

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXV.

1918

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1918

come un condensatore piano di capacità C per unità d'area, soddisfa alle condizioni indicate, essendo

$$X = C(V - p) = - \frac{dA}{dp},$$

e rende tuttavia conto, dato il significato della costante capillare ordinaria S , della variazione nel massimo della costante capillare in diversi casi osservata.

Il calcolo della costante capillare in dine per centimetro, desunto nel modo noto dal raggio del capillare e dal dislivello fra i due rami dell'apparecchio conduce ai risultati segnati a sinistra della seguente tavola, mentre a destra sono indicati i valori ottenuti dallo Schmidt per la costante capillare del mercurio puro e della amalgama di potassio nel vuoto.

Amalgama di potassio 0,1 % ₀₀ in contatto con soluzione normale di KJ	383,6	Amalgama di potassio 0,13 % ₀₀ . . .	388,4
Mercurio puro in contatto con soluzione d' H^2SO^4 — (Valore massimo)	434,6	Mercurio puro	435,5
Rapporto . . .	0,88	Rapporto . . .	0,89

La concordanza dei valori, mentre avvalorava la formula

$$(2) \quad A = S - \frac{1}{2} C(V - p),$$

per la quale il massimo di A è uguale ad S , induce a ritenere che le variazioni nella costante capillare riscontrate nelle amalgame al contatto con soluzione di KJ siano l'effetto delle variazioni osservate nel vuoto e non dipendenti da fenomeni elettrici.

Chimica. — *Sul valore termochimico dei legami che uniscono gli atomi nei cristalli.* Nota di M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una precedente Nota ⁽¹⁾, da esperienze sulla velocità di cristallizzazione, trovavo argomenti per concludere che il collegamento degli atomi nei reticoli cristallini avviene per mezzo di valenze. Se questo è vero, deve esistere una relazione fra i dati termochimici ed i valori di tali legami ⁽²⁾;

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, 1918, II, 59.

⁽²⁾ È stato tentato da tempo di calcolare i calori di combustione dei corpi organici dalla composizione e costituzione molecolare (Thomsen, *Systematische durchführung Thermochemischer Untersuchungen* (1906); vedi anche P. Lémoult, J. de Ch. Phys. 1913, 805; Elmer B. Vliet, Chem. News, 1918, 118; ma si può osservare che i dati ricavati per il valore termochimico dei vari atomi ed aggruppamenti nei vari tipi di composti sono finora empirici; soltanto la conoscenza e la considerazione della posizione relativa, del collegamento e delle distanze reali degli atomi nelle molecole potranno darci dei valori termochimici calcolati con base veramente teoretica.

se poi si riesce a dimostrare che questi valori corrispondono in modo soddisfacente a quelli delle affinità nei composti propriamente detti, si ha un nuovo appoggio in favore della sopracitata conclusione.

Ho ottenuto qualche risultato che sembrami soddisfacente, a questo proposito prendendo in esame i composti del carbonio, che, allo stato elementare, sia sotto forma di grafite che di diamante, ha una struttura reticolare delle più semplici e meglio individuate⁽¹⁾.

I. Il calore di combustione del diamante è, secondo le determinazioni di Berthelot e Petit⁽²⁾ di calorie 94,32 per gr. atomo; nella reazione $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ si sviluppano 68,22 calorie; ammettendo, come sembra lecito per la dimostrata equivalenza termochimica delle quattro valenze del carbonio⁽³⁾ che la stessa quantità di calore si svolga nella formazione dell'ossido di carbonio partendo da un atomo *libero* di carbonio, la differenza $94,32 - 68,22 = 26,10$ sarebbe il calore di formazione dell'ossido di carbonio da un atomo dello stesso elemento *legato* nel diamante e finalmente la differenza $68,22 - 26,10 = 42,12$ sarebbe il *calore di disintegrazione* dell'atomo di carbonio, cioè l'equivalente in calore dell'energia occorrente a spezzare i legami che lo trattengono nel reticolo cristallino. Ora, data la struttura del diamante, ad ogni atomo di carbonio competono quattro *mezze valenze*, ossia due intere, e però ogni legame vale $42,12 : 2 = 21,06$ calorie.

II. Ragionando analogamente per la grafite, si trova, per ogni legame fra atomi di carbonio, un valore assai poco diverso, cioè 20,81 calorie.

Accettando come buoni i dati più recenti di Roth e Wallasch⁽⁴⁾ secondo i quali il carbonio allo stato di diamante darebbe 94,43 calorie per gr. atomo, valore assai concordante con quello di Berthelot e Petit, la grafite anziché più darebbe meno calore del diamante, e cioè, a seconda della provenienza, 94,37 (grafite β) oppure 93,96 (grafite α), si otterrebbero, per ogni legame semplice fra atomi di carbonio, i valori di 21,06 calorie per il diamante e rispettivamente di 21,03 e 21,24 per le due qualità di grafite.

III. Il valore assoluto del legame C—H si può ottenere come segue: ogni atomo di carbonio libero darebbe, per ciò che precede, bruciando completamente, $94,32 + 42,12 = 136,44$ calorie. Gli atomi componenti del metano darebbero bruciando isolatamente:

⁽¹⁾ Per il diamante vedi W. L. e W. H. Bragg, *X Rays and Cristal Structure* (1915); e per la grafite vedi Debye e Scherrer, *Gött. Nachr. ecc.*, 1917.

⁽²⁾ Tutti i dati termochimici qui utilizzati sono presi dal Landolt, *Phys. Chem. Tabellen* (1912) scegliendo i valori più recenti ed attendibili.

⁽³⁾ Thomsen, loc. cit., pag. 299-301.

⁽⁴⁾ *Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch.* XLVI, 896; *Zeitschr. für Elektrochemie*, XXI (1915), I.

Ragionando analogamente per altri idrocarburi ciclici, si ottengono i risultati raggruppati nel seguente specchio:

COMPOSTO	FORMULA	NUMERO DEI LEGAMI		VALORE DI OGNI LEGAME
		Per ogni C	Totale	
Benzolo	C_6H_6	1,5	9	16,6
Naftalina	$C_{10}H_8$	1,6	16	17,5
Antracene	$C_{14}H_{10}$	1,64	23	17,6
Fenantrene	$C_{14}H_{10}$	1,64	23	17,6
Crisene	$C_{18}H_{12}$	1,66	30	18,0
Decacilene	$C_{36}H_{18}$	1,75	63	18,7
Grafite	$(C_6)_n$	2,00	—	21,0

Dei dati termochimici impiegati per questi calcoli, non rinvenni nella letteratura il valore relativo al decaciclene, che interessava di avere essendo questo l'idrocarburo polinucleare più complesso e più povero d'idrogeno (ne contiene all'incirca come l'antracite); ne determinai perciò il calore di combustione, aiutato dal laureando capitano E. Laudati, che qui ringrazio. Il valore medio di parecchie determinazioni è (a pressione costante) di calorie 4072,8 per molecola.

Nella tabella precedente si rileva che, con l'aumentare del numero dei nuclei, cresce il numero medio dei legami che competono ad ogni atomo di carbonio, con tendenza al limite 2; in pari tempo cresce il valore medio di ogni legame fra atomi di carbonio, con tendenza ad avvicinarsi a quello calcolato per la grafite.

Negli idrocarburi idrogenati questo valore medio sembra superiore a quello che si ha per i corrispondenti non idrogenati, come si rileva dai seguenti dati, che starebbero in buon accordo con quelli relativi all'ottano normale, che è l'idrocarburo saturo elevato ed a catena aperta pel quale finora si hanno le determinazioni più attendibili:

COMPOSTO	FORMULA	NUMERO DEI LEGAMI		VALORE DI OGNI LEGAME
		Per ogni C	Totale	
Cicloesano	C_6H_{12}	1	6	18,2
Decaidronaftalina	$C_{10}H_{18}$	1,10	11	18,3
Ottano normale . .	C_8H_{18}	0,87	7	18,6

Naturalmente gli idrocarburi ciclici meno idrogenati sono quelli meglio paragonabili alla grafite ed i risultati suesposti si accordano singolarmente con quello che è stato detto da Debye e Scherrer (loc. cit.) sulla costituzione della grafite: questa sarebbe formata da reticoli esagonali posti in tanti piani paralleli collegati fra loro per mezzo di valenze. Il lato di questi

esagoni è, secondo i detti autori, più piccolo di quello delle molecole, pure esagonali, del benzolo, e di conseguenza si comprenderebbe come gli atomi di carbonio siano nella grafite più strettamente legati che nel benzolo (21,0 calorie in luogo di 16,6); così si intravede anche la possibilità di trovare una relazione fra il valore dell'affinità e la distanza degli atomi nei composti.

Meccanica. — *Sul problema delle coazioni elastiche.* Nota II di GUSTAVO COLONNETTI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Volendo ulteriormente approfondire l'analisi della distorsione a cui nella Nota precedente abbiamo ricondotto il problema generale delle coazioni elastiche, introduciamo nelle nostre considerazioni le sei componenti di deformazione

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= \frac{\partial u}{\partial x} & \varepsilon_y &= \frac{\partial v}{\partial y} & \varepsilon_z &= \frac{\partial w}{\partial z} \\ \gamma_{yz} &= \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} & \gamma_{zx} &= \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} & \gamma_{xy} &= \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \end{aligned}$$

nonchè le sei componenti speciali di tensione

$$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{xy}$$

alle quali le prime sono legate dalle relazioni

$$\begin{aligned} \varepsilon_x &= \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma_x} & \varepsilon_y &= \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma_y} & \varepsilon_z &= \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma_z} \\ \gamma_{yz} &= \frac{\partial \varphi}{\partial \tau_{yz}} & \gamma_{zx} &= \frac{\partial \varphi}{\partial \tau_{zx}} & \gamma_{xy} &= \frac{\partial \varphi}{\partial \tau_{xy}} \end{aligned}$$

essendo

$$\varphi(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{xy})$$

l'energia potenziale elastica elementare.

E proponiamoci di determinare quale variazione subirebbe l'energia potenziale elastica totale

$$\Phi = \int_V \varphi(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{xy}) dV$$

qualora si attribuissero idealmente alle P_x, P_y, P_z e conseguentemente alle $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{xy}$, delle variazioni compatibili colle leggi dell'equilibrio; tali cioè che per esse il primitivo sistema di forze, per ipotesi equilibrato, si trasformi in un altro sistema, pure equilibrato.