

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

Fisica. — *Descrizione di un nuovo sferometro esatto e di facile costruzione.* Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio BLASERNA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Delle relazioni tra il periodo di Lothar Meyer ed il periodo del Mendeleeff.* Nota di UGO ALVISI, presentata a nome del Corrispondente NASINI.

« Esaminando il sistema periodico degli elementi chimici si rilevano facilmente così ne' grandi come ne' piccoli periodi due funzioni di natura diversa: 1.° Coll'aumentare della massa degli elementi aumenta il limite della loro forma di combinazione, e quindi, data la differenza relativamente piccola che esiste tra il peso atomico di un elemento e quello del successivo, vanno diminuendo gli equivalenti (calcolati sempre in questo lavoro rispetto all'ossigeno), che gli elementi posseggono nelle forme limiti medesime. Rispetto a questa legge, ciascun grande periodo comportasi come risultante di due piccoli periodi, e il gruppo ottavo come un gruppo di passaggio. Per esempio:

1° grande periodo.

Elementi	=	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	=	Fe	Co	Ni	=	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Forme II-III	=	K ² O	CaO	Sc ² O ³	TiO ²	V ² O ⁵	CrO ³	Mn ² O ⁷	=	—	—	—	=	Cu ² O	ZnO	Ga ² O ³	GeO ²	As ² O ⁵	SeO ³	Br ² O ⁷
Equivalenti nelle forme limiti.	}	78	40	29,3	24	20,4	17,3	15,7	=	—	—	—	=	126	65	46,6	36	30	26,3	22,8

« [Noi considereremo sempre col Mendeleeff, il Rame e l'Oro come appartenenti al 1° gruppo, poichè l'esistenza delle forme CuX², (CuX³), AuX², AuX³, trova spiegazione nel fatto che questi elementi segnano il passaggio dall'ottavo gruppo al secondo].

« L'aumento del limite delle forme di combinazione come funzione del peso atomico, e quindi, dopo il limite massimo, il ritorno delle forme in un senso perfettamente somigliante al primo (con l'intermezzo ne' grandi periodi di un gruppo di passaggio) è un carattere fondamentale del periodo del Mendeleeff. 2.° In ciascun periodo i pesi specifici de' corpi semplici aumentano sino ad un certo punto, poi tornano a diminuire. Rispetto a questa seconda legge ciascun grande periodo comportasi come un che di unico, come

se fosse un piccolo periodo, e il massimo di densità cade in generale nel gruppo ottavo. Per esempio:

1° grande periodo.

Elementi	=	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Pesi specifici de'corpi sem- plici corrisp.)	}	0,87	1,6	(3,8)	(5,1)	5,5	6,5	7,5	7,8	8,6	8,7	8,8	7,1	5,96	5,47	5,7	4,8	3,1

- Questa seconda funzione costituisce il periodo del Meyer.
- Così il periodo del Meyer come quello del Mendeleeff hanno la medesima estensione: all'infuori di questa relazione, ch'io sappia, tra i due periodi non ne è stata sino ad ora rilevata alcun'altra.
- Io mi sono proposto appunto nelle mie ricerche:
 - 1.° Di osservare se in ciascuna delle due funzioni esistano delle regolarità analoghe.
 - 2.° Di porre in raffronto l'andamento di uno dei periodi con quello dell'altro.
- E, sembrandomi di essere giunto a qualche conclusione interessante, ne riferisco nella presente Nota i risultati.
- Anzi di entrare nel campo di queste ricerche debbo premettere:
 - 1.° Che dovendo studiare comparativamente il periodo del Meyer con quello del Mendeleeff, non potevo tener conto del gruppo VIII°, poichè, come già si è osservato, i grandi periodi del sistema del Mendeleeff comportansi come risultanti di due piccoli periodi.
 - 2.° Che nei piccoli periodi ritrovandosi il massimo di densità non sul corpo semplice intermedio, ma sul terzo, cioè Boro ed Alluminio, e tale condizione rendendo dissimmetrico il periodo del Meyer, non mi era possibile, data la natura del calcolo quale più innanzi esporrò, applicarlo ai due piccoli periodi medesimi. Quindi in queste ricerche non si comprendono altro che i primi due grandi periodi, essendo i successivi incompleti.
 - 3.° I dati numerici, di cui ho fatto uso, sono tolti dalla tavola: *Periodicità degli elementi chimici* del Mendeleeff, pubblicata separatamente nel 1889 e riportata in tutte le nuove edizioni e traduzioni del suo trattato di chimica. Gli equivalenti furono calcolati da me e in questo lavoro non si tratta altro che degli equivalenti che gli elementi posseggono nelle forme limiti.

« Nella presente tavola riporto precisamente i dati di cui ho fatto uso:

ELEMENTI	PESI ATOMICI	PESI SPECIFICI DEI CORPI SEMPLICI CORRISPONDENTI	FORME DI COMBINAZIONE LIMITI	EQUIVALENTI IN QUESTE FORME DI COMBINAZIONE
Potassio	39	0,87	K ² O	78
Calcio	40	1,6	CaO	40
Scandio	44	(2,5)	Sc ² O ³	29,33
Titanio	48	(5,1)	TiO ²	24
Vanadio	51	5,5	V ² O ⁵	20,4
Cromo	52	6,5	CrO ³	17,33
Manganese	55	7,5	Mn ² O ⁷	15,7
Ferro	56	7,8	—	—
Cobalto	58,5	8,6	—	—
Nichelio	59	8,7	—	—
Rame	63	8,8	Cu ² O	126
Zinco	65	7,1	ZnO	65
Gallio	70	5,96	Ga ² O ³	46,6
Germanio	72	5,47	GeO ²	36
Arsenico	75	5,7	As ² O ⁵	30
Selenio	79	4,8	SeO ³	26,33
Bromo	80	3,1	Br ² O ⁷	22,85
Rubidio	85	1,5	Rb ² O	170
Stronzio	87	2,5	SrO	87
Yttrio	89	(3,4)	Y ² O ³	59,33
Zirconio	90	4,1	ZrO ²	45
Niobio	94	7,1	Nb ² O ⁵	37,6
Molibdeno	96	8,6	MoO ³	32
(Ekamanganese)	(100)	(10)	(Em ² O ⁷)	(28,57)
Rutenio	103	12,2	—	—
Rodio	104	12,1	—	—
Palladio	106	11,4	—	—
Argento	108	10,5	Ag ² O	216
Cadmio	112	8,6	CdO	112
Indio	113	7,4	In ² O ³	75,33
Stagno	118	7,2	SnO ²	50,9
Antimonio	120	6,7	Sb ² O ⁵	48
Tellurio	125	6,4	TeO ³	41,6
Iodio	127	4,9	I ² O ⁷	36,28

« La forma del periodo del Meyer risponde ad una condizione di simmetria; è quindi naturale lo studiare i rapporti tra le proprietà degli ele-

menti simmetricamente equidistanti dall'elemento mediano. Dovendo tutto riferire a piccoli periodi, gli elementi mediani sono sempre quelli del gruppo quarto.

« Incominciamo ad esaminare in questo senso l'andamento dei pesi specifici:

1° grande periodo.

$$\begin{array}{ll} \frac{\text{Peso specifico del Manganese}}{\text{ " " " Potassio}} = 8,62; & \frac{\text{P. sp. del Cromo}}{\text{ " " " Calcio}} = 4,06; \\ \frac{\text{P. sp. del Vanadio}}{\text{ " " dello Scandio}} = 2,2; & \frac{\text{P. sp. del Rame}}{\text{ " " " Bromo}} = 2,83; \\ \frac{\text{P. sp. dello Zinco}}{\text{ " " del Selenio}} = 1,47; & \frac{\text{P. sp. del Gallio}}{\text{ " " dell'Arsenico}} = 1,04. \end{array}$$

« Ora se nell'istessa maniera studiamo i rapporti tra i pesi atomici degli elementi, non ci si presenta nessuna somiglianza con l'andamento sopra rilevato.

« Infatti:

$$\begin{array}{lll} \frac{\text{Peso atomico del Mn}}{\text{ " " " K}} = 1,41; & \frac{\text{P. at. del Cr}}{\text{ " " " Ca}} = 1,30; & \frac{\text{P. at. del V}}{\text{ " " " Sc}} = 1,16; \\ \frac{\text{Peso atomico del Br}}{\text{ " " " Cu}} = 1,26; & \frac{\text{P. at. del Se}}{\text{ " " " Zn}} = 1,21; & \frac{\text{P. at. dell'As}}{\text{ " " del Ga}} = 1,07; \end{array}$$

ciò che è naturale, se si riflette alle differenze relativamente piccole che esistono tra i pesi atomici degli elementi in serie crescente.

« Ma si ha un risultato ben diverso se, invece di prendere in esame i rapporti tra i pesi atomici, prendiamo i rapporti tra gli equivalenti degli elementi nelle forme limiti di combinazione.

« Così:

$$\begin{array}{lll} \frac{\text{Equivalente del K}}{\text{ " " " Mn}} = 4,96; & \frac{\text{Eq. del Ca}}{\text{ " " " Cr}} = 2,31; & \frac{\text{Eq. dello Sc}}{\text{ " del V}} = 1,43; \\ \frac{\text{Equivalente del Cu}}{\text{ " " " Br}} = 5,52; & \frac{\text{Eq. dello Zn}}{\text{ " " " Se}} = 2,47; & \frac{\text{Eq. del Ga}}{\text{ " " " As}} = 1,55. \end{array}$$

Possiamo facilmente da questi risultati rilevare, come questi rapporti procedano nell'istesso senso secondo il quale procedono quelli già trovati tra i pesi specifici. Anzi tra questi rapporti e quelli esiste proporzionalità.

Infatti:

$$\begin{array}{l} \frac{8,62}{4,06} = 2,12; \quad \frac{4,06}{2,2} = 1,84; \quad \left\| \quad \frac{2,83}{1,47} = 1,92; \quad \frac{1,47}{1,04} = 1,41; \right. \\ \frac{4,96}{2,31} = 2,14; \quad \frac{2,31}{1,43} = 1,61; \quad \left\| \quad \frac{5,52}{2,47} = 2,23; \quad \frac{2,47}{1,55} = 1,59; \right. \\ \text{Differenze } \quad 0,02 \quad \quad \quad 0,23 \quad \left\| \quad \quad \quad 0,31 \quad \quad \quad 0,18 \right. \end{array}$$

« Queste regolarità si ripetono nel 2° grande periodo. Infatti:

$\frac{\text{Peso specifico dell' (Ekamanganese)}}{\text{ " " del Rubidio}} = 6,66;$	$\frac{\text{P. sp. del Molibdeno}}{\text{ " " dello Stronzio}} = 3,4;$	
$\frac{\text{P. sp. del Niobio}}{\text{ " " " Yttrio}} = 2,08;$	$\frac{\text{P. sp. dell' Argento}}{\text{ " " " Iodio}} = 2,15;$	
$\frac{\text{P. sp. del Cadmio}}{\text{ " " " Tellurio}} = 1,34;$	$\frac{\text{P. sp. dell' Indio}}{\text{ " " " Antimonio}} = 1,10;$	
$\frac{\text{Equivalente del Rb}}{\text{ " " (Em)}} = 5,06;$	$\frac{\text{Eq. dello Sr}}{\text{ " del Mo}} = 2,71;$	$\frac{\text{Eq. dell' Y}}{\text{ " del Nb}} = 1,57;$
$\frac{\text{Eq. dell' Ag}}{\text{ " " I}} = 5,95;$	$\frac{\text{Eq. del Cd}}{\text{ " " Te}} = 2,99;$	$\frac{\text{Eq. dell' In}}{\text{ " " Sb}} = 1,57;$

« Ora:

$\frac{6,66}{3,4} = 1,92$	$\frac{3,4}{2,08} = 1,63$	$\frac{2,15}{1,34} = 1,60$	$\frac{1,34}{1,10} = 1,21$
$\frac{5,95}{2,71} = 2,12$	$\frac{2,71}{1,57} = 1,72$	$\frac{5,95}{2,69} = 2,21$	$\frac{2,69}{1,57} = 1,71$
Differenze 0,20	0,09	0,61	0,50

« Tra gli ultimi rapporti troviamo due scarti notevoli; tuttavia non si può ritenere che l'andamento generale della regolarità venga profondamente perturbato, anche perchè non è detto che partendo da dati più sicuri questi ultimi rapporti non possano modificarsi. Per chi d'altra parte consideri quali e quante sieno l'incertezze che si hanno sull'esattezza dei pesi specifici, e come sulla determinazione di qualche peso atomico regnino dei dubbî, le differenze sovra notate non potranno rappresentare dei scarti tali da distruggere la relazione che appare così evidente.

« E qui cadono in acconcio le considerazioni seguenti:

« 1.° L'obbiezione mossa da Mendeleeff al Tchitchérine, che cioè non possa avere un valore assoluto una deduzione matematica fondata sui dati dei pesi specifici, essendo questi delle quantità troppo variabili e non sapendo noi con precisione a quale di queste riferirci, mentre, data la natura del sistema del Tchitchérine, ha un grande valore, non l'avrebbe in questo caso dove non si tratta altro che d'un andamento generale e proporzionale che hanno due diverse proprietà della materia: densità ed equivalente chimico.

« 2.° Le variazioni ne' pesi specifici de' corpi possono essere determinate da due condizioni di natura diversa:

« a) O si tratta semplicemente di un vario stato d'aggregazione, quindi da una condizione puramente fisica: p. es., i diversi pesi specifici che hanno i metalli, secondo che sono stati deposti per elettrolisi, o sono stati fusi, o

laminati ecc., e in tal caso in generale un valore medio è molto attendibile e specialmente la determinazione del peso specifico della sostanza fusa. Così è chiaro che tra una sostanza amorfa e la medesima allo stato cristallino, cioè quando è perfettamente definita, il peso specifico della seconda ha maggior grado di esattezza. I dati della tavola del Mendeleeff rispondono bene a queste condizioni, ed è infatti adottando le densità de' corpi allo stato cristallino che si trovano meglio osservate le regolarità. Così per es., per l'Arsenico e per l'Antimonio, se invece di prendere in esame, come si è fatto, il peso specifico de' metalli allo stato cristallino (P. sp. dell'Arsenico crist. = 5,72; P. sp. dell'Antimonio crist. = 6,7) si fosse scelto quello de' metalli allo stato amorfo (P. sp. dell'Arsenico amorfo = 4,71; dell'Antimonio amorfo = 5,65-5,90), avremmo riscontrato maggiori scarti alla regolarità stabilita. In quanto alla temperatura, se si tratta di sostanze solide, essa non induce in generale tali differenze da disturbare l'andamento su riferito, tanto più che le determinazioni riportate sono state per lo più eseguite entro limiti di temperatura vicini.

• b) Le difficoltà parrebbero maggiori quando lo stesso elemento può presentarsi sotto forma di due o più corpi diversi o per semplice polimorfia o differenti anche chimicamente (allotropia).

• Nel 1° caso le differenze non sono in generale così forti da perturbare la legge (per es. Solfo rombico = p. sp. 2,05; Solfo monoclino = p. sp. 1,98); nel 2° caso le differenze possono essere anche rilevanti. Per es.:

Peso specifico del Diamante = 3,5
• • • della Grafite = 2,25

• Ma qui non si può più parlare solamente di un differente stato fisico; si tratta di sostanze chimicamente diverse, ed è chiaro come basti che il peso specifico di un solo di questi corpi semplici corrisponda alla legge.

• Ora si può esprimere in un modo molto semplice quanto si è innanzi rilevato, cioè:

• I rapporti tra i pesi specifici de' corpi semplici simmetrici ne' grandi periodi procedono con un andamento proporzionale (inversamente nella prima parte del periodo, e direttamente nella seconda) a quello con cui procedono i rapporti tra gli equivalenti nelle forme limiti degli elementi corrispondenti.

• Ne' due sistemi:

1° grande periodo.

Equivalenti :

= 78 - 40 - 29,3 - 24 - 20,4 - 17,3 - 15,7 — 126 - 65 - 46,6 - 36 - 30 - 26,33 - 22,85 (A)

Pesi specifici :

= 0,87 - 1,6 - (2,5) - (5,1) - 5,5 - 6,5 - 7,5 — 8,8 - 7,1 - 5,96 - 5,47 - 5,7 - 4,8 - 3,1 (B)

2° grande periodo.

Equivalenti :

= 170 - 87 - 59,33 - 45 - 37,6 - 32 - (28,57) — 216 - 112 - 75,33 - 50,9 - 48 - 41,6 - 36,28 (A')

Pesi specifici :

= 1,5 - 2,5 - (3,4) - 4,1 - 7,1 - 8,6 - (10) — 10,5 - 8,6 - 7,4 - 7,2 - 6,7 - 6,4 - 4,9 (B')

pur esistendo la regolarità sovradescritta, la funzione A non è parallela alla B, nè l'A' alla B', perchè le differenze tra gli equivalenti nelle forme limiti e i pesi specifici de' corpi semplici corrispondenti non sono uguali tra loro nè nel 1°, nè nel 2° grande periodo.

« Ora, se in un sistema di coordinate riportiamo sull'asse delle ascisse le differenze tra gli equivalenti e i pesi specifici de' corpi semplici corrispondenti e sull'asse delle ordinate la serie naturale de' numeri, otteniamo per es. per il 1° grande periodo due curve di questa specie (fig. 1^a). Curve della stessa forma otteniamo anche per il secondo grande periodo. Cioè, come era da prevedersi, data la piccolezza relativa delle cifre rappresentanti i pesi specifici in confronto

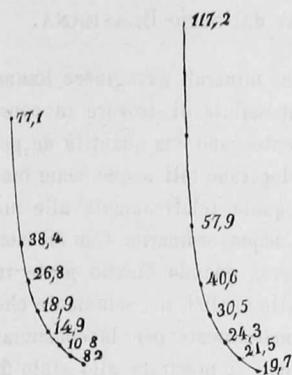


FIG. 1.

a quelle rappresentanti gli equivalenti nella seconda parte de' grandi periodi e nella prima parte la diminuzione delle differenze dovuta al diminuire degli equivalenti concomitante col crescere de' pesi specifici, le curve son tali da rassomigliare a quelle ottenute riportando sulle ascisse semplicemente gli equivalenti delle forme limiti.

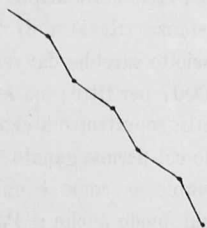


FIG. 2.

sull'asse delle ascisse semplicemente i pesi atomici. La figura 2^a rappresenta appunto l'andamento de' pesi atomici nel 2° piccolo periodo. Sistemi somiglianti a questo si ottengono anche per gli altri periodi. Tale forma fa escludere subito l'idea di qualsiasi progressione aritmetica tra i pesi atomici degli elementi e ci conduce al concetto di un sistema di onde, concetto che nel senso fisico va perfettamente d'accordo con quello della periodicità. Mi sono fermato su questo punto, perchè esso formerà l'oggetto di ulteriori mie ricerche ».