

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIV.

1917

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1917

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del 1917.

(Ogni Memoria o Nota porta a piè di pagina la data d'arrivo)

Chimica. — *Considerazioni sulla natura dell'affinità chimica e della valenza degli atomi.* Nota del Socio G. CIAMICIAN e di M. PADOA (1).

I.

Le leggi generali dell'affinità sono indipendenti dalle differenze qualitative della materia e furono scoperte ed applicate senza il concorso della ipotesi atomica, in modo che questa poteva apparire superflua per la rappresentazione della parte più essenziale dei fenomeni chimici. Fino a che essa non aveva altra conferma di fatti all'infuori delle leggi stechiometriche e fino a che gli atomi erano considerati inalterabili e costituenti le ultime particelle elementari, l'ipotesi atomica non poteva essere considerata indispensabile a spiegare i fenomeni dell'affinità chimica.

Ora, peraltro, le cose sono assai mutate; le ingegnose ricerche fatte segnatamente in certi campi della fisica e la scoperta dei corpi radioattivi hanno dato un insperato nuovo fondamento sperimentale alle teorie della costituzione granulare della materia e però la esistenza reale degli atomi e delle molecole si impone come conseguenza logica di tutti i fatti conosciuti. Gli atomi, inoltre, non possono più essere considerati come le più semplici particelle primordiali, ma bensì come elementi materiali di assai complessa struttura interna. Però il problema dell'affinità si presenta sotto un altro aspetto: mentre prima si poteva fare astrazione, come realmente s'è fatto, dall'ipotesi atomica, accontentandosi delle leggi generali quali

(1) Pervenuta all'Accademia il 3 ottobre 1917.

scaturiscono dall'applicazione del secondo principio della termodinamica, ora invece, essendo gli atomi le unità fisiche delle quali non si può non tener conto, apparisce indispensabile farle intervenire nelle considerazioni che riguardano la vera essenza dei fenomeni chimici. Questi dipendono dalla intima costituzione degli atomi, da cui naturalmente derivano le differenze qualitative della materia, che sono collegate con le forze chimiche. L'affinità apparisce come una forma di energia che può trasformarsi, secondo le sue leggi fondamentali, in modo invertibile in calore od in energia elettromagnetica.

Le relazioni che passano fra l'energia chimica e quella termica discendono dai principi della termodinamica: apparisce ora necessario ricercare quale significato possono acquistare queste relazioni, tenendo conto delle attuali vedute intorno alla costituzione degli atomi. Secondo la teoria cinetica, allo zero assoluto ogni movimento di questi è spento, come pure sembra sia annullata la loro capacità calorifica. L'energia interna degli atomi invece, come lo dimostrano i fenomeni dei corpi radioattivi e le esperienze di Moissan sul comportamento del fluoro e dell'idrogeno solidi, che reagiscono ancora con violenza, non si esaurisce alle temperature estremamente basse. V'è dunque una energia interna degli atomi che non dipende dai loro movimenti esteriori. Che le azioni chimiche, misurate dalla velocità di reazione, siano proporzionali alla concentrazione e siano accelerate dagli innalzamenti di temperatura, non è difficile comprendere in base alla teoria cinetica. Ma la temperatura influisce anche altrimenti sugli equilibri chimici, come ha insegnato van't Hoff specialmente per le dissociazioni. Che cosa significa in queste l'assorbimento di calore, come in genere in tutti i processi endotermici? Evidentemente esso sta a misurare la trasformazione del movimento esteriore degli atomi in movimento dei loro intimi componenti o, in genere, in energia atomica interna, che naturalmente può essere anche potenziale. Se non si ammettesse nei composti endotermici questa variazione dell'energia interna degli atomi, bisognerebbe pensare che i legami fra atomi ed atomi richiedessero una spesa di energia per la loro formazione, ciò che non si accorderebbe con le varie rappresentazioni elettromeccaniche pensabili per gli atomi stessi. Secondo il nostro modo di vedere, la formazione di tali legami, nei composti endotermici, darebbe luogo, come negli esotermici, ad uno sviluppo di energia, il quale però non compenserebbe il dispendio di energia occorrente per accrescere l'energia interna degli atomi che si combinano: pertanto la somma algebrica delle energie messe in giuoco in tali combinazioni, risulta negativa.

Il calore, secondo la teoria cinetica, è rappresentato dalla forza viva di vibrazione o di traslazione degli atomi e delle molecole: un processo invertibile in cui l'energia chimica si trasforma in energia termica e viceversa, rappresenta quel meccanismo pel quale il movimento progressivo o

vibatorio degli atomi si trasforma in modo invertibile in energia potenziale o in movimento interno dei loro componenti. Si potrebbe dire che l'energia libera degli atomi sia quella frazione della loro energia interna che può uscire in forma di calore, o, altrimenti, senza che l'atomo si scomponga.

II.

Ammettendo che l'affinità sia, come apparisce necessario, una funzione dell'energia interna degli atomi, si potrebbe ricercare da che cosa essa sia più precisamente determinata. A questo proposito sono state fatte le più svariate supposizioni nella cui analisi noi non vogliamo entrare.

Oltre alle attrazioni elettrostatiche di cui l'atomo è capace per perdita od acquisto di elettroni, si possono ammettere attrazioni elettrostatiche fra atomi neutri, seguendo le ingegnose considerazioni e sviluppi di Rutherford (1) e di Bohr (2), secondo i quali un elettrone ruotando intorno ad un atomo, con una piccola massa positiva nel suo centro, può esercitare sopra un altro atomo o ione positivo delle azioni elettrostatiche di carattere opposto a seconda della distanza a cui si trova. Questa supposizione è stata pure sostenuta dal Crehore, il quale ha cercato di dimostrare come con un simile schema si possono costruire delle formole di composti, specialmente organici (3). Finalmente, per non citare che le ipotesi principali, Ramsay (4), probabilmente nel suo ultimo lavoro, ha tentato di spiegare le azioni chimiche con attrazioni elettromagnetiche per effetto dell'azione reciproca di circuiti costituiti dalle orbite di elettroni, che possono essere diverse secondo il senso di rotazione intorno all'atomo.

A noi sembra peraltro che, per rendersi conto della parte essenziale del fenomeno chimico non sia sufficiente invocare attrazioni elettrostatiche o elettrodinamiche; qualunque sia la supposizione che si voglia fare sulla natura dell'affinità chimica, bisogna, secondo il nostro avviso, tener presente un coefficiente, che può essere incluso tacitamente in alcune delle ipotesi sopra citate, ma che va posto in speciale rilievo: esso si riferisce alla caratteristica del fenomeno chimico, che ha servito sempre a definirlo nella sua generalità, che consiste nel mutamento, alle volte lieve, ma spesso profondo, delle proprietà del composto rispetto a quelle dei componenti.

Conviene riflettere che due corpi, per quanto piccoli, come sarebbero gli atomi, non possono senz'altro mutare essenzialmente le loro proprietà perchè posti in condizioni tali da esercitare reciprocamente un'attrazione qualsiasi. Il fenomeno chimico è di natura così speciale, che non può con-

(1) *Phil. Mag.*, 21 (1911), 669; 27, 488.

(2) *Phil. Mag.*, 26, 1, 476, 857; 29, 332; 30, 394.

(3) *Phil. Mag.*, 30, 613.

(4) *Proc. Roy. Soc., London, serie A*, 92, 451.

sistere soltanto in uno scambio di attrazioni. È stata appunto questa difficoltà che ha indotto gli avversari dell'atomismo a considerare di poco valore l'antica ipotesi di Dalton perchè essa non poteva dare ragione delle differenze fra le proprietà degli elementi liberi e quelle dei loro composti. Come ora si sa, per le famose esperienze dei Bragg, nei cristalli gli atomi sono semplicemente giustapposti e, per esempio, in un cristallo di cloruro di sodio le due specie di atomi si alternano nel reticolo cristallografico in modo che le singole molecole si confondono in un regolare avvicinarsi degli atomi di sodio e di cloro. In che cosa consisterebbe la differenza fra il cloruro di sodio cristallino ed un miscuglio in cui gli atomi di sodio e cloro, presenti in egual numero, fossero disposti con la stessa regolarità?

Noi crediamo però che la parte essenziale del fenomeno chimico consista in una modificazione della struttura interna che l'atomo subisce all'atto della combinazione, e che può avvenire con perdita o acquisto di energia. Gli atomi nelle molecole sono giustapposti, ma la loro interna struttura non è più quella dell'atomo libero ⁽¹⁾.

Queste modificazioni di struttura interna possono determinare attrazioni di origine elettrostatica od elettrodinamica. Così rimane superata la difficoltà che per alcuni presentava l'ammettere che nei composti gli atomi continuassero ad esistere inalterati con tutte le loro proprietà, perchè si possono riavere tali e quali dalla combinazione. Bisogna invece ammettere che la struttura degli atomi si modifichi nell'atto della combinazione e venga ripristinata quando l'elemento ritorna allo stato libero.

Quale sia l'indole di questi mutamenti è naturalmente per ora impossibile conoscere. Le diverse supposizioni che si sono fatte in questi ultimi

(1) La cambiata struttura interna degli atomi nelle combinazioni spiega naturalmente subito come i composti differiscano nelle loro proprietà dagli elementi che contengono; a questo modo di vedere si potrebbe tuttavia muovere la seguente obiezione: per quanto molte proprietà mutino coll'entrare dell'atomo in combinazione, pure ve ne sono altre che persistono, come se l'atomo fosse inalterato anche nei composti. Così hanno carattere addittivo il calore specifico allo stato solido, il potere rifrangente ecc. e soprattutto è notevole come la radioattività permanga inalterata negli atomi combinati. Senonchè la considerazione di quest'ultima proprietà può servire appunto a rispondere ad una tale obiezione: mentre lo stato di combinazione è enormemente influenzato dalla temperatura, ciò non accade, nei limiti a noi finora accessibili, per la radioattività. In pari tempo le quantità di energia messe in giuoco nelle combinazioni sono enormemente inferiori a quelle inerenti ai fenomeni della radioattività. Si può dunque ammettere che la variazione dell'atomo che noi supponiamo avvenire nella combinazione non interessi quei suoi componenti che determinano le predette proprietà fisiche e dei quali una modificazione comprometterebbe l'esistenza stessa dell'atomo. Volendo ricorrere ad un paragone, si potrebbe ricordare che in certi composti organici alcuni mutamenti di struttura poco modificano le proprietà fisiche e chimiche del composto: così ad es. i corpi a catena aperta ed i corrispondenti aliciclici, come le paraffine e le cicloparaffine. Anche i calori di combustione di certi isomeri sono pressochè identici.

tempi intorno alla possibile struttura degli atomi hanno un grande valore, ma sono ancora lontane dal risolvere il problema. Certo gli studi di J. J. Thomson (1) e di Crehore (2) i tentativi di G. Newton Lewis (3) e massime le meravigliose esperienze e deduzioni di Moseley (4) dimostrano per quale via la soluzione potrà essere tentata (5). Allo stato attuale delle cose, per rendersi conto dell'indole di queste trasformazioni della struttura interna degli atomi all'atto della combinazione, giova forse ricorrere ad un paragone, inteso naturalmente nelle debite proporzioni, comparandole a certe metamorfosi dei composti organici e segnatamente a quelle che gli indicatori subiscono nella salificazione. In questi casi, come ora si sa, l'indicatore non si salifica tal quale per semplice ionizzazione, ma cambia la sua struttura interna, che viene poi ripristinata quando, per l'operazione inversa, l'indicatore torna allo stato primitivo (6).

(1) Phil. Mag., 26, 792, 1044; (1914), 27, 757.

(2) Ibidem, 26, 25; 29, 310.

(3) Journ. of the Am. Chem. Soc. (1916), 762.

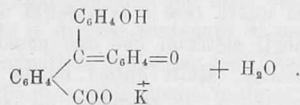
(4) Phil. Mag., 26, 1624; (1914), 27, 703.

(5) Un buon riassunto su questo argomento è dovuto a W. P. Harkins e E. D. Wilson, Journal of the Am. Chem. Soc. (1915), 1396.

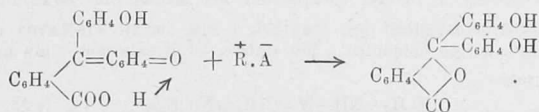
(6) Per bene intendersi, giova ricordare che ad es. la fenoltaleina, incolore, quando la sua molecola viene in contatto con una base $\bar{R}.OH$ muta anzitutto la sua struttura interna:



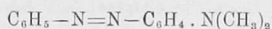
convertendosi in un acido di colore rosso violetto, il quale poi a sua volta si combina colla base presente salificandosi:



Quando poi l'aggiunta di un acido $\overset{+}{\text{H}}.\bar{\text{A}}$ più forte, restituisce la fenoltaleina primitiva, non avviene un semplice doppio scambio, perchè l'acido colorato che si libera, si trasforma per una interna metamorfosi nello pseudo-acido senza colore primitivo;



E similmente quando il dimetilaminoazobenzolo, che è una base gialla,



si salifica con un acido $\overset{+}{\text{H}}.\bar{\text{A}}$, la salificazione determina un cambiamento di struttura,

L'espulsione o l'acquisto di un elettrone all'atto della combinazione devono essere accompagnati da una trasformazione interna più o meno profonda dell'atomo: così finalmente si spiega la vera differenza fra l'atomo ed il ione relativo, della quale, per quanto si sia detto e scritto in proposito, la presenza della sola carica non basta a dar ragione. Si può così immaginare benissimo che un atomo (o una molecola) acquisti una carica elettrica senza esser per questo diverso chimicamente da un atomo elettricamente neutro, come ad es. l'aria ionizzata non è chimicamente diversa dall'aria non conduttrice.

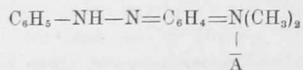
L'atomo diventa ione, con perdita o acquisto di energia a seconda la natura delle trasformazioni interne che subisce (indipendentemente dall'idratazione che può accompagnare il fenomeno) e si mantiene tale più o meno stabilmente a misura che il nuovo assetto presenta maggiore o minore stabilità. Questa maggiore o minore stabilità della costituzione interna dell'ione rispetto a quella dell'atomo corrisponde a ciò che vagamente chiamasi intensità di adesione dell'ione alla sua carica. La tendenza più o meno forte dell'atomo di assumere la struttura dell'ione, esprime poi a sua volta ciò che chiamasi tensione di soluzione elettrica degli elementi, che si traduce numericamente nella scala elettrochimica.

Naturalmente la variazione di struttura dell'atomo che diventa ione, accompagnata, come ammettiamo, da una variazione dell'energia interna, può spiegare l'origine dei calori di ionizzazione e specialmente di quelli positivi, di cui non sembrava facile rendersi ragione.

III.

Intorno alla natura e al significato fisico della valenza sono state fatte le più svariate supposizioni. Colla teoria della dissociazione, quella della valenza è entrata in una nuova fase e la valenza degli atomi apparisce determinata dal numero degli elettroni che essi possono perdere o acquistare secondo le leggi di Faraday. Molti autori hanno contribuito per chiarire questo concetto; fra gli altri J. J. Thomson ha immaginato che le azioni attrattive determinate dalle valenze, non si esercitino in un campo sferico, come tutte le altre, ma solamente nelle direzioni di certi tubi di forza che

perchè il composto a tipo chinonico è più stabile, ed il sale non è più azoico, ma chinonico di color rosso:



L'aggiunta di una base più forte determina la reazione inversa e ripristina il composto azoico giallo.

egli ora considera cilindrici; questi tubi di forza attraverso i quali si eserciterebbero le attrazioni di valenza fra gli atomi, verrebbero quasi a corrispondere alle lineette colle quali i chimici, senza annettervi speciale significato fisico, sogliono indicare le unità di valenza.

Facendo astrazione dalla natura di queste attrazioni, che, come si è detto in precedenza, possono essere di origine diversa, noi crediamo che il numero di affinità di cui un elemento può disporre nelle sue combinazioni dipenda da quello che può chiamarsi forma esterna dell'atomo. A questa conclusione noi siamo arrivati riflettendo sui risultati degli studi dei Bragg. Come si sa, il reticolo cristallografico del diamante (1) è costituito in guisa che ciascun atomo di carbonio apparisce unito ad altri quattro nelle direzioni che vanno dal centro ai vertici di un tetraedro; questo dato di fatto corrisponde in modo così sorprendente alla nota disposizione tetraedrica delle valenze degli atomi di carbonio, a cui i chimici dovettero ricorrere per spiegare certe isomerie dei composti organici, che a noi pare lecito affermare che il carbonio funziona da tetraivalente nei suoi composti, perchè il suo atomo assume una forma tetraedrica. Con ciò naturalmente non è detto che anche l'atomo libero debba avere la stessa forma. Noi crediamo che questo concetto o modo di interpretare la valenza degli atomi, possa essere esteso anche agli altri elementi. Facendo questa supposizione si presentano due possibilità: se cioè si deve ammettere che la forma degli atomi sia variabile nei diversi tipi di combinazione, oppure se essa debba ritenersi costante. La questione può essere considerata dal seguente punto di vista. Vi sono elementi che nei diversi tipi di combinazione mantengono in genere lo stesso abito chimico. Così ad es. l'ossido di carbonio, l'acido cianidrico e le carbilammine, il trifenilmetilene ed i suoi analoghi più complessi, non differiscono in modo essenziale dai corrispondenti composti di carbonio in cui l'atomo funge da tetraivalente. E analogamente può dirsi che i composti ossigenati del cloro hanno, malgrado il diverso contenuto di ossigeno, una veste chimica comune e lo stesso apparisce anche per quelli dell'azoto. Altri elementi invece, col variare del tipo di combinazione, mutano talmente carattere, che si direbbe che nello stesso atomo sono uniti due o più elementi diversi. Così conoscendo solamente i sali rameici, nessuno potrebbe prevedere l'esistenza dei sali rameosi; e quale meraviglia destò giustamente il tallio per la grande differenza che passa fra i composti tallosi e quelli tallici! Non meno diverso carattere hanno poi i derivati del manganese nell'acido man-

(1) Nel reticolo del diamante, secondo le ricerche dei Bragg, non esistono legami doppi e la sua struttura è, per così dire, aliciclica; la grafite e il carbone amorfo, che danno per ossidazione l'acido mellitico, saranno altrimenti costituiti, a foggia di anelli benzolici condensati. Le diverse forme allotropiche degli altri elementi potranno spiegarsi analogamente.

ganico e permanganico, comparati a quelli dei sali manganosi e così pure quelli del cromo nell'acido cromico e nei sali del sesquiossido.

Considerando questi fatti, apparisce necessario ammettere che in alcuni elementi la forma dell'atomo nei suoi composti possa variare col tipo di combinazione e che però vi siano elementi i di cui atomi sono polimorfi. Mentre in alcuni elementi, come nel carbonio, la valenza diversa non determina cambiamenti di forma dell'atomo, alcune valenze restando semplicemente insoddisfatte, in altri invece ai diversi tipi di combinazione corrispondono forme diverse dell'atomo; così, ad esempio, il rame ha l'atomo dimorfo.

Nei composti cosiddetti di addizione, quando secondo la regola di Werner si formano ioni complessi, gli atomi e le molecole intere che vi prendono parte, vengono a formare, con maggiori o minori mutamenti di energia, e di costituzione interna, nuovi poliedri il cui valore chimico è dato, come si sa, dalla differenza fra la valenza dell'elemento e quella dei gruppi coordinati. Fra i sali doppi e quelli complessi non si può fare una distinzione assoluta, ma soltanto graduale. Non ci sembra poi necessario e neppure opportuno supporre diverse origini delle attrazioni atomiche per spiegare l'esistenza di composti di questo tipo: si potrebbe dire piuttosto che l'affinità ha sempre la stessa origine e che la sua intensità diminuisce man mano che i complessi atomici e molecolari si fanno più grossi; le stereoisomerie werneriane starebbero a dimostrare appunto che le valenze dei complessi sono della stessa natura di quelle degli atomi. Un complesso werneriano potrebbe essere comparato ad un grosso atomo e potrebbe darsi che potesse esistere anche libero come alcuni suppongono per l'ammonio e gli ammoni sostituiti; i composti aivalenti (neutroni), come ad esempio il trinitrotriaminocobalto $\text{Co} \begin{matrix} (\text{NH}_3)_3 \\ (\text{NO}_2)_3 \end{matrix}$, potrebbero corrispondere agli atomi dei gas indifferenti della serie dell'argo.

Le attuali vedute intorno alla struttura dei cristalli rendono sempre più evidenti le relazioni che devono esistere fra la forma degli atomi e delle molecole e l'isomorfismo. Da quanto precede si comprende subito che certi elementi possono dare diverse serie di derivati isomorfi a seconda il tipo di combinazione; così ad esempio l'atomo del tallio nei composti monovalenti avrà una forma simile a quella dei metalli alcalini nei loro sali, mentre che nei composti trivalenti somiglierà a quella dell'alluminio. La forma di combinazione determina spesso relazioni di isomorfismo fra elementi di carattere diverso perchè i loro atomi sono essi stessi polimorfi.

Per ultimo vogliamo rilevare che alcuni fatti di singolare importanza scoperti recentemente nelle relazioni fra gli elementi radioattivi ed i loro ultimi prodotti di disaggregazione, concordano con le vedute ora esposte: se due o più atomi hanno la stessa struttura e la stessa forma, possono

apparire identici nelle loro manifestazioni anche se la quantità di materia che contengono è leggermente diversa (elementi isotopici) e viceversa, anche contenendo le stesse quantità di materia, se la struttura e la forma sono diverse, due elementi possono essere diversi, malgrado l'identità del peso atomico.

Le proprietà degli elementi non sono soltanto una funzione del loro peso atomico, come credeva Mendelejeff, ma altresì della loro intima struttura.

Matematica. — *Ricerche in analisi estensiva.* Nota della dottoressa ROSARIA GIORDANO, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA⁽¹⁾.

1. In uno spazio ad n dimensioni S_n di Grassmann, siano assegnate s formazioni A_1, A_2, \dots, A_s rispettivamente degli ordini h_1, h_2, \dots, h_s , per modo che sia sempre

$$(1) \quad h_j + h_k \geq n + 1 \quad (j, k = 1, 2, \dots, s);$$

esse avranno in comune una formazione X_p dell'ordine

$$(2) \quad p = h_1 + h_2 + \dots + h_s - (s - 1)(n + 1)$$

che qui vogliamo esprimere per mezzo degli elementi (*punti*) determinativi delle formazioni A . La questione, abbastanza interessante pel maneggio rapido dell'analisi grassmanniana, non venne ancora risolta con una formula unica che fornisse senz'altro il risultato finale delle successive operazioni: *sezione* di A_1 con A_2 , *sezione* del risultato ottenuto con A_3 , e così via via fino alla *sezione* del penultimo risultato con A_s .

Anzi, se si pensa che, a voler trattare la questione con l'analisi ordinaria, occorrono s gruppi di $n + 1$ espressioni lineari con r termini ciascuna ($r = h_1, h_2, \dots, h_s$) formate con gli r punti che servono di determinazione ad A_r ; e che poi occorre cercare (ciò che non è ovvio) per quali valori dei parametri indeterminati di ogni gruppo, le espressioni corrispondenti diventano identiche⁽²⁾, cosa che, del resto, non venne ancora nemmeno fatta, si vedrà dal risultato che qui presentiamo, ancora una volta, come ogni formula di cui venga ad arricchirsi l'analisi grassmanniana, rappresenti un vero contributo anche al trattamento con la maggiore speditezza delle questioni fondamentali di geometria iperspaziale fatte col tramite di un calcolo.

⁽¹⁾ Pervenuta all'Accademia il 7 ottobre 1917.

⁽²⁾ Per vedere a quali difficoltà materiali si va incontro, si può confrontare ad es. pel solo caso di $s = 2$ il § III della Memoria del prof. D'Ovidio: *Le funzioni metriche fondamentali* ecc. (Atti della R. Acc. dei Lincei, 1876-77).