

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

Chimica-fisica. — *Rifrazione atomica di alcuni elementi* (1).

Nota di A. GHIRA, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

« Il moltiplicarsi degli studi sul potere rifrangente degli elementi diversi dal carbonio non si può dire che sin qui abbia portato molta luce sulle variazioni che il potere rifrangente stesse subisce: talvolta sembra che le variazioni nella rifrazione atomica sieno intimamente legate con quelle nella capacità di saturazione e che, se la forma di combinazione si mantiene la stessa, nessuna influenza eserciti la natura degli atomi che ne fanno parte; talvolta appare perfettamente il contrario: spesso anche delle variazioni non ci possiamo in nessun modo render ragione in base a considerazioni di ordine puramente chimico. Siamo ancora assai lontani io credo dalla possibilità di lavori teorici d'indole generale sulle variazioni del potere rifrangente atomico degli elementi e non vi è da fare altro attualmente che accumulare dei nuovi fatti e ricavare da questi le conclusioni più immediate senza tentare di stabilire regole generali. In questa Nota porto appunto un nuovo contributo alla conoscenza del potere rifrangente atomico di alcuni elementi: mi affretto a pubblicare ciò che ho fatto sin qui giacchè la mia partenza da Padova mi costringe per qualche tempo a interrompere il lavoro.

Mercurio.

« Di stabilire la rifrazione atomica del mercurio si occupò il Gladstone (2) il quale trovò che questo metallo presentava difficoltà maggiori che non molti altri da lui studiati: infatti i valori da lui dedotti e che qui riportiamo non sono fra loro molto concordanti: si riferiscono alla riga A dello spettro solare e alla formula n :

	Rifrazione atomica del mercurio
Dal bicloruro nell'acqua	19.8
" " nell'alcool	14.2
" nitrato mercurico	20.8
" cianuro mercurico	16.0
" calomelano cristallizzato	22.0
" mercurio metile	22.7

Le differenze, come fa notare il Gladstone, sono assai maggiori di quelle che potrebbero essere attribuite a errori di osservazione. Come rifrazione atomica definitiva egli dà, ma con un punto interrogativo, il numero 20.2.

« Io ho esaminato i seguenti composti:

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

(2) J. H. Gladstone, *On the Refraction. Equivalents of the Elements*. Philosophical Transactions, vol. XVI, parte I, pag. 9. Anno 1870.

Mercurio dimetile $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2 = 230$.

« Proveniva dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino. Una determinazione di densità di vapore col metodo di V. Meyer mi dette i seguenti risultati:

$$p = 0.3261; \quad V = 34.5 \text{ c.c.}; \quad t = 25^\circ; \quad H = 753.5 \text{ mm.}$$

	trovata	calcolata per $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$
Densità di vapore rispetto all'aria	8.31	7.95

« Le determinazioni ottiche furono eseguite alla temperatura di $22^\circ 2$:
 $d_4^{22.2} = 2.95412$; $\mu_{\text{H}_\alpha} = 1.52780$; $\mu_{\text{D}} = 1.53266$; $\mu_{\text{H}_\beta} = 1.54474$; $\mu_{\text{H}_\gamma} = 1.55588$

$$\frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} = 0.17866; \quad \frac{\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} = 0.10420; \quad P \frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} = 41.09;$$

$$P \frac{\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} = 23.96$$

« Di qui:

	n	n^2
Rifrazione atomica di Hg	23.29	12.76

« Il Gladstone aveva trovato $P \frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} = 40.54$.

Mercurio dietile $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 258$.

« Proveniva pure dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino. Una determinazione di densità di vapore col metodo di V. Meyer mi dette i seguenti risultati:

$$p = 0.1348; \quad V = 13 \text{ c.c.}; \quad t = 24^\circ; \quad H = 732.2 \text{ mm.}$$

	trovata	calcolata per $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
Densità di vapore rispetto all'aria	9.07	8.92

« Le esperienze ottiche furono eseguite alla temperatura di $23^\circ 2$.
 $d_4^{23.2} = 2.42346$; $\mu_{\text{H}_\alpha} = 1.53519$; $\mu_{\text{D}} = 1.53990$; $\mu_{\text{H}_\beta} = 1.55190$; $\mu_{\text{H}_\gamma} = 1.56240$

$$\frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} = 0.22083; \quad \frac{\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} = 0.12842; \quad P \frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} = 56.87;$$

$$P \frac{\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} = 33.13$$

« Di qui:

	n	n^2
Rifrazione atomica di Hg	23.97	12.81

« Il Gladstone (1) per $P \frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d}$ aveva trovato 54.48, numero che si allontana assai da quello trovato da me.

(1) Loco citato.

Mercurio difenile $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 = 354.$

« Proveniva dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino. Due determinazioni del peso molecolare col metodo crioscopico in soluzione benzolica dettero i seguenti risultati:

Concentrazione	Abbass. termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbass. molecolare per $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
2.2697	0.34	0.1409	45.65
5.0455	0.66	0.1308	46.30

« Le esperienze ottiche furono eseguite in soluzione benzolica alla temperatura di 22°7: le costanti del benzolo erano le seguenti alla temperatura di 23°1:

$$d_4^{23.1} = 0.87723; \mu_{\text{Hg}} = 1.49381; \frac{\mu_{\text{Hg}} - 1}{d} = 0.56291; \frac{\mu_{\text{Hg}}^2 - 1}{(\mu_{\text{Hg}}^2 + 2)d} = 0.33175.$$

$$\% \text{ della soluzione } 8.6576; d_4^{22.7} = 0.92442; \mu_{\text{Hg}} = 1.50113.$$

$$\frac{\mu_{\text{Hg}} - 1}{d} (\text{soluzione}) = 0.54210; \frac{\mu_{\text{Hg}} - 1}{d} (\text{sostanza}) = 0.32260; P \frac{\mu_{\text{Hg}} - 1}{d} = 114.20$$

$$\frac{\mu_{\text{Hg}}^2 - 1}{(\mu_{\text{Hg}}^2 + 2)d} (\text{soluzione}) = 0.31877; \frac{\mu_{\text{Hg}}^2 - 1}{(\mu_{\text{Hg}}^2 + 2)d} (\text{sostanza}) = 0.18190;$$

$$P \frac{\mu_{\text{Hg}}^2 - 1}{(\mu_{\text{Hg}}^2 + 2)d} = 64.39.$$

« Di qui:

	n	n^2
Rifrazione atomica di Hg	26.80	13.55

Nitrato mercurioso $\text{Hg NO}_3 = 262.$

« Credetti opportuno di esaminare il nitrato mercurioso per ricercare se la variazione nella forma di combinazione porta con se forti differenze nel potere rifrangente atomico, non sapendo quanto possa essere attendibile la determinazione fatta moltissimo tempo fa dal Brewster sul calomelano cristallizzato, che è quella appunto riportata dal Gladstone. Preparai con tutte le cure il nitrato mercurioso e l'esame lo feci in soluzione in acido nitrico. L'acido nitrico aveva le seguenti costanti alla temperatura di 8°5:

$$d_4^{8.5} = 1.02077; \mu_{\text{Hg}} = 1.33667; \frac{\mu_{\text{Hg}} - 1}{d} = 0.32991; \frac{\mu_{\text{Hg}}^2 - 1}{(\mu_{\text{Hg}}^2 + 2)d} = 0.20352.$$

« Esaminai due soluzioni:

I % 13.865; $t = 10^{\circ}3$; $d_4^{10.3} = 1.16217$; $\mu_{H\alpha} = 1.35246$.

$$\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}(\text{soluzione}) = 0.30329; \frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}(\text{sostanza}) = 0.13781; P \frac{\mu_{H\alpha}-1}{d} = 36.106$$

$$\frac{\mu_{H\alpha}^2-1}{(\mu_{H\alpha}^2+2)d}(\text{soluzione}) = 0.18632; \frac{\mu_{H\alpha}^2-1}{(\mu_{H\alpha}^2+2)d}(\text{sostanza}) = 0.08013;$$

$$P \frac{\mu_{H\alpha}^2-1}{(\mu_{H\alpha}^2+2)d} = 20.99.$$

II % 21.22; $t = 14^{\circ}$; $d_4^{14} = 1.25642$; $\mu_{H\alpha} = 1.36256$.

$$\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}(\text{soluzione}) = 0.28863; \frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}(\text{sostanza}) = 0.13539; P \frac{\mu_{H\alpha}-1}{d} = 35.87$$

$$\frac{\mu_{H\alpha}^2-1}{(\mu_{H\alpha}^2+2)d}(\text{soluzione}) = 0.17681; \frac{\mu_{H\alpha}^2-1}{(\mu_{H\alpha}^2+2)d}(\text{sostanza}) = 0.07766;$$

$$P \frac{\mu_{H\alpha}^2-1}{(\mu_{H\alpha}^2+2)d} = 20.34.$$

« Da cui, adottando per il gruppo NO_3 i valori 15 (formula n) e 9 (formula n^2), quali risultano dalle esperienze di Loewenherz (1) si ha:

	n		n^2	
Rifrazione atomica di Hg	21.1	media 20.72	11.99	media 11.66
	20.34		11.34	

È importante a notarsi come dal nitrato mercurioso da me studiato e dal nitrato mercurico studiato dal Gladstone si ricavano quasi esattamente gli stessi valori per la rifrazione atomica del metallo, prova evidente che in alcuni casi almeno la rifrazione atomica non è affatto modificata per il cambiamento avvenuto nella forma di combinazione dell'elemento.

« Può dirsi insieme col Gladstone che i valori per la rifrazione atomica del mercurio non sono molto concordanti tra di loro: dal mercurio metile e dal mercurio etile si ricavano presso a poco gli stessi numeri: numeri assai più elevati dal mercurio fenile, come era da aspettarsi. Eccezionalmente bassi sono i valori trovati dal Gladstone per il cloruro mercurico in soluzione alcoolica e per il cianuro mercurico: sembrerebbe quasi che potesse qui invocarsi la dissociazione elettrolitica giacchè tanto il cloruro mercurico in alcool quanto il cianuro in acqua debbono essere pochissimo dissociati: ma d'altra parte abbiamo il fatto che nei composti organo mercurici e nel calomelano cristallizzato, pei quali non è a parlarsi di dissociazione, il mercurio ha pure una rifrazione assai elevata. Su tale argomento che è attualmente oggetto di un accurato studio in questo Istituto credo inutile di insistere.

(1) R. Loewenherz, *Ueber die Molekularrefraction Stickstoff enthaltender Substanzen*. Zeitschrift für physikalische Chemie, t. VI, pag. 552. Anno 1890.