

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

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 2 settembre 1894.

Chimica. — Sulle variazioni di volume nei miscugli dei liquidi, in relazione al comportamento crioscopico ⁽¹⁾. Nota del Socio E. PATERNÒ e del dott. C. MONTEMARTINI.

« Nella Memoria *Sull'impiego della benzina nelle ricerche crioscopiche* ⁽²⁾, uno di noi volendo spiegare il vario comportamento delle sostanze di diversa funzione chimica in tale solvente, conchiudeva con queste parole: « Quello che sembra certo si è che le molecole nei corpi liquidi e solidi non sono sempre fra di loro isolate ed omogeneamente distribuite come nei corpi gassosi, ma sono invece riunite in gruppi più o meno complessi; che questi gruppi si disgregano ordinariamente in molecole semplici per il fatto della soluzione sufficientemente diluita, e che in questo disgregamento che per soluzioni diluite può spingersi anche nella separazione in joni, può avere notevole influenza l'azione del solvente » ⁽³⁾.

« E più oltre: « A me sembra che il confronto fra i risultati forniti dalle varie sostanze rispetto alla legge di Raoult, adoperando ora soluzioni benzoliche, ora soluzioni acetiche, ci conduce a riconoscere che i corpi liquidi e solidi sono tutti formati da aggruppamenti molecolari più o meno complessi, i quali si disgregano per l'atto della soluzione. In secondo luogo

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Roma.

⁽²⁾ Gazzetta chimica, t. XIX, p. 640. 1889.

⁽³⁾ L. c., p. 678.

« risulta da questo confronto che nei diversi solventi, questa disgregazione « avviene in modo diverso, e che l'acido acetico agevoli per sua azione speciale questo lavoro, mentre la benzina non abbia essa stessa azione o al- « meno ne abbia in minor grado » (1).

« Il concetto che in taluni corpi le molecole non sieno del tutto omogeneamente distribuite nella massa, ma si trovino riunite a gruppi più o meno complessi, non era certamente nuovo. E basti rammentare la discussione avvenuta intorno alla complessità delle molecole dell'acqua liquida, e la relazione che si è supposta esistere fra una tale supposizione ed il fenomeno del massimo di densità; dall'altro lato E. Wiedemann (2) da esperienze sul colore delle soluzioni di jodio nella benzina a temperature diverse, avea dedotto come probabile l'esistenza a bassa temperatura di complessi molecolari; Ebert (3) dallo studio dello spettro d'assorbimento dei vapori di jodio avea supposto che in essi sono contenuti complessi molecolari $(I_2)_n$, che per ulteriore riscaldamento si risolvono in aggruppamenti più semplici; Walter (4) dallo studio dei fenomeni di fluorescenza delle soluzioni diluite era venuto alla conseguenza che nelle soluzioni diluite esistono molecole semplici, mentre in quelle concentrate sono contenuti gruppi molecolari complessi, e deduzioni analoghe avea fatto Haller (5) dallo studio del potere rotatorio.

« Ma alla ipotesi della esistenza dei complessi molecolari nei liquidi (ed evidentemente anche nei solidi, e forse in taluni vapori) è stato dato in questi ultimi tempi uno sviluppo considerevole da A. Guye e W. Ramsay, con considerazione ed esperienze di grande importanza, tanto che se non può dirsi trasformata in una teoria armonica in tutte le sue parti, deve riconoscersi che è ormai entrata in uno stato di matura discussione. A. Guye (6), e prima di lui il Jung (7) hanno rinvenuto un criterio per giudicare della complessità delle molecole di un liquido *nel rapporto tra la densità critica osservata e quella calcolata*, supponendo con le leggi di Mariotte e di Gay-Lunac, siano ancora applicabili allo stato liquido. H. Ramsay e J. Shields (8) lo stesso scopo hanno conseguito dallo studio dell'*energia di superficie molecolare*.

« E mentre pochi anni prima il Raoult (9) avea creduto di poter affermare che per la maggior parte delle sostanze organiche in fusione la mole-

(1) L. c., p. 680.

(2) Sitzungsberichte d.

(3) Ibidem, 8 luglio 1889.

(4) Zeitschrift f. phys. Ch. III, 234.

(5) Comptes rendus, 1889, t. CIX, 187 e t. CX, 149.

(6) Comptes rendus, 1890, 1° semestre 141. — Annales de chimie et de physique, t. XXI, p. 206 e 211. — Archives, t. XXI, p. 38 e p. 176. 1894.

(7) Philosophical Magazine, gennaio 1894.

(8) Zeitschrift f. phys. Ch., t. XII, p. 438. 1893.

(9) Progrès de la cryoscopie. Grenoble, 1889.

cola fisica è formata da una sola molecola chimica, dagli studi cennati si è venuto alla conseguenza che fra una cinquantina di corpi organici studiati, gli alcoli metilico, etilico e propilico, il fenol, l'acido acetico, l'acetone, il propionitrile, il nitroetano si mostrano polimerizzati allo stato liquido; le altre sostanze, fra le quali indicherò l'ossido d'etile, alcuni eteri composti, il tetracloruro di carbonio, la benzina e la clorobenzina invece mostrano di essere formate allo stato liquido di molecole semplici. Fra i corpi inorganici, oltre l'acqua, mostrano di essere costituiti da complessi molecolari il bromo, l'acido nitrico, l'acido solforico (1). In quanto poi al grado della complessità delle molecole dei liquidi che sono polimerizzati, mentre Guye aveva in principio creduto trattarsi di molecole doppie, Ramsay e Shields deducono che per i tre alcoli cennati fra 16 e 46°, essa è:

alcool metilico . . .	3,43 volte	CH ₄ O
" etilico . . .	2,74 volte	C ₂ H ₆ O
" propilico . . .	2,25 volte	C ₃ H ₈ O.

Per l'acido acetico alla medesima temperatura, compresa fra 16° e 46°, è 3,62 volte C₂H₂O₄, e per l'acqua (2) è

a 0°	3,81 volte	H ₂ O
" 50°	3	" "
" 100°	2,66	" "
" 140°	2,32	" "

« È poi degno di nota che per l'acido solforico Aston e Ramsay ammettono il complesso (H₂SO₄)₃₂.

« Mettendo in relazione questi risultati con le conseguenze che possono trarsi dal comportamento crioscopico, si viene fino ad un certo punto a conseguenze analoghe. L'importanza del problema della determinazione del numero delle molecole semplici, che si aggregano per costituire i complessi da cui sono formati i corpi allo stato liquido e solido, è certamente tale che a noi è sembrato che qualunque criterio possa dare nuovi indizî per la sua soluzione, meritava di essere discusso.

« Ora, come abbiamo già accennato, può ammettersi come molto probabile che il diverso comportamento crioscopico rispetto ai solventi diversi, p. es., acqua, benzina, acido acetico, sia dovuto al diverso disgregamento dei complessi molecolari nei varî solventi. È evidente che due cause, oltre all'azione specifica del solvente, influiscono nel caso di corpi a molecola polimerizzata a determinare il loro disgregamento in molecole semplici, e sono esse la temperatura e la concentrazione della soluzione. Se noi compariamo il comporta-

(1) E. Acten e W. Ramsay. Journal of the Chem. Soc.. t. LXV, p. 167.

(2) Ramsay e Joung, Reibletter, 18, 31.

mento dell'alcool nell'acqua, studiato dal Raoult⁽¹⁾ e nella benzina studiato da Beckmann e da uno di noi, troviamo che nell'acqua l'alcool produce, sino alla concentrazione di gr. 100 di acqua per gr. 10,54 di alcool un'abbassamento di temperatura nel punto di congelamento esattamente proporzionale alla concentrazione; con l'aumentare della concentrazione la proporzionalità cessa, ma anche per una soluzione contenente per 100 di acqua sino a 70,15 di alcool non si ha uno scarto enorme; infatti l'abbassamento termometrico essendo di 0°,97 per 2,47 % di alcool, dovrebbe essere 27°,54 per 30°,15 mentre è invece di 32°,10. Nella benzina le cose vanno assai diversamente come risulta dalle esperienze molto concordi di Beckmann e di Paternò. Questo comportamento dell'alcool sull'acqua, come quello dell'acido acetico nella benzina studiato da Hentschel e da Beckmann messo in confronto col comportamento di altri corpi, come la naftalina, la tribenzilammina, la conina che in soluzioni anche molto concentrate danno abbassamenti normali o quasi, lascia giustificatamente supporre che la concentrazione, pure avendo una influenza, la ha in grado molto diverso, secondo la natura delle sostanze; essa è piccola quando si tratta di sostanze che hanno le molecole semplici o i cui complessi molecolari non si disgregano, mentre per tutte le sostanze che in un dato solvente danno notevoli scarti col mutar della concentrazione si può supporre che siano costituite da molecole complesse, che in quel solvente si disgregano tanto più facilmente quanto maggiore è la diluizione.

« Ed è importante il costatare che l'alcool, il fenol e l'acido acetico che, secondo gli studi di Guye e di Ramsay e dei suoi collaboratori, hanno molecole complesse, sono appunto quei corpi che più marcatamente col criterio crioscopico conducono alla stessa conseguenza. In quanto al numero delle molecole semplici che costituiscono gli aggregati delle molecole polimerizzate, il criterio crioscopico porta però a risultati diversi da quelli ottenuti con gli altri metodi.

« Così per l'alcool etilico il fatto che la temperatura di congelamento della sua soluzione benzolica al 20 % conduce ad un peso molecolare per lo meno sei volte quello corrispondente a C_2H_6O , e la considerazione che non è logico supporre che anche in tali condizioni non vi siano molecole di alcool disgregate, lascia credere che questo numero 6 rappresenti una media fra molecole polimerizzate, molecole disgregate e forse anche molecole disgregate parzialmente. Onde il criterio crioscopico conduce a supporre nell'alcool liquido complessi molecolari costituiti da molto più di 6 molecole semplici.

« Ramsay e Shields hanno trovato con i loro calcoli 2,74; ma questo numero è per la temperatura ordinaria, mentre il risultato crioscopico è relativo ad una temperatura di poco al disopra dello 0°. Ciò serve a provare che se dalla tensione superficiale molecolare e dalla densità critica si possono trarre

(1) Annales, t. XXI, p. 217. 1880.

degli indizî per la complessità molecolare dei liquidi, non si può almeno per ora stabilire dai dati ottenuti il grado della complessità delle molecole, ed è necessario, per venire a conseguenze attendibili, esaminare il problema da tutti i suoi lati.

« A noi è sembrato che oltre alle considerazioni che brevemente abbiamo accennato, relative al comportamento crioscopico, molta luce sullo studio della complessità molecolare dei liquidi ed anche dei solidi avrebbe dovuto gettare lo studio dei fenomeni termici e delle variazioni di volume che accompagnano il miscuglio di due liquidi o di un liquido ed un solido.

« Si presenta invero come molto probabile la supposizione che il disgregamento dei complessi molecolari debba essere accompagnato, oltrechè di un assorbimento di calore, da un allontanamento delle molecole semplici che costituivano la molecola polimerizzata.

« E però se alla benzina si aggiunge dell'alcool, che, secondo tutte le probabilità, è uno dei corpi in cui la esistenza di molecole complesse può dirsi più solidamente stabilita, deve aversi una dilatazione e però una diminuzione di peso specifico nel miscuglio.

« Similmente, essendo più che probabile che l'acido acetico abbia delle molecole complesse, e risultando dall'altro lato dalle esperienze di uno di noi ⁽¹⁾ che l'acido acetico nell'acqua ha la molecola semplice, ne viene come conseguenza che l'atto della soluzione dell'acido acetico nell'acqua deve condurre ad un abbassamento di temperatura quando la quantità dell'acido acetico che si scioglie nell'acqua è piccola e tale che l'idrato che tende a formarsi debba per la diluizione rimanere dissociato. E questo modo di vedere ha piena conferma nei fatti, dappoichè già Bouty e Buiguet ⁽²⁾ avevano trovato che aggiungendo a 50 cc. di acido acetico 15 cc. di acqua si ha un abbassamento di temperatura di 2°,5; mentre continuando ad aggiungere altri 35 cc. di acqua si osserva uno innalzamento di temperatura di 0°,5. Più recentemente J. Thomsen ⁽³⁾ che ha studiato attentamente il fenomeno, senza per altro averne data la spiegazione, ha trovato che si ha assorbimento di calore fino a che la quantità di acqua non superi il rapporto di 8 molecole di acido acetico per 100 di acqua; al di là si ha invece svolgimento di calore. È bensì vero che l'acido formico non dà, anche in soluzioni diluite, assorbimento di calore, ma lo studio crioscopico dell'acido formico non è stato fatto con cura. Del resto i fenomeni di cui ci occupiamo sono così complessi che il discernere gli effetti dovuti ad una causa, da quelli dovuti ad un'altra, è problema di estrema difficoltà, la cui soluzione può solo attendersi da uno studio esteso, e da un'analisi minuta di una grande quantità di dati speri-

(1) Gazz. chimica 1889, p. 679.

(2) Annales, t. IV, p. 14. 1865.

(3) Thermochemischen Untersuchungen, t. III, p.

mentali. Noi abbiamo iniziato un tale studio, ma per il momento dobbiamo limitarci a render conto di talune esperienze preliminari che abbiamo fatto sui mutamenti di volume dei miscugli di benzina con altri liquidi.

« Tra questi, per le ragioni che abbiamo esposte, abbiamo prima di tutto scelto degli alcoli, perchè gli alcoli sono appunto le sostanze in cui può dirsi, con maggiore evidenza provata, l'esistenza dei complessi molecolari; abbiamo pure sperimentato con qualche acido e con l'acetolo.

« Due ordini di difficoltà sperimentali si presentavano per conseguire risultati esatti.

« La prima l'impossibilità di fare le esperienze ad una temperatura ben determinata (p. e.: 0° a 100°); l'altra quella di togliere dai picnometri l'aria aderente alle pareti, per il giustificato timore che facendo il vuoto nelle boccette ripiene potesse mutare la concentrazione del miscuglio. Per rimuovere quest'ultima difficoltà abbiamo fatto uso di boccette a vasi comunicanti dei quali uno è costituito da un recipiente di circa cc. 50 e l'altro formato da tubo sottile; l'uno e l'altro terminano con due imbuti chiusi da turacciolo smerigliato.

« Da un lato la boccetta era messa in comunicazione con la macchina pneumatica, dall'altro per mezzo d'un tubo sottile munito di un rubinetto, col recipiente contenente il liquido da studiare; fatto il vuoto nella boccetta, si apriva il rubinetto, e così si operava il riempimento senza bisogno di ricorrere ad altro mezzo per espellere l'aria aderente alle pareti.

« Per ciò che concerne la temperatura abbiamo operato a temperatura ordinaria; però onde rendere le determinazioni comparabili abbiamo usato contemporaneamente almeno tre boccette, contenente ciascuna i due liquidi da esaminarsi, l'altra o le altre il loro miscuglio. Le tre boccette erano lasciate per una notte in un grande recipiente di acqua, l'indomani portate al punto di affioramento e pesate. Il volume delle boccette era stato previamente determinato con acqua a temperature diverse, poco lontane, che comprendevano i limiti delle esperienze. Per evitare nelle pesate le correzioni dello spostamento dell'aria, abbiamo sempre usato come tara una boccetta dello stesso volume delle altre.

« Il peso specifico teorico del miscuglio, esclusa ogni mutazione di volume, fu calcolato con la formola

$$D = \frac{dd_1(p + p_1)}{pd_1 + p, d}$$

nella quale p e p_1 indicano i pesi dei due liquidi che si mescolavano, d e d_1 le loro rispettive densità:

« I risultati ottenuti sono i seguenti :

Alcool metilico — Temperatura = 17°.88.

Alcool metilico per 100 di benzina	Densità calcolata	Densità trovata	Differenza
0,0	—	0,88075	—
10,5501	0,87076	0,87037	0,00039
100	—	0,79431	—

Alcool etilico — Temperatura = 16°.88.

0,0	—	0,88176	—
1.1760	0,88064	0,88019	0,00045
18,6146	0,86437	0,86336	0,00101
100,0	—	0,79535	—

Alcool etilico — Temperatura = 17°.45.

0,0	—	0,88138	—
5,9061	0,87580	0,87484	0,00096
7,2193	0,87457	0,87360	0,00097
100,0	—	0,79553	—

Alcool isopropilico — Temperatura = 18°.86.

0,0	—	0,87988	—
4,3287	0,87629	0,87488	0,00141
100,0	—	0,80391	—

Alcool isobutilico — Temperatura = 17°.88.

0,0	—	0,88075	—
6,8434	0,87503	0,87401	0,00103
100,0	—	0,80399	—

Alcool caproico — Temperatura = 18°.86.

0,0	—	0,87988	—
4,3625	0,87707	0,87626	0,00081
100,0	—	0,81976	—

Alcool benzoico — Temperatura = 18°.16.

0,0	—	0,88033	—
5,0794	0,88663	0,88759	-0,00096
100,0	—	1,02351	—

Alcool diossietilisopropilico — Temperatura = 18°.16.

0,0	—	0,88033	—
7,0807	0,88407	0,88443	0,00036
100,0	—	0,93644	—

Acido acetico — Temperatura = 17°.22.

0,0	—	0,88153	—
3,6332	0,88675	0,88544	0,00131
6,0167	0,89021	0,88793	0,00228
7,5223	0,89241	0,88992	0,00249
100,0	—	1,05208	—

Acido isobutirico — Temperatura = 18°.46

0,0	0,88023	—	—
19,2450	0,89069	0,88922	-0,00147
100,0	0,95069	—	—

Anetolo — Temperatura = 19°.43.

0,0	0,87952	—	—
3,5473	0,88264	0,88332	0,00068
11,5337	0,89108	0,89184	0,00076
26,8132	0,90733	0,90863	0,00130
100,0	0,99865	—	—

« A provare l'attendibilità dei numeri da noi ottenuti ci basti osservare che nel corso delle nostre esperienze, abbiamo dovuto determinare varie volte la densità della benzina e che i numeri ottenuti sono stati i seguenti:

0,88176	alla	temperatura	di	16°,88
0,88153	"	"	"	17°,22
0,88138	"	"	"	17°,45
0,88075	"	"	"	17°,86
0,88075	"	"	"	17°,88
0,88032	"	"	"	18°,16
0,88023	"	"	"	18°,46
0,87988	"	"	"	18°,86
0,87952	"	"	"	19°,43

« Ora sapendo per le determinazioni di Paternò e Pisati (1) che la densità della benzina è a 19° = 0,883575 ed a 25° = 0,872627 si scorge subito che i dati oggi ottenuti sono degni di tutta fiducia. Ciò è anche confermato dalle due serie di determinazioni fatte con i miscugli di benzina ed alcool etilico.

« Poche conseguenze in vero possono trarsi dalle nostre esperienze. E se conformemente alle nostre previsioni abbiamo ottenuto (probabile indizio d'un disgregamento e però dell'esistenza di complessi molecolari) una piccola dilatazione nel miscuglio della benzina cogli alcoli metilico, etilico, isopropilico, isobutilico e caproico e con l'acido acetico, la generalità della nostra supposizione viene contraddetta dalla contrazione osservata nei miscugli di benzina con gli alcoli benzoico e diossietilisopropilico (etere bietilico della glicerina) e con l'acido isobutirico, sostanze tutte che crioscopicamente nella benzina si comportano quali formate da complessi molecolari.

« La dilatazione invece osservata nel miscuglio della benzina con l'anelolo, non contraddice le nostre idee perchè l'anelolo ha un comportamento crioscopico non del tutto regolare (2).

« È degno di nota che nelle esperienze sopraesposte, nei casi in cui abbiamo studiato miscugli di concentrazione varia, abbiamo osservato che la dilatazione cresce col crescere della quantità di altro liquido aggiunto alla benzina. Evidentemente dovrà pervenirsi ad un massimo che cercheremo di determinare.

« La natura preliminare delle esperienze che abbiamo esposto ed il loro numero relativamente piccolo non ci autorizza ad estenderci in altre considerazioni, ed a noi basta aver richiamato per ora l'attenzione dei Chimici sulla

(1) Gazzetta chimica, t. III, 576.

(2) Paternò, Gazzetta chimica, XIX, 664; e Paternò e Nasini, Gazzetta chimica 1888.

possibilità di trarre dalla crioscopia, dalla termochimica e dai mutamenti di volumi che accompagnano le soluzioni, nuovi criteri per stabilire l'esistenza di aggregati molecolari e forse anche di determinare la massima complessità.

« Noi continueremo queste ricerche del resto appena iniziate e non solo ci occuperemo dei mutamenti di volumi che accompagnano il miscuglio dei vari liquidi, ma l'estenderemo al miscuglio di liquidi e solidi, studiando parallelamente i fenomeni termici, che senza dubbio molto varranno a chiarire l'argomento.

« Nelle ricerche sui miscugli dei liquidi, a rendere più facile la parte sperimentale, sostituiremo alla benzina il toluene il quale ha il vantaggio di bollire al disopra di 100° e di non solidificarsi a 0°. Ragioni di analogia ci fanno fondatamente supporre che il toluene, come la benzina, non ha potere disgregante sui complessi molecolari, tranne che in soluzioni molto diluite ».

Matematica. — *Altre osservazioni sulle assintotiche delle rigate appartenenti ad una congruenza lineare.* Nota del prof. GIULIO PITTARELLI, presentata dal Socio CREMONA.

Rigate qualunque.

Congruenza a direttrici coincidenti.

« Continuando alla Nota inserita a pag. 111 del fascicolo precedente, sia ora il fascio di complessi:

$$1) \quad z_{14} - z_{23} + k z_{12} = 0.$$

che si tagliano secondo una congruenza avente l'unica direttrice $z_{12} = 0$.

« In questo caso tra' determinanti $a_i b_j - a_j b_i$ dovranno passare le relazioni

$$a_1 b_2 - a_2 b_1 = 0, \quad a_1 b_4 - a_4 b_1 = a_2 b_3 - a_3 b_2.$$

« La prima dà, come innanzi,

$$a_1 u + b_1 = \varphi_1 (au + b), \quad a_2 u + b_2 = \varphi_2 (au + b)$$

ed all'altra si può dare, con questi valori di $a_1 b_1, a_2 b_2$ la forma:

$$2) \quad \frac{ab_3 - a_3 b}{\varphi_1} = \frac{ab_4 - a_4 b}{\varphi_2} = \psi,$$

poniamo.

« Di qui possiamo ricavare, eliminando b_3 e b_4 ,

$$a_3 u + b_3 = \frac{a_3}{a} (au + b) + \varphi_1 \frac{\psi}{a}$$

$$a_4 u + b_4 = \frac{a_4}{a} (au + b) + \varphi_2 \frac{\psi}{a}.$$