9957	"	78
" 0.9930	"	210
" 0.9787	"	300

È necessario che la permanenza dei cristalli in ambiente secco sia di parecchi giorni prima che essi perdono la loro limpidezza, e si coprono di una leggera velatura bianca. La trasformazione di $Mg SO_4 + 7 aq$ è probabilmente in $Mg SO_4 + 6 aq$ e forse anche in idrati più bassi.

* * *



Ho ottenuto questi cristalli con la stessa facilità, con cui si ottengono i precedenti. Il loro peso specifico misurato col picnometro sopra gr. 0.9057 di sostanza è 1.9354, un po' più basso delle misure conosciute:

(1) Ann. of Philos. (1823), 22, 40.

(2) Poggendorfs. Ann. d. Phys. (1854), 91, 342.

2.008	Topsoe e Christiansen (1),
1.976	Hoeker (2),
1.974	Thorpe e Watts (3),
1.953	Schiff (4),
1.954	Schroeder (5).

I cristalli ottenuti a temperatura di circa 30° da soluzione satura, avente il peso specifico 1.4175, sono in generale più tozzi in confronto di quelli di $MgSO_4 + 7 aq$ con terminazioni per lo più regolari, tanto che dal loro sviluppo non apparisce distintamente la simmetria bisfenoidale. Essi si appoggiano nel fondo del cristallizzatore con una faccia del prisma $\{110\}$. La fig. 2 dà una effigie ideale di questi cristalli aventi le dimensioni medie di $2 \times 2 \times 7$ mm. Le misure su tre cristalli hanno dato

$$\begin{aligned} 110 : \bar{1}\bar{1}0 &= 88^\circ.40', \\ 101 : \bar{1}01 &= 60.40 \quad \text{calcolato} \\ 111 : 001 &= 38.55, \end{aligned}$$

che non differiscono di molto dagli angoli conosciuti, fra loro pure abbastanza discordi:

Brooke (6)	Rammelsberg (7)
$110 : \bar{1}\bar{1}0 = 88^\circ.53'$	$89^\circ.22'$
$101 : \bar{1}01 = 60.0 \frac{2}{3}$ calcolato	60.54 calcolato
$111 : 001 = 38.58$	$39.35.$

I cristalli di $ZnSO_4 + 7 aq$ tolti dalla soluzione satura dal peso specifico 1.4175 (misurato con la bilancia di Westphal a 30° C., seccati ripetutamente fra carta bibula, si conservano bene in atmosfera umida; sicchè col riguardo a questa proprietà, le loro facce rimanendo speculari e dando perciò buoni riflessi unici, si prestano facilmente a misure goniometriche. Ma in atmosfera secca essi perdono tosto il loro splendore, si appannano e si coprono di una pattina bianca opaca, perdendo acqua. Probabilmente in atmosfera secca, dopo breve permanenza si trasformano in solfato anidro.

(1) Vid. Selsk. Skr. Kopenhagen (1873) (5), 9, 703.

(2) Philos. Magaz. (3). 27, 213.

(3) Journ. Chem. Soc., London 37, 102.

(4) Lieb. Ann. 107, 72 (1858).

(5) Jahr. pr. Chemie (2). 19, 274 (1879).

(6) Annals of Philos. (1823), 22, 437.

(7) Handb. d. Krystall.-physikal. Chemie, Leipzig (1881), 1, 416.

Anche di questi cristalli ho voluto rendermi ragione della loro stabilità o rispettivamente instabilità in ambiente secco. A quest'oggetto alcuni limpidissimi e lucenti cristalli dal peso complessivo di gr. 3.3721 furono collocati come precedentemente in ambiente secco, tenuto tale con acido sol-

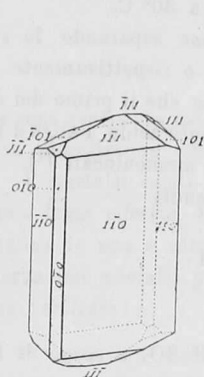


FIG. 1.

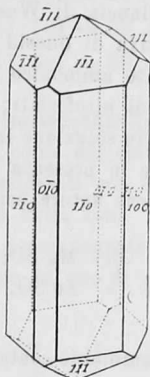


FIG. 2.

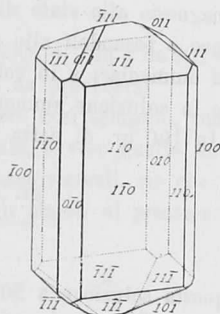


FIG. 3.

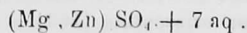
forico concentrato. Ecco le pesate dopo varie ore di permanenza in detto ambiente riferite a 1 gr. di sostanza:

gr. 1.0000	ore 0
" 0.9967	" 1
" 0.9862	" 5
" 0.9361	" 27
" 0.8213	" 72

In capo a pochi minuti (10-15 circa) i cristalli di $ZnSO_4 + 7aq$ in ambiente secco divengono opachi, si coprono uniformemente di una pattina bianca senza tracce sulla loro superficie di parti inalterate.

Mi sono servito spesse volte di questo criterio per distinguere gli idrati di Zn dagli idrati di Mg; collocati i detti cristalli limpidi in ambiente secco, i primi divengono opachi dopo pochi minuti, gli ultimi si conservano limpidi per molte ore, come di sopra si è detto. Questa diversa alterabilità, dovuta alla diversa tensione del vapore a eguale temperatura, si ripete nei cristalli misti.

* * *



Sciogliendo in acqua distillata i due sali $MgSO_4 + 7aq$ e $ZnSO_4 + 7aq$ si ottengono soluzioni sature in diverse proporzioni per la

stessa temperatura. Io ho sperimentato a due temperature 25° e 30° C. Facendo cristallizzare la soluzione si ottengono dalle dette soluzioni cristalli misti, le cui proporzioni sono diverse da quelle delle soluzioni corrispondenti.

Una soluzione della quale ottenni cristalli misti, aveva il peso specifico 1.3836 (misurato con la bilancia di Westphal) a 30° C.

Ho fatto l'analisi quantitativa di questa soluzione separando lo zinco dal magnesio allo stato di fosfato ammonico zincico o rispettivamente magnesiacco e pesandoli allo stato di pirofosfati; essendo che il primo dei detti fosfati ammoniaci è in solubile in soluzione leggermente acida, l'altro è insolubile in soluzione ammoniacale in presenza di sali ammoniacali (1).

In 100 gr. di detta soluzione satura sono contenuti

gr. 26.40 di $Mg SO_4 + 7 aq$,
" 14.84 " $Zn SO_4 + 7 aq$.

Da questa soluzione a 30° in ambiente contenente H_2SO_4 a scopo di lenta evaporazione, ho separato cristalli misti del seguente tenore:

gr. 58.70 di $Mg SO_4 + 7 aq$,
" 41.30 " $Zn SO_4 + 7 aq$,
" 100 — " $(Mg, Zn) SO_4 + 7 aq$,

la cui determinazione fu eseguita con lo stesso procedimento di poc'anzi.

Poichè con la separazione dei cristalli misti, la soluzione viene di qualche poco a modificarsi, ho fatto eseguire la cristallizzazione in bicchieri relativamente grandi e in grande quantità di soluzione. Ma la soverchia esattezza, a questo riguardo, è superflua per i risultati, a cui si vuol arrivare. I cristalli misti così ottenuti hanno il peso specifico di 1.7834 misurato col picnometro e sopra gr. 0.5757 di sostanza. Calcolando il peso specifico di essi col metodo di Retgers, supponendo che questa quantità sia additiva, si ottiene 1.7831. Una siffatta coincidenza è certamente fortuita, poichè l'errore nel peso specifico può cadere nella terza decimale. Vi sono casi in cui il picnometro non assicura nemmeno la seconda, ma ciò non riguarda questa determinazione.

I cristalli misti così individuati sono abbastanza regolari, allungati, con terminazioni incomplete, un po' schiacciati nella direzione perpendicolare a $(1\bar{1}0)$. I due bistenoidi $\{111\}$ e $\{1\bar{1}1\}$ sono un po' diversamente sviluppati, sicchè ne emerge la simmetria bistenoidale. Sorprende lo sviluppo di sole due facce del prisma orizzontale $\{101\}$ e del prisma $\{011\}$. L'effigie della fig. 3 è tolta da questi dati e da cristalli aventi le dimensioni

(1) L. L. de Koninck, *Traité de Chimie analytique minérale* (1911). 2. 159, 475, 617.

$2 \times 3 \times 6$. Anche i cristalli misti $(Mg, Zn)SO_4 + 7aq$ come i cristalli puri $MgSO_4 + 7aq$ e $ZnSO_4 + 7aq$ si trovano nel fondo del cristallizzatore appoggiati con una delle facce del prisma $\{110\}$. Da tre cristalli si sono avute le seguenti medie:

$$110:\bar{1}\bar{1}0 = 89^\circ.15' \frac{1}{2},$$

$$101:\bar{1}01 = 59.57,$$

$$111:001 = 38.55,$$

che sono contenute nei limiti corrispondenti a $MgSO_4 + 7aq$ e $ZnSO_4 + 7aq$, salvo piccolissime differenze, come del resto era da prevedersi.

I cristalli misti qui considerati non sono però così semplici, come abbiamo testè riferito. Le facce della zona verticale, ovvero quelle terminali o infine le une e altre sono accompagnate da facce vicinali, cioè che non si osserva nei cristalli puri. Ecco in uno di essi 'gli angoli di posizione della zona verticale:

	φ		φ
(100)	0. 0'	(100)	0. 0'
(110)	+ 44.25	($\bar{1}\bar{1}0$)	— { 44.33 44.22
(010)	+ 89.50	($0\bar{1}0$)	— 90.10
($\bar{1}\bar{1}0$)	+ 135.21	($\bar{1}\bar{1}0$)	— { 135.14 134.42
($\bar{1}00$)	+ { 179.48 178.17	($\bar{1}00$)	— { 180.12 181.43

In un secondo di essi gli angoli di posizione fanno rilevare le facce vicinali nelle terminazioni, come segue:

	φ	ϱ		φ	ϱ
(100)	0. 0' . . .	90. 0'	(100)	0. 0' . . .	90. 0'
(111)	+ 44.33 . . .	39.07	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	— 44.18 . . .	38.56
(011)	+ 90.41 . . .	29.47	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	— { 136.11 135.21 . . .	38.22
($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	+ { 136.09 . . . 137.00 . . .	{ 37.46 40.03	($\bar{1}01$)	— 179.36 . . .	{ 29.55 29.35

I cristalli misti $(Mg, Zn)SO_4 + 7aq$ qui individuati furono collocati in ambiente secco, così mantenuto con H_2SO_4 concentrato, col progetto di determinare il tempo della loro conservazione o rispettivamente alterazione.

Si sono fatte due esperienze in condizioni eguali di ambiente, di superficie e di peso, prendendo 1g. di sostanza. I cristalli scelti erano traspa-

renti, limpidi e a facce speculari. Il tempo di permanenza è qui indicato in ore:

	I	II	ore	0
gr.	1.0000	1.0000		
	0.9989	0.9990		4
	0.9806	0.9891		16
	0.9723	0.9703		24

L'alterazione dei cristalli misti è più rapida che nei cristalli puri di Mg. ed è più lenta che nei cristalli puri di Zn.

Secondariamente essa non è perfettamente eguale nelle due prove.

In terzo luogo essa non è uniforme su tutta la superficie di un cristallo. La pattina bianca che riveste i cristalli misti alterati è analoga a quella che riveste i cristalli di $ZnSO_4 + 7aq$ alterati; ma in quelli la pattina non è uniforme. Con discreto ingrandimento si osserva sulla superficie dei cristalli alterati una divisione omogenea di particelle alterate frammiste a particelle sane. Riferendomi alle precedenti osservazioni devo concludere che le particelle alterate e velate di pattina bianca sono costituite di $ZnSO_4 + 7aq$, e le particelle rimaste sane sono costituite di $MgSO_4 + 7aq$. Così si può spiegare perchè l'alterazione è ritardata, e perchè non è sempre la stessa in tutti i cristalli dallo stesso volume e dalla stessa superficie circa. I fenomeni qui riferiti che presentano i cristalli misti in ambiente secco, sono tanto più evidenti, quanto più piccola è la permanenza di essi in detto ambiente. Bastano pochi minuti di permanenza in ambiente secco, per riconoscere subito sulla superficie del cristallo quali sono le particelle costituite dell'una o dell'altra sostanza.

* * *

CONCLUSIONE.

Le esperienze sopra descritte permettono di concludere che i cristalli misti $(Mg, Zn)SO_4 + 7aq$ sono costituiti da lamelle finissime di $MgSO_4 + 7aq$ e di $ZnSO_4 + 7aq$, successivamente alternate, dando luogo a un complesso omogeneo e continuo. I detti cristalli misti sono dunque miscele meccaniche omogenee, e non miscele fisiche, quali le soluzioni solide di Van't Hoff⁽¹⁾. Il modo di alterazione di detti cristalli misti in confronto con l'alterazione dei cristalli puri, ottenuti nelle stesse condizioni di ambiente e di temperatura, è la ragione principale su cui si fonda questa conclusione; essa

(¹) I. H. van't Hoff, *Ueber feste Lösungen und Molekulargewichtsbestimmung an festen Körpern*. Zeitschr. f. physikalische Chemie (1890), 5, 322; G. Bruni, *Ueber feste Lösungen und Isomorphismus*. Leipzig (1908).

è altresì avvalorata dalle facce vicinali osservate nei cristalli misti e non nei cristalli puri.

Questa conclusione non può passare senza osservazioni e considerazioni d'indole generale, che riguardano appunto la differenza fra miscele omogenee e soluzioni solide.

* * *

OSSERVAZIONI.

In appoggio alle soluzioni solide, che dovrebbero essere i cristalli misti di sostanze isomorfe in tutte le proporzioni, I. H. van't Hoff⁽¹⁾ cita molti esempî, fra i quali hanno speciale interesse quelli osservati da v. Hauer e Lehmann. Fra questi esempî vi è il solfato piombico in miscela con i rispettivi solfati calcico e stronzitico, l'allume ferrico in miscela con l'allume alluminico, il formiato ramico in miscela con i rispettivi formiati baritico e stronzitico e altri.

L'osservazione che a questo riguardo fu fatta, è che i cristalli misti si disgregano molto più lentamente che i cristalli puri. Dobbiamo a van't Hoff la spiegazione di questo fenomeno. Egli dimostrò che i componenti dei cristalli misti hanno la tensione del vapore più bassa di quella corrispondente agli stessi componenti trovantesi nello stato libero; fenomeno che è stato dimostrato per tutte le soluzioni in generale, l'abbassamento della tensione del vapore essendo funzione della pressione osmotica, a sua volta funzione lineare della concentrazione. Hollmann⁽²⁾ fece misure in proposito. Ulteriori osservazioni e più importanti per il principio delle soluzioni solide furono fatte da van Beylert⁽³⁾, Beckmann⁽⁴⁾ e specialmente da G. Bruni⁽⁵⁾.

Dobbiamo qui esaminare il problema generale per giustificare la nostra conclusione, se le miscele meccaniche omogenee rientrano come tutti i complessi omogenei nella legge delle fasi di Gibb, se un abbassamento della tensione del vapore sia unicamente dovuta alle soluzioni, ovvero ancora alle miscele meccaniche omogenee; e se i fenomeni connessi con esso abbassamento possono verificarsi così nelle miscele meccaniche senza pressione osmotica, come nelle soluzioni dotate di pressione osmotica; vale a dire si tratta

(1) I. H. van't Hoff, *Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie* (1901), II, 63.

(2) R. Hollmann, *Ueber die Dampfspannung von Mischkrystallen einiger isomorpher Salzhhydrate*, *Zeitschr. f. phys. Chemie* (1901), 37, 193.

(3) Van Beylert, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 8, 343.

(4) Beckmann e Stock, *Zeitschr. f. physik. Chemie*, 17, 120; 22, 609.

(5) G. Bruni, *Ueber feste Lösungen und Isomorphismus*. Leipzig (1908); Id., *Ricerche teoriche e sperimentali sulle soluzioni solide*. R. Acc. Linc., *Memorie* (1912), (5), IX, 39.

di esaminare se a questo riguardo le miscele meccaniche, come fasi uniche, valgano le soluzioni (liquide o solide), la cui differenza consiste solo nel fenomeno della diffusione, che in quelle necessariamente manca affatto.

Le miscele meccaniche si devono distinguere in conglomerati sciolti e in miscele omogenee costituite da particelle finissime in intima aderenza; i conglomerati non possono considerarsi come fasi uniche, ossia complessi omogenei. Per le miscele meccaniche omogenee come fasi vale la legge di Gibb, quando esse non possono dissolversi senza spesa di lavoro, nè costituirsi senza il corrispettivo guadagno, in guisa che la loro trasformazione è reversibile. Credo di avere dato ragione di questo fatto (1).

Sia D la forza di adesione di due particelle eterogenee per unità di area, e sia ε la distanza, a cui esse devono essere portate, affinché cessi l'adesione D ; il lavoro necessario per dissolvere una miscela meccanica omogenea sarà naturalmente dell'ordine

$$I = \frac{1}{2} \int_0^s D \varepsilon ds,$$

esteso a tutta la superficie di contatto s .

Se la tensione del vapore di uno dei componenti fosse eguale o maggiore di quella che il componente avrebbe allo stato libero, sarebbe possibile guadagnare del lavoro dal nulla, percorrendo un ciclo completo, e precisamente il lavoro

$$2I = \int_0^s D \varepsilon ds$$

Essendo questo naturalmente inammissibile, è necessario che la tensione del vapore del componente allo stato legato (a una miscela) sia minore di quella del vapore dello stesso componente allo stato libero.

Lo stesso ragionamento può valere per dimostrare che il punto di fusione di un componente legato ad altri deve essere più basso che quello del componente libero alla stessa pressione. Altrettanto vale per il grado di solubilità di un componente solido in un solvente liquido, legato ad altri componenti, sia per effetto di una soluzione solida, sia per effetto di una miscela meccanica omogenea.

E. Sommerfeld (2) e W. Nernst (3) dichiarano esplicitamente che nel

(1) C. Viola, *Sulla legge delle fasi di Gibb*. R. Accademia dei Lincei, Rendiconti 1916, 2° sem., pag. 245.

(2) E. Sommerfeld, *Thermochemische und thermodynamische Methoden, angewandt auf den Vorgang der Bildung von Mischkristallen*. Neues Jahrb. f. Min. Geol. ecc., (1900), B. 13, 434-468.

(3) W. Nernst, *Traité de Chimie générale*. Paris (1911), pag. 125.

formarsi una soluzione di carattere generale, liquida o solida, intervengono sempre variazioni

1. nell'energia totale,
2. nell'energia libera.

Sommerfeld ⁽¹⁾ inoltre osserva che queste due variazioni sono sufficienti, anzi le sole caratteristiche per separare una soluzione solida da una miscela meccanica come fase degli stessi componenti. Prima di rispondere a Sommerfeld, bisogna rilevare che egli nella miscela meccanica ha di mira unicamente un conglomerato.

Sommerfeld nel dimostrare come la variazione nell'energia totale possa essere un carattere della soluzione solida per rispetto a una miscela meccanica omogenea parte da un postulato, che si deve provare.

Sia Q la quantità di calore che si partecipa a una miscela meccanica omogenea, per via diretta o indiretta, per ottenere un conglomerato di due componenti.

Essa quantità Q ha due uffici: innalza la temperatura di $t^\circ C.$ e scinde l'intimo contatto fra i due componenti eterogenei. Nel supposto che questa trasformazione si compia senza lavoro esterno, il calore Q sarà eguale all'aumento dell'energia totale U , comprendente l'incremento dell'energia cinetica W e dell'energia potenziale P , sicchè

$$Q = U = W + P,$$

espresso tutto nella stessa unità. Il calorico specifico del conglomerato sia c_0 . quantità additiva delle capacità calorifiche c' e c'' dei due componenti. Sia inoltre c il calorico specifico della miscela meccanica omogenea, che pel momento vogliamo supporre diversa di c_0 . Si avrà intanto

$$W = (c - c_0) t,$$

per l'unità di massa.

Il lavoro della forza di adesione necessario per ottenere la scissione della miscela meccanica omogenea, abbiamo già indicato con

$$I = \frac{1}{2} \int_0^s D \varepsilon ds,$$

sicchè si avrà

$$P = \frac{A}{2} \int_0^s D \varepsilon ds,$$

essendo A il coefficiente termico del lavoro. Così potremo scrivere

$$Q = (c - c_0) t + \frac{A}{2} \int_0^s D \varepsilon ds.$$

(1) E. Sommerfeld, op. cit.

Se l'effetto così ottenuto dovesse compiersi senza guadagno nè spesa di calore, avremo l'eguaglianza

$$2(c_0 - c)t = A \int_0^s D \varepsilon ds.$$

Sommerfeld (1) suppone senz'altro che il secondo termine di questa equazione sia zero; e allora ottiene naturalmente

$$c = c_0;$$

vale a dire egli ottiene la conseguenza già contenuta nella premessa, cioè che la capacità calorifica di una miscela meccanica omogenea è proprietà additiva, e perciò conclude che i cristalli misti da lui sperimentati, avendo calorico specifico diverso dal valore additivo, sono necessariamente soluzioni solidi. Io credo invece che questi risultati di Sommerfeld debbano essere ripresi in esame. L'integrale

$$A \int_0^s D \varepsilon ds$$

ossia la differenza $2(c_0 - c)t$ per una miscela meccanica omogenea infatti non è zero: ciò possiamo provare in un altro modo.

Poniamoci nella condizione scelta da Sommerfeld nell'intento di determinare la capacità calorifica c_0 della miscela meccanica omogenea, essendo quantità additiva quella c del conglomerato, i cui componenti hanno la capacità c' e c'' .

La miscela meccanica omogenea viene riscaldata della temperatura di $t^\circ\text{C}$, e il calorimetro dimostra una quantità q_0 di calore impiegato, di modo che teoricamente dovrebbe scriversi la relazione

$$q_0 = c_0 t$$

sopra l'unità di massa.

Per alzare della stessa temperatura t l'unità di massa del conglomerato, vi abbisogna la quantità di calore

$$q = ct.$$

Orbene q non è eguale a q_0 ; infatti riscaldando di $t^\circ\text{C}$ la miscela meccanica omogenea si aumenta, o si diminuisce la superficie di contatto fra i componenti eterogenei, secondo vi sia dilatazione o contrazione, e ciò corrisponde a una spesa o un guadagno di lavoro, essendovi variazione nella tensione superficiale.

Sia α la costante capillare fra i due componenti, e $d\sigma$ l'aumento elementare di superficie; il lavoro elementare della tensione superficiale sarà $\alpha d\sigma$, e quindi

$$\int_0^\sigma \alpha d\sigma$$

(1) E. Sommerfeld, loc. cit.

il lavoro totale, il quale sarà positivo o negativo secondo che avvenga dilatazione o contrazione.

La quantità di calore q_0 misurata nel calorimetro si divide dunque in due parti; l'una delle quali effettua l'alzamento di temperatura t , l'altra passa nella variazione della tensione superficiale; scriveremo perciò la relazione

$$q_0 - q = \pm A \int_0^\sigma \alpha d\sigma = (c_0 - c) t,$$

che naturalmente non è zero.

Lo stesso risultato si ottiene determinando la capacità calorifica di una soluzione. Questa è la ragione per cui io credo ingiustificate le conclusioni di Sommerfeld relativamente ai cristalli misti.

L'altro carattere adottato da Sommerfeld per distinguere una soluzione solida da una miscela meccanica, vi è la variazione nell'energia libera. Ma questo carattere si appoggia sull'abbassamento della tensione del vapore di un componente, libero od obbligato ad altro.

Per far evaporare i due componenti di un cristallo misto (l'uno in quantità di 1 Mol, l'altro in quantità di x Mol) in modo che il valore dell'uno sia nella stessa proporzione di quella dell'altro, vi abbisogna una quantità di calore Q così espressa alla temperatura assoluta T , in via approssimata

$$Q = + RT^2 \frac{d}{dT} \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right)^x,$$

essendo p e P le tensioni di due componenti allo stato libero e p_0 e P_0 le corrispondenti tensioni dei detti componenti trovatesi alla temperatura T allo stato obbligato.

La variazione Q ha un valore naturalmente quando p_0 e P_0 sono diversi da p e P , come in effetto si verifica così nelle soluzioni come nelle miscele meccaniche omogenee.

Riassumendo, i caratteri basati sull'energia totale e sull'energia libera non contraddicono le nostre conclusioni sui cristalli misti (Mg, Zn) $SO_4 + 7aq$. Ma si può aver ragione su questo risultato ancora per mezzo della struttura.

Sulla struttura cristallina si fecero invero fino a pochi anni fa nell'altro che studi teoretici, che potevano dare un'idea della distribuzione uniforme della materia nello stato cristallino, e fornire anche le basi per studi ulteriori. Appena però fu dimostrata la natura ondulatoria dei raggi Röntgen⁽¹⁾, e si ottenne l'ordine di grandezza delle loro onde, che è 10^{-9} cm., l'esperienza si è sostituita a quegli studi teorici, e ha portato un contributo

(1) W. Wien, Göttinger Nachrichten, 598 (1901); Stark, Phys. Zeitschr., 8, 881 (1907); R. Pohl, Die Physik der Röntgenstrahlen, Braunschweig (1912); Id., Ann. d. Physik (4), 29, 331 (1909); A. Sommerfeld, Ann. der Physik, 38, 473 (1912); Vedi anche H. Haga e C. H. Wind, Wied. Ann., 68, 884 (1899) e Ann. d. Physik, 10, 305.

notevolissimo sulla struttura cristallina e sulla natura chimica dei cristalli. Facendo uso di tali raggi si poterono ottenere gli spettri di diffrazione attraverso quel reticolato finissimo, che è la struttura cristallina, e viceversa si poté dedurre la posizione delle molecole e rispettivamente degli atomi partendo dagli spettri di interferenza (¹). Laue (²) andò più oltre dei due Bragg; constatò che fotografando gli spettri prodotti dal salgemma (Na Cl) in diverse posizioni, si ebbero distinti e riconoscibili i luoghi di interferenza prodotti dagli atomi di Na in confronto di quelli prodotti dagli atomi di Cl in base al diverso modo di diffusione della luce Röntgen, dovuta alla natura diversa di Na e di Cl. Laue concluse allora: *la struttura di un cristallo consiste di un numero finito di reticolati o sistemi punteggiati compenetrantesi, ciascuno dei quali è sede di atomi eguali*. Le molecole dello stato amorfo si associano intimamente e omogeneamente appena lo stato amorfo passa allo stato cristallino, in guisa che gli atomi chimici divengono le vere unità individuali del cristallo; e Groth (³) aggiunse: *in un cristallo esistono p. e. gli atomi del potassio (K), dello zolfo (S), dell'ossigeno (O), ma non esistono propriamente le molecole nella forma K₂SO₄ o K₄S₂O₈ ecc.; vi è all'incontro la possibilità di formarsi le molecole K₂SO₄ all'istante, in cui il cristallo si dissocia, e si dissolve con la fusione, con la solubilità, con l'evaporazione (⁴) ecc.*

Da queste contingenze deriva che la natura chimica di una sostanza allo stato cristallino è individuata da due fattori; la struttura, ossia il modo di aggruppamento degli atomi nell'edificio cristallino, e la possibilità di formare determinate molecole per mezzo della dissolvenza del cristallo medesimo, molecole che caratterizzano lo stato amorfo, qualunque esso sia, solido, liquido o vapore.

Le esperienze suddette permettono di tirare un'altra conclusione, che due cristalli dovrebbero chiamarsi isomorfi unicamente, quando le loro strutture sono le stesse, poco importa se nei luoghi ove risiedono gli atomi, p. e.

(¹) W. Friedrich, P. Knipping e M. Laue. Sitzungsber. München, (1912), 303, Ann. d. Phys., Bd. 41 (1913), pag. 971; Id., *Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen und die Raumgitter der Krystalle*. Zeitsch. f. Kryst. 52, 58; W. L. Bragg, Proc. Soc. Cambridge Phil. Soc., 17 (1912), 43; W. H. Bragg e W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. (1913), 88 e 428; H. G. I. Moseley e C. G. Darwin, Phil. Mag., Bd. 26, 210 (1913); Id., Phil. Mag., 26, 1024 (1913); W. H. Bragg, Proc. Roy. Soc., 89, 468 (1914).

(²) M. Laue e F. Tank, Ann. d. Phys., 41, 1003 (1913); M. Laue, Ann. d. Phys., 42, 1561 (1913); M. Laue e F. Tank, Verhandt. d. deutsch. Phys. Ges., 16 (1914); M. Laue, e I. Steph. van der Lingen, Phys. Zeitschr., 15, 75 (1914); M. v. Laue, *Die Lichtbar-machung des Raumgitters der Krystalle durch Röntgenstrahlen*. Fortsch. d. Mir. Krystall. e Petrographie, 4, 43-72 (1914).

(³) P. Groth, *Einleitung in die Chemische Krystallographie* (1904), 8, 9.

(⁴) P. Groth, Vedi Zeitsch. f. Krystall., 54, 73, Nota.

di Mg, si trovino p. e. gli atomi di Zn, qualunque sia la simmetra o sistema, a cui le strutture appartengono.

In una struttura siffatta è possibile la diffusione, come avviene nello stato amorfo? L'esperienza risolverà a suo tempo questa questione; ma intanto considerando i vari sistemi punteggiati eguali, che costituiscono le strutture dei due sali $Mg SO_4 + 7 aq$ e $Zn SO_4 + 7 aq$, si dovrebbe ritenere che se diffusione c'è, sarebbero gli atomi Mg e Zn, che si diffondono, ossia che si scambiano le posizioni loro; orbene una diffusione siffatta sarebbe grandissima pari alla forza osmotica proporzionale al numero degli atomi contenuti nella soluzione, cosa contraddetta dalla osservazione.

Fisiologia. — *Nuove ricerche sui muscoli striati e lisci degli animali omeotermi. IX: Azione dei gas della respirazione sui muscoli lisci (parte 1^a).* Nota del Corrispondente FILIPPO BOTTAZZI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sui nuclei periodici di Evans e la composizione di seconda specie.* Nota II di GIULIO ANDREOLI, presentata dal Socio V. VOLTERRA (1).

In questa seconda Nota continuiamo a sviluppare i risultati ottenuti nella prima.

Come corollario del teorema I della Nota I, si ha che:

1. COROLLARIO I. — *La composizione di due nuclei di Evans di classe (1, 1), dà ancora un nucleo di classe (1, 1); la composizione di un nucleo di classe (+1, -1) e di uno di classe (1, 1) dà ancora uno di classe (+1, -1); ed infine la composizione di due nuclei di classe (+1, -1) dà un nucleo di classe (1, 1).*

Ne seguono come necessaria conseguenza i risultati enunciati dall' Evans:

COROLLARIO II. — *Se nella (1) il nucleo n è della forma $n(x-y)$, il nucleo risolvente è della stessa forma.*

Infatti, tutti i nuclei iterati di n sono ancora della stessa forma. Quindi, scrivendo la formula di soluzione, si vede che il nucleo risolvente è espresso proprio da una serie di funzioni di quel tipo, ed è quindi anche esso della stessa forma.

(1) Pervenuta all'Accademia il 23 settembre 1916.