

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

ed essendo χ proporzionale al volume vero della molecola contenuta nella
massa che si condensa, cioè rappresentando essa quattro ed otto volte questo
volume, ne consegue anche $\chi = \text{costante} \times \text{volume vero della molecola}$.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 3 settembre 1893.

Chimica fisica. — *Coefficiente critico in relazione colla formula*
 $\frac{n-1}{d}$. Nota del Corrispondente R. NASINI.

« In questi ultimi anni il prof. Ph. A. Guye ha sviluppato un'interessante
teoria che mette in stretta correlazione i dati critici col potere rifrangente
di una sostanza (1). È noto per la teoria di Van der Waals che il coefficiente
critico, ossia il rapporto tra la temperatura critica espressa in gradi assoluti
e la pressione critica

$$\chi = \frac{\theta}{\pi}$$

è proporzionale al volume critico

$$\chi = \frac{3}{8} 273g;$$

ma d'altra parte avendosi la relazione

$$g = 3b,$$

(1) Philippe A. Guye, *À propos de la constante b de l'équation de M. Van der Waals*. Archives des sciences etc. de Genève. 3^e période, t. XXIII, pag. 197, anno 1870. — *Le coefficient critique et la constitution moléculaire des corps au point critique*. Ibidem, pag. 204. — Vedere anche *À propos du covolume de l'équation des fluides*. Annales de Chimie etc. 6^e, t. XXI, pag. 206, anno 1890. — *Le coefficient critique et le poids moléculaire des corps au point critique*, nello stesso volume a pag. 211.

ed essendo b proporzionale al volume vero delle molecole contenute nella massa che si considera, cioè rappresentando esso quattro od otto volte questo volume, ne consegue anche:

$$\chi = \text{costante} \times \text{volume vero delle molecole.}$$

« Da ciò risulta che il coefficiente critico viene ad essere anche esso una misura del volume vero delle molecole: onde si può prevedere che, essendo il volume critico ed il volume vero delle molecole una proprietà prevalentemente additiva, anche il coefficiente critico dovrà rappresentare una proprietà prevalentemente additiva.

« Ora per la teoria elettromagnetica della luce si deve avere, secondo il Maxwell, la relazione $n^2 = K$, dove K è la costante di dielettricità o potere induttore specifico di una sostanza, e n^2 è il quadrato del suo indice di rifrazione rispetto a un raggio di lunghezza d'onda infinita: d'altra parte secondo Clausius si ha la relazione seguente:

$$v = \frac{K - 1}{K + 2},$$

dove v è la frazione dell'unità di volume del dialettico occupato dalle molecole supposte sferiche: per la relazione del Maxwell si avrà ancora:

$$v = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Ma se d è il peso specifico della sostanza, ossia il peso della unità di volume $\frac{d}{v}$ sarà il peso specifico vero delle molecole supposte sferiche: quindi l'espressione:

$$\frac{d}{\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}}$$

che non è altro che l'inversa del potere rifrangente specifico secondo la formula Lorenz-Lorentz $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$, rappresenterà il peso specifico vero delle molecole: dividendo il peso molecolare per il peso specifico vero delle molecole, si avrebbe il volume vero di una molecola supposta sferica: non conoscendo che in modo molto poco approssimato i pesi molecolari assoluti si può ricorrere ai nostri soliti pesi molecolari relativi, ed avremo allora, facendo il calcolo sopra indicato, dei numeri che ci esprimono in modo relativo i volumi veri delle molecole: chiamando M il peso molecolare:

$$M: \frac{d}{\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}} = M \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \text{volume molecolare vero relativo.}$$

Ma l'espressione $M \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$ non è altro che la rifrazione molecolare secondo

la formula n^2 e che potremo esprimere come il prodotto del peso molecolare per la rifrazione specifica, cioè con MR. Dal momento che la quantità MR può considerarsi anche essa come una misura del volume vero delle molecole potremo porre:

$$\chi = \text{VMR},$$

che è la relazione del Guye, dove V è una costante che dovrebbe essere uguale per tutti i dielettrici: quindi si dovrebbe avere

$$\frac{\text{MR}}{\chi} = \frac{1}{V} = \text{costante}.$$

Il Guye, come vedremo, avrebbe trovato che realmente questo rapporto costante si ha sperimentalmente e che in media $V = \frac{1}{1,8}$, ossia

$$\frac{\text{MR}}{\chi} = 1,8, \text{ ed anche } \chi = \frac{1}{1,8} \text{MR e } M = \frac{1}{8} \cdot \frac{\chi}{R},$$

la quale ultima espressione ci darebbe il peso molecolare al punto critico: il Guye avrebbe trovato, fondandosi su questa relazione, che le molecole dei corpi allo stato liquido sono in generale della stessa grandezza molecolare che allo stato di gas o di vapore.

Ma si può fare un passo più avanti: consideriamo la relazione $\chi = \frac{1}{1,8} \text{MR}$: noi sappiamo che la rifrazione molecolare si può esprimere in molti casi come la somma delle rifrazioni atomiche: supponiamo che la molecola che si considera consti di carbonio, idrogeno e ossigeno e che abbia la formula $C_a H_b O_c$: allora il suo potere rifrangente sarà:

$$\text{MR} = a \cdot m + b \cdot n + c \cdot p,$$

dove m, n, p rappresentano le rispettive rifrazioni atomiche: avremo

$$\chi = a \cdot \frac{m}{1,8} + b \cdot \frac{n}{1,8} + c \cdot \frac{p}{1,8}:$$

il coefficiente critico di una sostanza sarebbe dunque la somma di coefficienti atomici i quali si calcolano facilmente: basta dividere le rifrazioni atomiche rispetto alla formula n^2 per il numero 1,8:

| | Rifrazioni atomiche (costante A di Cauchy). | Coefficienti critici atomici. |
|--|--|-------------------------------|
| C | 2,43 | 1,35 |
| H | 1,02 | 0,57 |
| O (alcoolico) — O' | 1,56 | 0,87 |
| O (aldeidico) — O'' | 2,29 | 1,27 |
| Cloro | 5,89 | 3,27 |
| Aumento per un doppio legame tra carbonio e carbonio | 1,59 | 0,88 |

« Per mezzo di questi coefficienti atomici critici, che il Guye indica coi simboli $[C]_x$, $[H]_x$, ... , si può calcolare il coefficiente critico di un composto: supponiamo di voler calcolare quello dell'acetato di etile $CH_3 COOC_2 H_5$:

$$\begin{aligned} 4 [C]_x &= 5,40 \\ 8 [H]_x &= 4,56 \\ 1 [O']_x &= 0,87 \\ 1 [O'']_x &= 1,27 \\ \hline &12,10. \end{aligned}$$

Esperimentalmente fu trovato 12,0 — 12,4.

« L'accordo tra l'esperienza e il calcolo è in generale soddisfacente, come lo mostrano i seguenti numeri che tolgo da una tabella data dal Guye:

| | χ calcolato | χ trovato |
|--|------------------|----------------|
| Cloruro d'etile $C_2 H_5 Cl$ | 8,8 | 8,4 — 8,7 |
| Formiato d'etile $HCO_2 C_2 H_5$ | 9,6 | 10,2 — 10,3 |
| Etere etilico $C_2 H_5 OC_2 H_5$ | 12,4 | 11,7 — 12,5 |
| Metano CH_4 | 3,6 | 3,5 |
| Metilammina $CH_3 \cdot NH_2$ | 5,8 | 5,9 |
| Acetone $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ | 8,7 | 9,7 |
| Etilene $C_2 H_4$ | 5,9 | 5,6 — 4,2 |
| Alcool propilico $CH_3 CH_2 CH_2 OH$ | 9,5 | 9,9 — 10,6 |
| Anidride carbonica CO_2 | 3,9 | 3,9 — 4,2 |
| Ammoniaca NH_3 | 3,3 | 3,5 — 3,6 |
| Azoto N_2 | 3,7 | 3,6 — 3,9 |
| Biossido d'azoto NO | 2,5 | 2,5 |
| Protossido d'azoto $N_2 O$ | 4,1 | 4,1 — 4,2 |
| Valerianato d'etile $C_4 H_9 \cdot CO_2 C_2 H_5$ | 19,6 | 18,4. |

In base a questi fatti il Guye enuncia in modo generale che:

« *Le coefficient critique d'un corps est égal à la somme des coefficients critiques des atomes qui constituent sa molécule, augmentée dans certains cas de coefficients dépendant de la nature des liaisons des atomes entre eux.*

« Il Guye fa notare come il calcolo del coefficiente critico per mezzo dei coefficienti atomici critici presenta una grande analogia con quello dei poteri rifrangenti molecolari, dei volumi molecolari, delle costanti termo-chimiche molecolari ecc., per mezzo di coefficienti speciali.

« Ma però, come il Guye stesso fa rilevare, c'è una fondamentale differenza che alla relazione trovata dal Guye dà una importanza grandissima: tutti quei valori molecolari, rifrazioni, volumi ecc., si ottengono moltiplicando delle costanti specifiche per i pesi molecolari: spesso quindi il verificarsi delle regole

sommatorie non prova altro se non che la costante specifica varia pochissimo, onde nel risultato finale predomina la variazione dovuta alla variazione nei pesi molecolari. Qui invece per mezzo di coefficienti atomici si determina una costante fisica, indipendente assolutamente da qualunque ipotesi sul peso molecolare.

« Per dedurre il valore medio di 1,8 il Guye esaminò prima di tutto diversi gas di cui si conosceva il potere rifrangente molecolare rispetto alla riga D; poi tutti quei composti organici studiati otticamente dal Landolt e da altri sperimentatori di cui si conosceva il coefficiente critico; per questi il calcolo fu fatto rispetto alle rifrazioni molecolari relative alla costante A di Cauchy: per quelle combinazioni poi di cui si conosceva il coefficiente critico, ma non la rifrazione molecolare, il Guye la valutò in base alle rifrazioni atomiche relative al solito alla costante A. Il Guye trovò che il quoziente $\frac{MR}{\lambda}$ non varia che nel rapporto da 1 a 1,25, mentre le temperature critiche assolute variano da 179°,5 a 590°,3, le pressioni critiche fra 30 e 115 atmosfere e i poteri rifrangenti molecolari tra 4,4 e 35,3.

« Ci sono tre gruppi di sostanze che fanno eccezione: 1. Ossigeno, azoto, ossido di carbonio, pei quali si ha una costante troppo piccola (1,1 — 1,4). Il Guye crede che ciò possa dipendere dalle condizioni in cui si è fatto l'esame: il potere rifrangente è stato determinato a 120° — 150° sopra la temperatura critica, mentre per gli altri composti le determinazioni ottiche sono state fatte o in vicinanza della temperatura critica o molto al di sotto.

« 2. Etilamina, benzolo, cloroformio, idrogeno solforato: la costante è troppo grande (2,2 invece di 1,8). Il Guye crede che, trattandosi di una differenza circa del 10%, essa possa rientrare nei limiti degli errori di osservazione.

« 3. Tetracloruro di carbonio, cloruro di etilene e di etilidene, cloro, solfuro di carbonio; si hanno valori troppo alti (2,4 — 2,9) (1). Il Guye fa osservare che sono composti che agiscono sul mercurio a temperatura elevata.

« 4. Finalmente acqua e alcool metilico (acqua 1,1 — alcool metilico 1,1). Per queste due sostanze che costituiscono un'eccezione fondamentale si può supporre che le misure del coefficiente critico non sieno esattissime, ciò specialmente per l'acqua; oppure che il peso molecolare di ambedue vada raddoppiato: naturalmente questo peso molecolare doppio lo avrebbero al punto critico, giacchè nelle condizioni ordinarie di temperatura la legge di Raoult ci dice che il peso molecolare è semplice.

(1) Il Guye attribuisce al solfuro di carbonio la rifrazione molecolare 17,91, e quindi il rapporto verrebbe ad essere 2,4 — 2,6; invece la sua rifrazione molecolare è 20,20 e il rapporto diventa 2,8 — 2,9. Sarebbe il solfuro di carbonio la sostanza che offre le più grandi anomalie. Che ciò stia in rapporto colla grande dispersione?

« In una delle sue Memorie ⁽¹⁾ il Guey dice che ci sarebbe interesse a vedere se le relazioni da lui trovate si mantengono per altre espressioni che si adoperano per rappresentare il potere rifrangente molecolare dei corpi: « *Il y aurait peut-être aussi quelque intérêt à voir les résultats que donneraient les formules empiriques employées par quelques auteurs pour exprimer la refraction moléculaire* ». Fra queste espressioni la più importante è l'antica formula di Gladstone e Dale $\frac{n-1}{d}$, la quale io ho seguitato ad impiegare in tutti i miei lavori ed a fare impiegare in tutti quelli che escono dal mio laboratorio insieme, bene inteso, con quella Lorenz-Lorentz. Non mi sembra ancor bene dimostrato che dal lato fisico l'antica formula sia da posporre all'altra, e dal lato chimico mi sembra che quella sia più sensibile alle differenze di costituzione; la qual cosa non posso indurmi a considerare quale un difetto. Ho voluto esaminare se con la formula n si giunge, per ciò che riguarda i coefficienti critici, agli stessi risultati che con la formula n^2 , se cioè si ha un valore costante per il rapporto $\frac{MR'}{\chi}$ e se si possono calcolare ugualmente dei coefficienti atomici critici dalla cui somma risulti il vero coefficiente critico. È da prevedersi che, la formula n essendo più costitutiva ed offrendo in generale una minore uniformità nei risultati, le regole del Guey si debbono mantenere meno bene che per la formula n^2 .

« Nella seguente tabella, perfettamente analoga a quella che dà il Guey, sono i dati che si riferiscono alle sostanze di cui venne experimentalmente determinato il potere rifrangente dal Landolt e dal Brühl: mi parve per queste il calcolo assai più sicuro che non per i gas e per quei composti il cui potere rifrangente molecolare va dedotto col calcolo:

| Sostanze | χ | $M \frac{A-1}{d}$ | $\frac{M \frac{A-1}{d}}{\chi}$ |
|---------------------------------|--------|-------------------|--------------------------------|
| Alcool etilico C_2H_6O | 8,2 | 20,31 | 2,48 |
| " | 8,0 | " | 2,54 |
| " | 7,9 | " | 2,57 |
| Alcool propilico C_3H_8O | 9,9 | 28,00 | 2,83 |
| " | 10,6 | " | 2,64 |
| Alcool isopropilico C_3H_8O | 9,6 | 27,88 | 2,90 |
| Acetone C_3H_6O | 9,7 | 25,55 | 2,63 |
| Alcool isobutilico $C_4H_{10}O$ | 11,1 | 35,41 | 3,19 |
| Formiato d'etile $C_3H_6O_2$ | 10,3 | 28,61 | 2,78 |
| " | 10,2 | " | 2,80 |

(1) Nella Memoria *À propos du covolume de l'équation des fluides*. Negli Annales de Chimie etc. XXI, pag. 210 in nota, anno 1890.

| | | | |
|------------------------------------|------|-------|------|
| Acetato di metile $C_3H_6O_2$ | 8,7 | 28,78 | 3,33 |
| " | 10,6 | " | 2,72 |
| Acetato di etile $C_4H_8O_2$ | 12,0 | 35,46 | 2,95 |
| " | 13,2 | " | 2,68 |
| Cloruro di propile C_3H_7Cl | 10,1 | 33,36 | 3,30 |
| Etere $C_4H_{10}O$ | 12,5 | 35,53 | 2,84 |
| " | 13,1 | " | 2,71 |
| " | 11,7 | " | 3,04 |
| Acetato di propile $C_5H_{10}O_2$ | 15,8 | 43,11 | 2,73 |
| Butirrato di metile $C_5H_{10}O_2$ | 15,2 | 43,11 | 2,83 |
| Butirrato d'etile $C_6H_{12}O_2$ | 18,7 | 50,33 | 2,69 |
| Valerianato d'etile $C_6H_{14}O_2$ | 18,0 | 58,03 | 3,22 |

« Il valor medio del rapporto è 2,79: i valori estremi 3,31 e 2,63. La deviazione dal valore medio raggiunge circa il 17%, mentre per la formula n^2 non raggiunge che il 10%; i rapporti variano nella proporzione di 1:1,26. Evidentemente anche per la formula n sussiste la regola del Guye, ma si verifica meno bene (1).

« Le sostanze che fanno eccezione per la formula n^2 la fanno anche per la formula n e nello stesso senso; ciò non rende probabile almeno per la 1^a classe di composti la spiegazione data dal Guye giacchè pel solito col variare della temperatura i valori $\frac{n-1}{d}$ e $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ variano in senso inverso.

« Ecco i dati che si riferiscono ad alcune di queste eccezioni:

| | x | $M \frac{n-1}{d}$ | $\frac{M \frac{n-1}{d}}{x}$ |
|---------------------|------|--------------------|-----------------------------|
| Ossigeno | 3,00 | 6,27 (riga D) | 2,09 |
| Azoto | 3,6 | 6,61 " | 1,84 |
| " | 3,9 | " " | 1,69 |
| Ossido di carbonio | 3,8 | 7,50 (riga D) | 1,97 |
| " | 3,7 | " " | 2,03 |
| <hr/> | | | |
| Benzina | 11,2 | 42,16 (costante A) | 3,76 |
| " | 9,3 | " " | (4,53) |
| Clorofornio | 9,7 | 35,83 (costante A) | 3,69 |
| <hr/> | | | |
| Cloruro d'etilene | 10,6 | 34,12 (costante A) | 3,22 |
| Solfuro di carbonio | 7,3 | 35,27 (costante A) | 4,83 |
| " | 7,0 | " | 5,04 |

(1) Facendo il calcolo anche per tutte le altre sostanze considerate dal Guye il numero trovato per la media non viene modificato sensibilmente: le variazioni rientrano negli errori di osservazione che, per ciò che riguarda i coefficienti critici, non sono piccoli.

Al solito la massima eccezione si ha per il solfuro di carbonio. Per l'acqua e l'alcool metilico si ha del pari il comportamento anomalo di cui abbiamo parlato:

| | | | |
|-----------------|-----|-------|------|
| Acqua | 3,2 | 5,83 | 1,82 |
| " | 3,3 | " | 1,77 |
| Alcool metilico | 7,3 | 12,93 | 1,77 |
| " | 6,9 | " | 1,87 |

I coefficienti atomici critici per la formula n sarebbero i seguenti che si riferiscono alla costante A di Cauchy:

| | Rifrazioni atomiche | Coefficienti critici atomici | |
|--|---------------------|------------------------------|---------------|
| | | formula n | formula n^2 |
| C | 4,86 | 1,74 | 1,35 |
| H | 1,29 | 0,46 | 0,57 |
| O (alcoolico) — O' | 3,71 | 0,97 | 0,87 |
| O (aldeidico) — O'' | 2,29 | 1,17 | 1,27 |
| Cl | 9,53 | 3,42 | 3,27 |
| Aumento per un doppio legame tra carbonio e carbonio | 2,00 | 0,72 | 0,88 |

I valori per i coefficienti critici atomici non sono uguali: per alcuni elementi sono maggiori quelli che si riferiscono alla formula n , per altri elementi gli altri: ma ciò non avrebbe nessuna importanza.

Facendo la solita verifica p. es., per l'acetato di etile, come fu fatta per gli altri coefficienti critici atomici, si avrebbe il numero 12,78, mentre experimentalmente fu trovato 12,0 — 12,4 e cogli altri coefficienti 12,10. L'accordo anche qui è migliore per la formula n^2 . Se facessimo il calcolo per gli altri composti studiati dal Guye per la verifica della sua relazione troveremmo essere regola generale che i coefficienti critici calcolati da me danno un'approssimazione minore: così pel cloruro d'etile si calcolerebbe 9,2, mentre l'esperienza dà 8,4 — 8,7 e il calcolo del Guye 8,8 ecc. Non vi ha quindi dubbio che i risultati ottenuti colla formula n^2 danno approssimazione maggiore, sebbene non di molto, a quelli ottenuti colla formula n : come veri coefficienti atomici critici sono da preferirsi quelli del Guye.

Non credo però che questo fatto possa portarsi come argomento contro la formula n : come abbiamo già detto più volte essa è più costitutiva della formula n^2 e quindi era sino ad un certo punto prevedibile che dovesse dare risultati meno uniformi riguardo ad una proprietà che dovrebbe essere di natura spiccatamente additiva, come il coefficiente critico. Non sappiamo però se tale uniformità nei risultati corrisponda proprio alla natura intima della cosa. Per quanto io sia un ammiratore di questa teoria del prof. Guye, mediante la quale, per la prima volta credo nel campo della chimica fisica, in-

dipendentemente da qualsiasi calcolo in cui entrino pesi molecolari ed atomici, è possibile di stabilire *a priori* una costante fisica di tanta importanza come il coefficiente critico, nondimeno debbo osservare come contro questa teoria quale adesso è formulata, ci sono due obiezioni fondamentali. La prima è che le eccezioni sono numerose ed i limiti degli errori di osservazione un po' troppo larghi, come recentemente ha fatto notare il Nernst (1). La seconda è che essa teoria deve, rigorosamente parlando, verificarsi per indici di rifrazione che si riferiscono a un raggio di lunghezza d'onda infinita: il Guye ha preso come base dei suoi calcoli le costanti A della formola di Cauchy, ma come dimostrarono prima gli studi miei (2) e poi quelli del Brühl (3) tali numeri non hanno valore e meglio era forse riferirsi addirittura agli indici μ_{H_x} : ora i recenti studi del Landolt e del Jahn (4) hanno mostrato che, per ciò che riguarda i valori $\mu_{\lambda=\infty}$, tra gli idrocarburi ad esempio e gli alcool ci sono differenze veramente colossali di comportamento: per alcuni dei composti esaminati dal Guye i valori $\mu_{\lambda=\infty}$ sono presso a poco uguali a quelli da lui adottati e quindi vale la costante 1,8; per l'acqua invece, per gli alcool ecc., ecc. i valori $\mu_{\lambda=\infty}$, o per meglio dire i valori K, sono circa quattro volte più grandi che quelli dedotti dalla formola di Cauchy: si avrebbe così per le rifrazioni molecolari rispetto a K prendendo per χ dei valori medi:

| | $M \frac{K-1}{K+2} \frac{1}{d}$ | χ | $M \frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d}$ |
|-----------------|---------------------------------|--------|---------------------------------------|
| Alcool metilico | 36,53 | 7,1 | 5,22 |
| " etilico | 51,53 | 8,0 | 6,44 |
| " propilico | 64,79 | 10,2 | 6,35 |
| " isobutilico | 73,53 | 11,1 | 6,61 |

« Si nota una certa uniformità nel rapporto, ma il suo valore è circa tre o quattro volte il valore medio calcolato dal Guye; e non è a dirsi che si possano modificare tutti gli altri numeri trovati, giacchè per molte delle sostanze considerate dal Guye, p. es. per i gas, idrocarburi ecc., si ha presso a poco uguaglianza tra i valori determinati dal Landolt e dal Jahn e quelli forniti dalla formola di Cauchy. Aggiungasi poi che il fatto stabilito dal Landolt e dal Jahn che gli eteri isomeri per $\lambda = \infty$ hanno rifrazioni molecolari diverse, mentre hanno coefficiente critico eguale, rende impossibile l'esatta conferma della teoria del Guye.

(1) W. Nernst, *Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik*. Stuttgart. Verlag von F. Enke, anno 1892, vedi a pag. 272.

(2) R. Nasini, *Sulle costanti di rifrazione*. Atti della R. Acc. dei Lincei, anno 1884.

(3) J. W. Brühl, *Liebig's Annalen* CCXXXVI, pag. 233, anno 1886.

(4) H. Landolt und H. Jahn, *Ueber die Molekularrefraktion einiger einfacher organischer Verbindungen für Strahlen von unendlich grosser Wellenlänge*. Zeitschr. f. physik. Chemie, t. X, pag. 289, anno 1892.

Malgrado queste obiezioni le quali sono certo che il prof. Guye saprà spiegare e mettere d'accordo colla teoria, non è meno vero che essa è di grande importanza e che l'accordo tra l'esperienza ed il calcolo, per quanto non perfetto, è nondimeno tale che non può ascriversi al caso. Io sono ben lieto che questi calcoli mi abbiano dato l'occasione di far conoscere con qualche estensione ai chimici italiani questo bello insieme di studi del geniale scienziato francese ».

Chimica-Fisica. — *Sulla pressione osmotica*. Nota II. del Corrispondente ANDREA NACCARI.

• In una Nota su questo argomento inserita in questi Rendiconti il prof. Magnanini interpretò una esperienza da una descritta in modo diverso da quello che io seguii. Quella Nota si può riassumere così. Qualunque sia la pressione alla quale è soggetta la soluzione nel vaso osmotico, lo zucchero considerato come gas, ha sempre, se il volume e la temperatura rimangono costanti, la stessa pressione. L'autore non chiarisce quali sieno le sue idee intorno al modo, in cui fra l'acqua e il supposto gas si ripartisce la pressione. Mi pare ch'egli debba essere partito dal concetto, che espongo qui sotto.

• Abbiasi un vaso poroso con una membrana semipermeabile. Vi sia acqua pura di dentro e di fuori. Avremo equilibrio. Si sciogla dello zucchero nell'acqua interna e per esempio si abbia un grammo di zucchero per cento di soluzione. Allora entra dell'acqua. Perchè ciò avvenga, una colonnina d'acqua, che immaginiamo occupi un canaletto orizzontale della membrana, dovrà essere premuta meno sulla base interna che non sull'altra. Bisogna ammettere che la pressione dovuta agli urti delle particelle dello zucchero non si eserciti sull'acqua, anzi che lo zucchero faccia equilibrio ad una parte della pressione, cui dall'esterno è soggetta la soluzione, e che questa parte della pressione totale non si possa trasmettere all'acqua.

• Il vaso poroso sia chiuso ed abbia un manometro ad aria libera. Si mantenga costante il volume della soluzione aumentando la pressione. Si avrà equilibrio, quando la pressione totale, cui è soggetta la soluzione, meno la pressione esercitata dallo zucchero, sarà eguale ad un'atmosfera. Indichiamo con π_1 la pressione dello zucchero, con P quella che è misurata dalla differenza di livello del mercurio nel manometro. Esprimiamo le pressioni in atmosfere.

• Alla superficie di contatto fra il mercurio e la soluzione dovrà essere per l'equilibrio

$$P + 1 = \pi_1 + p,$$

se p è la pressione sostenuta dall'acqua. Questa è la pressione che si tra-