

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

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Seduta del 19 febbraio 1893.

A. MBSSEDAGLIA Presidente

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica fisica. — *Sul potere rifrangente per un raggio di lunghezza d'onda infinita.* Nota del Corrispondente NASINI.

« Un importante lavoro pubblicato recentemente dal prof. Landolt insieme col dott. Jahn ⁽¹⁾ sopra un argomento del quale mi sono molto occupato, mi suggerisce alcune osservazioni che credo opportuno di comunicare all'Accademia.

« È noto che negli studi di chimica ottica riguardanti il potere rifrangente delle sostanze organiche e inorganiche si è sempre desiderato da tutti gli sperimentatori di riferirsi ad un indice di rifrazione indipendente dalla lunghezza d'onda. Riferendosi, come si fa attualmente, a una determinata riga dello spettro si hanno dei valori molecolari e atomici che dipendono dalla dispersione, cosicchè spesso certe regolarità, che si manifestano per un determinato raggio, non si manifestano più o si manifestano in senso inverso per un altro. Si credette per un certo tempo che adottando la costante A della formula di Cauchy, od altra costante di uno sviluppo analogo, si avesse una

⁽¹⁾ *Ueber die Molecular-Refraction einiger einfachen organischen Verbindungen für Strahlen von unendlich grosser Wellenlänge.* Sitzungsberichte der könig. preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin, T. XXXVIII, pag. 729, anno 1892.

quantità indipendente dalla lunghezza d'onda; ma dopo che i miei studi ⁽¹⁾ e posteriormente quelli del Brühl ⁽²⁾ ebbero mostrato come nessuna confidenza si poteva avere, nella maggior parte dei casi, in quei valori trovati col calcolo, si ritornò a determinare i poteri rifrangenti specifici e molecolari rispetto ad una determinata riga dello spettro, o la riga A o la riga C o la riga D. Alcuni sperimentatori, noti per avere stabilito diverse regole empiriche, che si verificano con più o meno esattezza per alcune serie organiche, attribuirono poi il non verificarsi o il verificarsi male di esse regole all'influsso pernicioso della dispersione ed asserirono che, ove questo si fosse eliminato, l'accordo tra l'esperienza e il calcolo sarebbe stato perfetto e le regole sarebbero divenute leggi. A poco a poco le idee si sono profondamente modificate e si ammette generalmente ciò che io ho sempre sostenuto, cioè che certe particolarità di struttura non ben definite in alcuni casi, definite, ma non esprimibili colle nostre formule di struttura in altri, modificano profondamente il potere rifrangente cosicchè la regola dell'addizione non basta più: per ogni serie si hanno per i valori atomici dei numeri medi che non sarebbe prudenza di applicare a composti di serie differenti ⁽³⁾. Quanto alla

(1) Nasini, *Sulle costanti di rifrazione*. Atti della R. Accademia dei Lincei. Anno 1884.

(2) Brühl, *Experimentelle Prüfung der älteren und der neueren Dispersionsformeln*. Liebigs Annalen, T. CCXXXVI, pag. 233, anno 1886.

(3) Sono lieto di riportare testualmente le parole dell'illustre maestro e del Jahn (Loco citato pag. 21) « Nach unserer Ueberzeugung können überhaupt alle derartige Additionsgesetze nie scharfe, sondern immer nur angenäherte sein, da die Verhältnisse in zwei scheinbar ganz analogen Verbindungen doch nie absolut dieselben sind. Es liefert denn auch die Geschichte der Wissenschaft mehr wie ein Beispiel dafür, dass zunächst für additiv gehaltene Eigenschaften bei fortschreitender Erweiterung des Beobachtungsmaterials sowie bei geeigneter Verfeinerung der Bestimmungsmethoden sich als constitutive erwiesen ».

E più oltre, dopo aver mostrato che adottando gli indici di rifrazione per una lunghezza d'onda infinita e le costanti che valgono per la serie grassa, si giungerebbe alla conclusione che nel benzolo non ci sono doppi legami « Wir fühlen uns, bei dem durch diese ganze Untersuchung wachgerufenen Misstrauen gegen die Zulässigkeit derartige Additionen, zu diesem Schlusse nicht berechtigt, wohl aber zu dem, dass bei Uebertragung zahlenmässiger Beziehungen von einer Classe von Verbindungen auf eine andere, mit äusserster Vorsicht vorgegangen werden muss ».

Io diceva nel 1884, *Sulle relazioni esistenti tra il potere rifrangente e la costituzione chimica dei composti organici*: Memoria di R. Nasini e O. Bernheimer, Gazzetta chim. italiana, T. XV, pag. 104, « Si può con una certa approssimazione ammettere che per ogni serie valga il principio che ogni atomo porti con sè nella molecola il suo contributo fisso di rifrazione; di qui ne segue che, per ogni serie, si possono determinare delle costanti, le rifrazioni atomiche, le quali servono a stabilire con più o meno esattezza le rifrazioni specifiche dei composti Per le altre serie le rifrazioni atomiche relative alla serie grassa non soddisfano più e quindi sono necessarie altre costanti Vi è dunque per ogni serie una costanza relativa che è ben lungi però dal poter servire di base a stabilire delle vere leggi ».

dispersione che un tempo si considerava quale una proprietà bizzarra e perturbatrice, adesso invece la si considera come più importante ancora del potere rifrangente negli studi di chimica fisica: tanto è vero che il sig. Brühl (1) ha pubblicato su di essa degli importantissimi lavori e determinate anche le costanti atomiche di dispersione (2).

« Ora un termine indipendente dalla dispersione sembra realmente che esista secondo la teoria elettromagnetica della luce: per una lunghezza d'onda infinitamente grande l'indice di rifrazione assumerebbe un valore finito, il quale sarebbe dato, per i corpi dielettrici, dalla radice quadrata della costante dielettrica o coefficiente specifico d'induzione: si avrebbe $n_{\lambda_{\infty}} = \sqrt{K}$. (3).

La formula di Lorenz-Lorentz $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$ dedotta dalla teoria elettromagnetica

della luce e che oggi viene preferita da molti all'altra empirica $\frac{n - 1}{d}$, sup-

pone appunto l'esistenza del valore $n_{\lambda_{\infty}}$ e si ammette che soltanto per esso possa completamente verificarsi. Quelle ragioni teoriche che hanno fatto accet-

tare come unica rigorosa la formula $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$ portano anche ad ammettere che

le vere regolarità si manifesteranno non quando in essa introduciamo un valore di n che si riferisce ad un determinato raggio, ma quando invece vi introdurremo il termine indipendente dalla dispersione, che, per la teoria stessa, è dato dall'uguaglianza $n = \sqrt{K}$.

« Le esperienze fatte sin qui per verificare la relazione del Maxwell non avevan condotto a dir vero a risultati molto netti. In alcuni casi si era avuto una concordanza soddisfacente tra il valore di $n_{\lambda_{\infty}}$ dedotto dalla formula del Cauchy e \sqrt{K} , così per esempio pei gas; ma per molte altre sostanze, e, notisi bene, anche per composti ben definiti e puri, si è avuto un di-

(1) Brühl, *Ueber die Beziehungen zwischen der Dispersion und der chemischen Zusammensetzung der Körper nebst einer Neuberechnung der Atomrefraktionen*. Journ. für physikalische Chemie, T. VII, pag. 140, anno 1891.

(2) Quando si ammetteva da molti che la dispersione avesse un'influenza perturbatrice e non soggetta a nessuna legge io dissi, *Sulla rifrazione molecolare delle sostanze organiche dotate di forte potere dispersivo*, Nota di R. Nasini, Gazz. chim. italiana, T. XVII, pag. 56, anno 1887: « Invece sembra a me e sembra pure al Gladstone, che la dispersione sia una costante, dirò così, assai più sensibile che la rifrazione specifica e come tale si risente più, e varia quindi più, per certe piccole differenze di composizione e di struttura chimica di cui non risente l'influenza la rifrazione specifica; che la dispersione debba mettersi da parte per ciò solo, io non credo: mi sembra che sarebbe lo stesso di chiamare poco giusta una bilancia perchè trabocca anche per la differenza di un milligrammo, e giusta un'altra perchè il suo equilibrio non è disturbato anche quando su l'uno dei piatti si aggiungono uno o due grammi ».

(3) Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Oxford 1873, vol. II, pag. 388.

saccordo addirittura enorme: basterà citare l'acqua per la quale si ha $n_{\lambda_{\infty}} = A$ (formula di Cauchy) = 1.32392; \sqrt{K} (esperienza di Cohn e Arons) = 8.72.

Le interessantissime esperienze dell'Hertz hanno ora permesso una verifica sperimentale dirò così diretta della relazione del Maxwell, giacchè si è determinato l'indice di rifrazione per le lunghe onde dell'Hertz e si è trovato che la costante dielettrica coincideva con quell'indice di rifrazione. E le idee dei fisici sono adesso cambiate: si è detto la relazione del Maxwell sussiste, ma il disaccordo tra i valori $n_{\lambda_{\infty}}$ e \sqrt{K} dipende dal fatto che la formula del Cauchy non è applicabile e quindi l'estrapolazione all'infinito è del tutto arbitraria. Un lavoro di H. Rubens ⁽¹⁾ sulla dispersione di diverse sostanze nell'ultra rosso mostra che la formula del Cauchy dà effettivamente discreti risultati per le sostanze per cui si era trovato $A = \sqrt{K}$, ma per le altre, per le quali si ha disaccordo, anche nella parte più visibile dello spettro e maggiormente poi nell'ultra rosso, la formula non corrisponde bene. Noto però come il Rubens avendo sperimentato sino a una lunghezza d'onda $\lambda = 5.301$ trova che l'indice di rifrazione va sempre diminuendo coll'aumentare della lunghezza d'onda, anzi più rapidamente di quello che si può calcolare in base allo sviluppo con due termini della serie del Cauchy.

Semberebbe quindi che non vi fosse dubbio sulla verifica sperimentale della legge del Maxwell, e che perciò realmente per un raggio di lunghezza d'onda infinita l'indice di rifrazione dell'acqua e di altre sostanze non solo non coincide coi valori otticamente dedotti per λ_{∞} , ma che inoltre, e ciò è importantissimo, queste sostanze hanno una dispersione straordinariamente anomala: infatti mentre per esempio l'indice di rifrazione dell'acqua va successivamente diminuendo col crescere della lunghezza d'onda nella parte visibile dello spettro e nell'ultra rosso, non raggiungendo mai il valore di 1.3, ed analogamente si comporta l'alcool; tenendo conto dei valori di \sqrt{K} si dovrebbe ammettere per l'acqua un indice di 8.7 circa e per l'alcool di circa 5 per un raggio di lunghezza d'onda infinita. Nella letteratura trovo che soltanto il signor Stscheglaeff ⁽²⁾ ebbe dei valori per l'acqua, l'alcool etilico e l'alcool amilico pei quali si avrebbe una discreta coincidenza tra \sqrt{K} e $n_{\lambda_{\infty}}$ determinato con metodi ottici: infatti egli ottenne:

	\sqrt{K}	$n_{\lambda_{\infty}}$
Acqua	1.323	1.323
Alcool etilico	1.273	1.353
Alcool amilico	1.487	1.397

⁽¹⁾ H. Rubens, *Ueber Dispersion ultrarother Strahlen*. Wiedemann's Annalen, Bd. XLX, pag. 238, anno 1892.

⁽²⁾ Stscheglaeff, *Misura delle costanti dielettriche dei liquidi conduttori*. Giornale della Società chimico-fisica russa, T. XXIII, Parte fisica (1), anno 1891.

« Ma sembra che a questo lavoro debba attribuirsi poca importanza, almeno secondo ciò che ne dicono F. Heerwagen (1), Sokoloff (2) e Smirnof (3).

« Il prof. Landolt e il dott. Jahn hanno studiato la questione dal punto di vista stechiometrico: essi esaminarono diverse sostanze organiche delle più semplici, determinandone la costante dielettrica col metodo di Silow modificato da Cohn e Arons. I composti che studiarono furono i seguenti idrocarburi: pentano, osano, ottano, decano, amilene, ottilene, decilene, benzolo, toluolo, etilbenzolo, orto-meta-paraxilolo, propil e isopropilbenzolo, mesitilene, pseudocumolo, isobutilbenzolo, cimolo; i cloruri di etilene e di etilidene, alcuni acetati e formiati e finalmente gli alcool metilico, etilico, propilico, isobutilico, ami-

lico. Il potere rifrangente lo calcolarono mediante la formula $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$ o

$\frac{K - 1}{(K + 2)d}$ la quale sembra secondo le esperienze del Lebedeff (4) e del Cohn (5)

dare risultati assai più concordanti per differenti temperature. Fecero i confronti tra \sqrt{K} e A dedotta dalla formula del Cauchy con due termini: trovarono per le tre paraffine $\sqrt{K} = A$; per gli altri idrocarburi $\sqrt{K} > A$, ma le differenze non sono eccessivamente grandi; p. es. per l'ortoxilolo, che è quello che presenta minore accordo, $\sqrt{K} = 1.6101$, $A = 1.4838$.

« Anomalie nello stesso senso, ma in grado più eminente trovarono per alcuni eteri e finalmente valori del tutto anomali per gli alcool:

	\sqrt{K}	A
Alcool metilico	5.496	1.3216
» etilico	5.248	1.3527
» propilico	4.629	1.3762
» isobutilico	4.287	1.3865
» isoamilico	4.041	1.3978

(1) F. Heerwagen, *Ueber eine Nullmethode zur Messung der Dielectricitäts Constanten leitender Flüssigkeiten*. Wied. Ann. Bd. XLVIII, pag. 37, anno 1893. « Dass Hr. Stscheglaeff nach einer mit der Winkelmann'schen identischen Methode für Alkohol und Wasser Zahlen erhält, die genau gleich dem Quadrate der Brechungsquotienten sind, kann dagegen wohl kaum in Betracht kommen.

(2) Sokoloff, *Critica del metodo Winkelmann-Stscheglaeff per determinare le costanti dielettriche*. Giornale della Società chimico-fisica russa. Parte fisica (1). (T. XXIV, p. 179, anno 1892). Egli dice: « Malgrado la concordanza apparente non vi può essere nessun dubbio attualmente che i numeri dello Stscheglaeff sono del tutto erronei ». Egli dimostra che la formula adottata dallo Stscheglaeff non è applicabile al metodo sperimentale seguito.

(3) Smirnof, (ibid. pag. 191) mostra sperimentalmente che in realtà si hanno valori diversissimi a seconda delle circostanze, adottando la formula dello Stscheglaeff ed il suo metodo.

(4) Wiedemann's Annalen, Bd. XLIV, pag. 288, anno 1891.

(5) Ibidem., Bd. XLV, pag. 370, anno 1892.

« Questa serie mostra, dicono gli autori, a quali risultati illusori può condurre la formula del Cauchy per l'indice di rifrazione indipendente dalla dispersione. Non solo i valori di \sqrt{K} sono circa il quadruplo dei valori A, ma mentre i primi diminuiscono coll'aumentare del peso molecolare, i secondi invece crescono.

« Il Landolt e il Jahn cercarono quali relazioni stechiometriche si verificavano per i valori di \sqrt{K} e trovarono risultati veramente interessanti e inattesi: le differenze costitutive si fanno sempre più forti e fortissime poi nella serie aromatica; gli isomeri di posizione contrariamente alle regole del Brühl hanno poteri rifrangenti diversi: per il benzolo, facendo il calcolo nel solito modo, si giungerebbe alla conclusione che non vi sono doppi legami. Per gli alcool si ha il fatto notevole che alla differenza di CH_2 corrisponde nel potere rifrangente una differenza circa tre volte più grande di quella che si ha per gli idrocarburi: gli autori spiegano ciò ammettendo che la molecola degli alcool sia tre volte più condensata di quella degli idrocarburi.

« Questa Memoria interessa sotto diversi punti di vista. Prima perchè si dimostra che se non si verificavano certe regole la colpa non era della dispersione: il termine indipendente dalla dispersione, questo valore tanto desiderato, si è trovato e le leggi non si verificano affatto: nè vale il dire che si tratta di sostanze aventi dispersione anomala: l'anomalia della dispersione renderebbe, mi sembra, illusorie le regole trovate per la parte visibile dello spettro, ma l'indice per una lunghezza d'onda infinita è indipendente dalla dispersione, è una quantità fissa adesso ben definita. In secondo luogo è importante il notare come il Landolt, colla sua autorevole parola, dia il loro giusto valore alle costanti empiriche dedotte in base allo studio di una o più serie organiche, ed io certo sono assai contento che le idee che ho sempre sostenute a questo riguardo e riguardo all'influenza perturbatrice della dispersione ricevano ora una sì competente approvazione. Finalmente poi l'anomalia della dispersione, già riscontrata per l'acqua e altre poche sostanze, si mostra in questa Memoria esser carattere comune a serie intere di composti. Però non posso a meno di far notare che mi sembra assai strano che manifestandosi tali anomalie in grado così eminente per l'acqua non si abbia, nemmeno nell'ultra rosso, nessuno accenno non dico ad un aumento nell'indice di rifrazione, ma nemmeno ad un rallentamento, se così posso esprimermi, nella diminuzione dell'indice stesso; e, per quanto non vi sia dubbio che dall'ultra rosso alle onde dell'Hertz la distanza sia enorme, pure ripeto mi sembra assai strano che le anomalie non comincino almeno a spuntare fuori in questa parte dello spettro ».