

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

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Seduta del 21 gennaio 1894.

A. MESSEDAGLIA Vicepresidente

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica fisica. — *Sul potere rifrangente dei composti contenenti il carbonile* ⁽¹⁾. Nota del Corrispondente R. NASINI e di F. ANDERLINI.

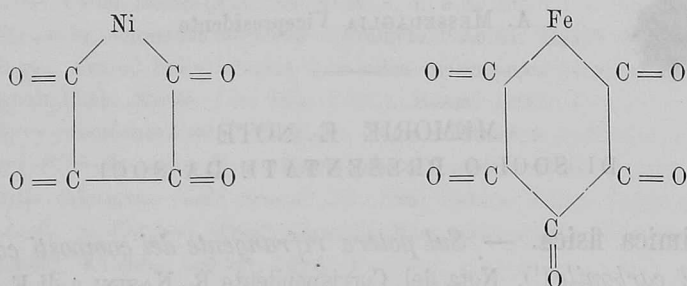
« Nel 1891 uno di noi insieme col dott. Ludwig Mond ⁽²⁾ studiò il comportamento ottico del nichel tetracarbonile $\text{Ni}(\text{CO})_4$, l'interessantissimo composto scoperto dall'illustre scienziato inglese. Fu allora stabilito che la rifrazione molecolare di questa combinazione è eccezionalmente elevata, cosicchè attribuendo al carbonile tanto il valore che esso ha nell'ossido di carbonio, quanto quello che si calcola colle costanti atomiche, si ha per il nichel una rifrazione atomica più che doppia di quella che esso ha nei sali e anche di quella che esso ha allo stato metallico, secondo le esperienze del Kundt, del Du Bois e del Rubens ⁽³⁾. Fu allora detto non essere probabile che tali forti differenze dovessero ascriversi al carbonile, giacchè, pur riconoscendo che questo gruppo fa aumentare pel solito il potere rifrangente dagli altri gruppi a cui si unisce, nondimeno il Mond e il Nasini non credettero che l'aumento per questa sola causa potesse eccedere una o poche unità: essi, pur senza dare

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

⁽²⁾ L. Mond e R. Nasini, *Studi sul nichel tetracarbonile*. Rend. R. Acc. Lincei, Classe di scienze fisiche ecc. vol. VII, pag. 411, anno 1891.

⁽³⁾ Kundt, *Wiedemann's Annalen* XXXIV, pag. 469, anno 1888. — Du Bois e Rubens, *Wiedemann's Annalen* XLI, pag. 505, anno 1890.

grande importanza alla ipotesi, supposero che la forte anomalia si poteva attribuire al funzionare forse il nichel come ottovalente nel composto carbonilico e che manifestasse insieme colla massima capacità di saturazione anche il più alto potere rifrangente. Il Gladstone nel 1892 ⁽¹⁾ esaminò il ferro pentacarbonile, scoperto pure esso dal dott. Mond e trovò che in questo composto carbonilico anche il ferro ha una rifrazione atomica circa doppia di quella che, secondo le esperienze del Gladstone stesso, esso ha nei sali. Il Gladstone non potendo ammettere che il ferro sia qui decavalente crede più probabile che il metallo conservi la sua valenza ordinaria e il suo potere rifrangente, e che la causa della forte rifrazione sia da cercarsi piuttosto nella peculiare disposizione dei gruppi CO. Egli ammette, secondo una idea già sviluppata dal dott. Mond, che la costituzione del nichel e del ferro carbonile sia la seguente:



e supponendo che il nichel e il ferro conservino la rifrazione che hanno nei sali, ne conseguirebbe per il gruppo CO la rifrazione 11,9 nel nichel carbonile e 11,3 nel ferro carbonile.

* In una discussione che si fece su questo soggetto alla Società chimica di Londra ⁽²⁾ il dott. Perkin sostenne che le forti differenze osservate per i valori del nichel e del ferro potevano dipendere dal fatto che i composti carbonilici erano stati esaminati allo stato di libertà, mentre i sali naturalmente erano stati esaminati in soluzione: egli fece osservare come dallo zinco etile si ricava il valore 15,9 per la rifrazione atomica dello zinco, mentre dai sali non si ha che il valore 9,8

* In questa Memoria noi esaminiamo, anche per desiderio espressoci dal sig. Mond, diversi composti contenenti il carbonile per vedere in primo luogo se la sua presenza sia in alcuni casi e in quali cagione di aumento nel potere rifrangente. È vero che pel solito la presenza di questo gruppo o non fa crescere o soltanto di poche unità al più la rifrazione dei gruppi a cui si

⁽¹⁾ J. H. Gladstone, *Notes on some Recent Determinations of Molecular Refraction and Dispersion*. Philosophical Magazine, 1893, pag. 204.

⁽²⁾ Proceedings of the Chemical Society. CXXI. Session 1892-93, pag. 63.

unisce: nondimeno abbiamo il fatto che tra i composti aromatici le aldeidi sono contraddistinte da una elevata rifrazione e dispersione: aggiungasi poi che le recenti esperienze eseguite in questo Istituto dal dott. F. Zecchini (1), il quale mostrò come accumulandosi i gruppi fenili per dare la trifenilamina si ha un fortissimo aumento nel potere rifrangente ancorchè essi gruppi non sieno uniti fra di loro, ma coll'azoto, non permettevano di escludere *a priori* l'ipotesi che l'accumularsi dei carbonili nella molecola produca un effetto analogo.

« Molti composti contenenti il carbonile sono stati studiati dal dott. Perkin (2): sono tutti composti chetonici contenenti una o due volte il gruppo CO. I risultati da lui ottenuti non ci permettono di trarre conclusioni definitive rispetto alla questione che ci siamo posta: in generale le combinazioni monochetoniche hanno rifrazione normale, quelle dichetoniche hanno spesso rifrazione molecolare più elevata della calcolata in base alla formula chetonica, onde il Perkin ritiene trattarsi, invece che di composti chetonici, di composti ossidrilici non saturi: e allo stesso risultato giunge per il solo composto trichetonico da lui esaminato, il diacetilacetone. Ma per queste combinazioni di-e trichetoniche il potere rifrangente subisce variazioni forti colla temperatura, cosicchè il Perkin stesso ammette che a una certa temperatura il composto chetonico si trasformi in quello ossidrilico non saturo e che spesso alla temperatura della esperienza si abbia una mescolanza dei due: prescindendo da ogni spiegazione teorica, starebbe il fatto che l'accumularsi dei carbonili nella molecola produce un aumento nel potere rifrangente essendo il valore trovato maggiore di quello calcolato per la semplice formula chetonica: ma però anche per considerazioni di ordine chimico, che non è qui il caso di sviluppare, realmente la formula ossidrilica non satura è tutt'altro che improbabile.

« Noi abbiamo esaminato dei composti contenenti due volte il gruppo CO, ma pei quali la formula ossidrilica non era probabile: inoltre il chinone e alcuni derivati aromatici contenenti quattro carbonili e la cui costituzione è, come vedremo, assai vicina a quella che si vorrebbe attribuire ai metallo-carbonili; finalmente l'acido leuconico e il croconato potassico i quali, specialmente poi il secondo composto, per il modo di formazione e per la formula sarebbero del tutto comparabili ai metallo-carbonili.

« Le esperienze ottiche furono eseguite col metodo delle minime deviazioni per mezzo di uno spettrometro di Hildebrand di Freiberg; è un eccel-

(1) F. Zecchini, *Sopra un notevole caso di accrescimento anomalo nel potere rifrangente delle basi feniliche*. Rend. R. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche ecc. vol. II, 1° sem., pag. 491, anno 1893.

(2) W. H. Perkin, *The magnetic rotation of compounds supposed to contain acetyl, or to be of Ketonic origin*. Transactions of the Chemical Society, 1892, pag. 800.

lente strumento che permette l'approssimazione di 5'': i pesi specifici si riferiscono a pesate ridotte al vuoto e all'acqua a 4°.

Diacetile $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

« Dobbiamo questo interessante composto alla gentilezza del prof. H. von Pechmann di Monaco, il quale per il primo lo preparò (1) ed a cui rendiamo qui grazie vivissime. È un liquido trasparente, limpido, colorato appena in giallognolo.

$$\mu_{\text{H}_\alpha} = 1.39303; \mu_{\text{D}} = 1.39517; \mu_{\text{H}_\beta} = 1.40101; d_4^{12.2} = 0.98311.$$

$$\frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} = 0.39978; \frac{\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} = 0.24278$$

$$\frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} = 34.38. \text{ Valore calcolato per la formula } \text{CH}_3 \text{ CO CO CH}_3 = 34.60.$$

Differenza — 0.22.

$$P \frac{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)}{(\mu_{\text{H}_\alpha} + 2)d} = 20.88. \text{ Valore calcolato per la formula } \text{CH}_3 \text{ CO CO CH}_3 = 20.84.$$

Differenza + 0.04.

« Come si vede il diacetile si comporta in modo perfettamente normale; anzi il valore calcolato per la formula n è più piccolo del trovato.

Dipropionile $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$

« Questo composto è stato preparato per la prima volta da uno di noi e verrà descritto in una pubblicazione a parte (2).

$$\mu_{\text{H}_\alpha} = 1.43942; \mu_{\text{D}} = 1.44152; \mu_{\text{H}_\beta} = 1.44863; \mu_{\text{H}_\gamma} = 1.45417;$$

$$d_4^{28.1} = 1.00602$$

$$\frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} = 0.43679; \frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} = 0.26283$$

$$P \frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} = 49.79. \text{ Valore calcolato } 49.00. \text{ Differenza } - 0.01$$

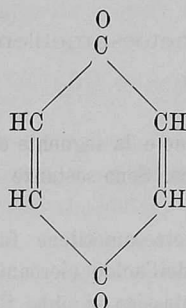
$$P \frac{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - 1)}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} = 29.96. \text{ Valore calcolato } 29.96. \text{ Differenza } 0.00.$$

« L'accordo tra i valori calcolati e i trovati non potrebbe essere più perfetto.

(1) Rev. d. d. chem. Gesell. XX. 3213.

(2) F. Anderlini, *Sul dipropionile*. Rend. R. Acc. Lincei.

Chinone.



« Esaminammo il chinone, perchè contenendo due carbonili in nucleo chiuso comincerebbe ad avvicinarsi alla formula supposta per i metallo-carbonili. Il chinone da noi adoperato proveniva dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino e fu da noi purificato. Fu esaminato in soluzione benzolica: il benzolo da noi adoperato in questa e nelle altre esperienze aveva le seguenti costanti alla temperatura di 21,85°:

$$\mu_{H\alpha} = 1.49540; d_4^{21.85} = 0.87645$$

Preparammo due soluzioni:

I % Chinone 8.1912; $\mu_{H\alpha} = 1.49063$; $d_4^{19.4} = 0.89981$.

$$\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} \text{ (sol.)} = \quad ; \quad \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} \text{ (sost.)} = 0,44426; P \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 47.98$$

$$\frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} \text{ (sol.)} = 0.32670; \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} \text{ (sost.)} = 0.25666; P \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} = 27.72.$$

II % Chinone 12.618; $\mu_{H\alpha} = 1.49962$; $d_4^{21.6} = 0.90732$.

$$\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} \text{ (sol.)} = 0.55065; \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} \text{ (sost.)} = 0.44967; P \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 48.56$$

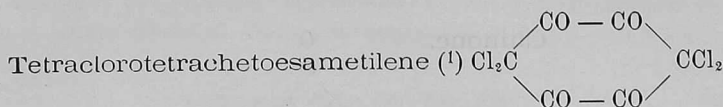
$$\frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} \text{ (sol.)} = 0.32395; \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} \text{ (sost.)} = 0.26161; P \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} = 32.52.$$

« Prendendo i valori medi per le rifrazioni molecolari.

$$P \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{d} = 48.27. \text{ Valore calcolato } 46.80. \text{ Differenza } + 1.47.$$

$$P \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d} = 27.98. \text{ Valore calcolato } 27.28. \text{ Differenza } + 0.70.$$

« C'è una piccola differenza in più tra il valore trovato e il calcolato: ma, tenuto conto che l'esame è stato fatto in soluzione in un liquido che facilmente evapora, si può ritenere che le differenze non eccedano i limiti degli errori di osservazione.



« Questa combinazione e la seguente contengono quattro carbonili riuniti in nucleo chiuso aromatico. Sono sostanze solide e non si possono esaminare che in soluzione.

« Il tetraclorotetrachetoesametilene fu ottenuto nel seguente modo. Si preparò il sale potassico dell'acido cloroanilico trattando il cloroanile con potassa diluita; dal sale potassico si ebbe il sale argenteo trattando la soluzione del primo con nitrato di argento. Il precipitato ottenuto venne seccato a 140°, sospeso nel solfuro di carbonio puro e nel miscuglio fu fatta gorgogliare una corrente di cloro perfettamente secco: si filtrò, si distillò l'eccesso di solfuro e la soluzione rimasta fu fatta cristallizzare per raffreddamento. Dopo due cristallizzazioni, una dal solfuro di carbonio, l'altra dal benzolo, la sostanza venne sciolta nel benzolo purissimo e secco per fare le misure.

« È un composto facilmente alterabile: una determinazione di cloro dette i seguenti risultati: da gr. 0,2622 di sostanza si ottennero gr. 0,5352 di cloruro d'argento:

Cl %	trovato	calcolato per $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{B}_2\text{O}_4$
	50,49	51,07

« Fu esaminata una soluzione benzolica contenente 11,7448 % di sostanza. Il percentuale della soluzione fu determinato per svaporamento e pesata del residuo, giacchè nel vuoto la sostanza si può seccare e pesare poi rapidamente:

$$\mu_{\text{H}_x} = 1.49646; d_4^{21.85} = 0.92937.$$

$$\frac{\mu_{\text{H}_x} - 1}{d} (\text{sol.}) = 0.53419; \frac{\mu_{\text{H}_x} - 1}{d} (\text{sost.}) = 0.30098;$$

$$\frac{\mu_{\text{H}_x}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_x}^2 + 2)d} (\text{sol.}) = 0.31457; \frac{\mu_{\text{H}_x}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_x}^2 + 2)d} (\text{sost.}) = 0.11678;$$

« E per le rifrazioni molecolari:

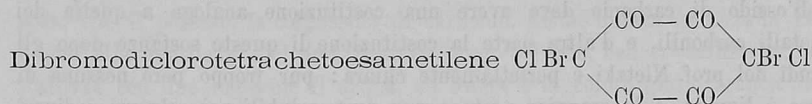
$$P \frac{\mu_{\text{H}_x} - 1}{d} = 83.67. \text{ Valore calcolato } 82.80. \text{ Differenza } + 0.87.$$

$$P \frac{\mu_{\text{H}_x}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_x}^2 + 2)d} = 49.04. \text{ Valore calcolato } 48.32. \text{ Differenza } + 0.72.$$

« Ancora in questo caso c'è un accordo che può ritenersi soddisfacente

(1) Nef. Journ. f. p. Chem. (2) XLII, 181.

viste le difficoltà di preparare e purificare la sostanza e visto che le esperienze si sono eseguite in soluzione.



« La preparazione di questo composto (1) non differisce da quella del precedente se non perchè sul precipitato sospeso nel solfuro di carbonio si fa agire il bromo invece che il cloro. Si ebbe cura di lasciare un po' di sale di argento in eccesso e si ottenne in tal modo un prodotto assai puro: la depurazione si eseguì facendo cristallizzare prima dal solfuro di carbonio poi dal benzolo.

« Una determinazione di cloro e bromo dette i seguenti risultati: da gr. 0,2116 di sostanza si ottennero gr. 0,3820 di mescolanza di cloruro e bromuro di argento:

	trovato	calcolato per $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{B}_2\text{O}_4$
$\text{Cl} + \text{B}_2$ %	62,79	62,91

« Si esaminò una soluzione benzolica all'11,72 % di sostanza.

$$\mu_{\text{H}_\alpha} = 1.49892; d_4^{24} = 0.94225$$

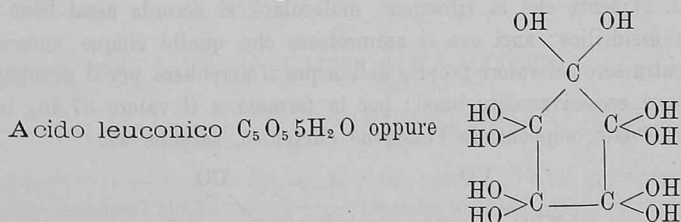
$$\frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} (\text{soluzione}) = 0.52950; \frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} (\text{sostanza}) = 0.26041$$

$$\frac{\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} (\text{soluzione}) = 0.31157; \frac{\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} (\text{sostanza}) = 0.15051$$

$$P \frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} = 95.57. \text{ Valore calcolato } 93.8. \text{ Differenza } + 1.77.$$

$$P \frac{\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} = 55.23. \text{ calcolato } 64.18. \text{ Differenza } + 1.05.$$

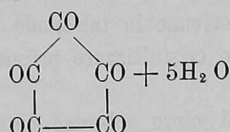
« Sono a farsi le stesse osservazioni che per l'altra sostanza, tanto più tenendo conto dell'elevatissimo peso molecolare.



« Dobbiamo questa interessantissima sostanza al prof. R. Nietzki, il quale ebbe la squisita gentilezza di mettere a nostra disposizione alcuni degli importanti derivati del composto che il potassio forma coll'ossido di carbonio,

(1) Nef. Journ. f. pr. Chem. [2] XLII, 174.

derivati da lui scoperti ed illustrati (1). Lo studio di queste combinazioni aveva per noi il massimo interesse, giacchè probabilmente il composto del potassio coll'ossido di carbonio deve avere una costituzione analoga a quella dei metalli carbonili, e d'altra parte la costituzione di queste sostanze dopo gli studi del prof. Nietzki è perfettamente chiara: pur troppo però nessuna di esse è liquida, e la maggior parte o non sono solubili nei solventi ordinari o sciogliendosi nell'acqua vi si combinano ed allora forse dalla struttura chetonica si passa a quella ossidrilica. Così all'acido leuconico invece della formula



si attribuisce l'altra che sopra abbiamo scritta.

« Esaminammo una soluzione acquosa al 12,6323 %

$$\mu_{\text{H}_\alpha} = 1.34588; d_4^{19.4} = 1.05993$$

$$\frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} (\text{soluzione}) = 0.32632; \frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} (\text{sostanza}) = 0.20330$$

$$\frac{\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} (\text{soluzione}) = 0.20085; \frac{\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - 1}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} (\text{sostanza}) = 0.17297.$$

« Da cui

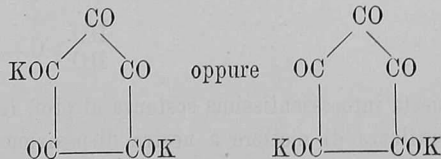
$$P \frac{\mu_{\text{H}_\alpha} - 1}{d} = 67.46. \text{ Valore calcolato per la formula con dieci ossidrili } 66.00.$$

Differenza + 1.46.

$$P \frac{\mu_{\text{H}_\alpha}^2 - d}{(\mu_{\text{H}_\alpha}^2 + 2)d} = 39.78. \text{ Valore calcolato per la formula con dieci ossidrili } 38.60.$$

Differenza 1.18.

« È evidente che la rifrazione molecolare si accorda assai bene colla formula ossidrilica: anzi ove si ammettesse che quelle cinque molecole di acqua entrassero col valore proprio dell'acqua si avrebbero per il gruppo C_5O_5 dei numeri eccessivamente bassi: per la formula n il valore 37,46, mentre quello calcolato, supponendo l'ossigeno chetonico, sarebbe 42.



(1) Ber. d. d. chem. Ges. XIX, 310.

« È il sale dell'acido croconico, il quale in definitiva è il prodotto finale dell'azione dell'acqua e dell'aria sulla soluzione fortemente alcalina del composto che il potassio fa coll'ossido di carbonio. Anche questa sostanza la dobbiamo alla gentilezza del prof. Nietzki. È un bel sale, ben cristallizzato; cristallizza con due molecole di acqua, ed allora è di colore giallo arancio: all'aria perde l'acqua e diventa colore giallo zolfo. Il suo studio ci parve singolarmente importante, giacchè vista la facilità colla quale perde l'acqua, è a ritenersi che questa in esso non sia allo stato di combinazione, ma di vera e propria acqua di cristallizzazione. Del rimanente ammettendo anche l'acqua combinata resta sempre un carbonile libero e la formula non satura.

« All'analisi per il sale anidro avemmo i seguenti risultati:

I. gr. 0,2881 di sostanza dettero gr. 0,2936 di anidride carbonica e gr. 0,0022 di acqua;

II. gr. 0,2112 di sostanza dettero gr. 0,2228 di anidride carbonica e gr. 0,0062 di acqua.

« Da cui

	trovato		calcolato per $K_2 C_5 O_5$
	I	II	
C %	27,78	27,46	27,52
H %	0,23	0,11	0,00

« Furono esaminate due soluzioni acquose: i percentuali si riferiscono al sale anidro:

I. sostanza 5.5105 %; $\mu_{H_2} = 1.34516$; $d_4^{34.1} = 1.03118$.

$$\frac{\mu_{H_2} - 1}{d} (\text{sol.}) = 0.33472; \frac{\mu_{H_2} - 1}{d} (\text{sost.}) = 0.39687; P \frac{\mu_{H_2} - 1}{d} = 86.52$$

$$\frac{\mu_{H_2}^2 - 1}{(\mu_{H_2}^2 + 2)d} (\text{sol.}) = 0.20606; \frac{\mu_{H_2}^2 - 1}{(\mu_{H_2}^2 + 2)d} (\text{sost.}) = 0.22430; P \frac{\mu_{H_2}^2 - 1}{(\mu_{H_2}^2 + 2)d} = 40.51$$

II. sostanza 5,845 %; $\mu_{H_2} = 1.34583$; $d_4^{37.5} = 1.03255$

$$\frac{\mu_{H_2} - 1}{d} (\text{sol.}) = 0.33493; \frac{\mu_{H_2} - 1}{d} (\text{sost.}) = 0.22447; P \frac{\mu_{H_2} - 1}{d} = 86.45$$

$$\frac{\mu_{H_2}^2 - 1}{(\mu_{H_2}^2 + 2)d} (\text{sol.}) = 0.20615; \frac{\mu_{H_2}^2 - 1}{(\mu_{H_2}^2 + 2)d} (\text{sost.}) = 0.22447; P \frac{\mu_{H_2}^2 - 1}{(\mu_{H_2}^2 + 2)d} = 48.93$$

« Da cui prendendo la media

$$P \frac{\mu_{H_2} - 1}{d} = 86.48; \frac{\mu_{H_2}^2 - 1}{(\mu_{H_2}^2 + 2)d} = 48.91.$$

« Il valore calcolato, supponendo semplicemente il potassio unito con cinque carbonili, sarebbe 58,26 per la formula n , accettando per il potassio la rifrazione atomica 8,1 assegnatagli dal Gladstone: e facendo invece il calcolo di ciò che sarebbe la rifrazione atomica del potassio si troverebbe il numero 22,25, numero eccezionalmente elevato e che sta con quello che si deduce dai sali, in rapporto analogo a quelli già constatati pel nichel e il ferro carbonile. Se si suppone, ed è l'ipotesi che porta al più alto valore calcolato, che ci sia sempre un doppio legame, il valore che si calcola non aumenta che di poco, giacchè due ossigeni sarebbero sotto forma ossidrilica: tale aumento non sarebbe che di 0,6, quindi sempre presso a poco lo stesso valore pel potassio.

« Per la formula n^2 non abbiamo il valore della rifrazione atomica del potassio: deducendolo dalle esperienze fatte da R. Wegner, che esaminò i sali degli alogeni, si può ritenere che esso vari col variare dell'elemento o residuo col quale è unito: tenuto conto delle combinazioni dalle quali il Gladstone dedusse le rifrazioni atomiche dei metalli, si può ritenere non maggiore di 6 quella del potassio per la formula n^2 : invece il valore che si deduce dal croconato potassico è di 12,40. Non vi ha quindi dubbio che il croconato potassico si comporta in modo analogo a quello del nichel e del ferro carbonile, e che l'aumento notevole della rifrazione non è da ricercarsi nelle variazioni di valenza del metallo, ma piuttosto nella costituzione speciale chimica o fisica dei metalli carbonili, costituzione che tutto porta a ritenere essere simile per il nichel e il ferro carbonile e il potassio carbonile, se così può chiamarsi, e i suoi derivati: le nostre esperienze sono alla loro volta un valido appoggio in favore di questo riavvicinamento.

« Dal nostro studio resta dimostrato che la sola presenza del gruppo CO solo, o anche di più gruppi CO riuniti, o in catena aperta, oppure in nucleo chiuso aromatico non è di per sè sola causa sufficiente per un forte innalzamento nel potere rifrangente.

« Nondimeno noi non escludiamo che, in parte almeno, le anomalie nella rifrazione molecolare dei metallo-carbonili non possano ricevere una spiegazione che ricorda un poco quella invocata dal Perkin: non già che le differenze nella rifrazione atomica di uno stesso elemento possano dipendere dal fatto che una delle sue combinazioni è stata esaminata allo stato liquido e un'altra in soluzione: ordinariamente non si hanno in simili casi che differenze di pochi decimi o di una o due unità al più. Piuttosto noi crediamo, e gli studi fatti in questo Istituto dal dott. A. Ghira lo mostrerebbero, che nei composti organo-metallici in generale, pei quali non è a parlarsi di nuclei speciali nè di valenza variata, i metalli hanno una rifrazione atomica assai maggiore che nei sali, ancorchè questi, come è il caso per quelli degli alogeni, si esaminino non in soluzione, ma liberi allo stato liquido: il comportamento dei metallo-carbonili non sarebbe quindi che un caso speciale del comportamento dei composti organo-metallici ».