

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

« I sali che ho potuto preparare e studiare sono identici a quelli che ho ottenuto lavorando su vera coniina. La mia base dà un composto ramico di color azzurro, come fa appunto l'alcaloide della cicuta. Ho cercato anche di preparare uno jodocadmiato, sale che servì a Ladenburg per iscoprire se la coniina estratta dal vegetale era identica a quella sintetica; ma per quanto mi sia affaticato, non sono riuscito ad ottenere un composto cristallino.

« Dopo quanto ho detto mi piace far notare che son partito da un quintale di foglie e fusti secchi di sambuco, e che ho ottenuto da questa massa di vegetale appena gr. 3,5 di cloridrato della base. Esperienze sull'uso dell'estratto idroalcolico di sambuco si stanno eseguendo ora nell'Istituto di Clinica medica della R. Università di Roma, applicandolo in casi di affezioni nervose, e completate le ricerche verranno pubblicate.

« La coniina, che fino ad ora non s'era riscontrata che in una ombrellifera, vale a dire nel *Conium maculatum*, compare ora nella famiglia delle caprifogliacee e propriamente nel *Sambucus nigra* ».

Chimica. — *Osservazioni sulle relazioni tra il peso molecolare e la densità ne' corpi solidi e liquidi.* — *Sali alogenati.*
Nota di UGO ALVISI, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

« Già fin dal 1821 M. A. Le Royer e J. A. Dumas ⁽¹⁾ avevano tentato di stabilire per i volumi *atomici* de' corpi solidi una legge analoga a quella scoperta da Gay-Lussac per i volumi de' gas. Ma in una Memoria: *Sulla densità dei corpi solidi e liquidi*, letta all'Accademia di Torino nel 1824, M. Avogadro da una serie di osservazioni deduceva che « la distanza tra i centri molecolari sarebbe la medesima per tutti i corpi in ciascuno de' due stati, cioè la loro densità sarebbe proporzionale alla massa di queste molecole, se queste distanze e queste proporzionalità non venissero più o meno alterate per differenti circostanze dipendenti dalla costituzione di questi corpi, cosa che non ha luogo nello stato gassoso, dove le molecole sono troppo lontane le une dalle altre perchè la loro influenza possa esercitarsi e dove perciò *il volume della molecola*, cioè lo spazio che occupa col calorico o l'etere che la circonda, non differisce da un corpo all'altro che in ragione delle stesse circostanze ».

« Questo concetto in generale si è serbato sino ad oggi; tuttavia senza entrare nella questione della natura di queste reciproche influenze molecolari nei solidi e ne' liquidi, sembra naturale l'ammettere o l'uno o l'altro di questi due ordini di fenomeni :

(1) Journ. de phys. 92-409.

« 1.° O queste influenze dipendono dalla natura specifica di ciascun corpo (che si esplichino o nella forma differente o in altra proprietà) e quindi perturbano le leggi determinate da una distanza regolare de' centri molecolari; tale ipotesi non fu ancora in modo assoluto dimostrata.

« 2.° O rientrano anch'esse in quella specie di proprietà dette *molecolari* e quindi il loro andamento non può turbare la costatazione di leggi semplici della medesima natura; in favore di tale ipotesi esisterebbe qualche prova, p. es. la regolarità nel volume molecolare delle serie de' sali isomorfi e di analoga formola e funzione chimica.

« Non mi fermerò sull'istoria delle ricerche sui volumi molecolari e sui pesi specifici de' corpi solidi e liquidi, lunga e nota anche da pregevoli riassunti e monografie; le conclusioni generali si possono brevemente riassumere:

« 1.° Il volume de' corpi gassosi è, secondo l'espressione di M. Wundt, una proprietà *colligativa*.

« 2.° I volumi molecolari de' liquidi (serie organiche) sono delle proprietà *additive*, sottomesse all'influenza di proprietà *costitutive*.

« 3.° Per i volumi molecolari de' solidi parrebbe anche trattarsi di proprietà *additive* (ammessi, s'intende, de' coefficienti di contrazione), ma regnano grandi incertezze; regolarità spiccate si riscontrano solo tra le serie de' sali isomorfi di formola chimica o analoga o paragonabile.

« Il problema che io riprendo, cioè di trovare una relazione generale tra la grandezza molecolare e la densità ne' corpi solidi e liquidi, è antico e, di fronte alle esagerate speranze o ai troppo rigidi scoraggiamenti concepiti in questo campo di studi, potrebbe sembrare una pretesa il ritornarvi; tuttavia in questo momento, in cui le conoscenze sulle leggi che governano la materia allo stato gassoso o di soluzione diluita sono così avanzate, mi è parso di qualche utilità il ritentare la questione, partendo da un punto di vista molto semplice e servendomi in queste prime Note de' dati forniti dai diversi autori, salvo poi a trattare in avvenire sperimentalmente qualche quesito che si presenti.

« Premetto intanto:

« 1.° Che mi servirò del *volume molecolare* come d'un *semplice rapporto* tra peso molecolare e peso specifico, senza pregiudicare la questione che cosa esso rappresenti; sostituendo al peso molecolare quello equivalente, avremo il *volume equivalente*.

« 2.° Non mi occuperò affatto del volume che può avere un elemento nelle sue combinazioni.

« 3.° I lavori, di cui mi sono servito per queste e per le ricerche che verrò pubblicando, sono i seguenti:

« Per la parte generale: W. Ostwald, *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie. Stöchiometrie-Leipzig*, 1891.

« Per i pesi specifici delle sostanze organiche: F. Beilstein, *Handbuch der organischen Chemie*. Hamburg und Leipzig, 1893-1894.

« Per i pesi specifici delle sostanze inorganiche: Landolt und Börnstein, *Physikalisch-chemische tabellen*. Berlin, 1894.

« Per i pesi specifici de' minerali: M. Websky, *Min. Studien-Erst. Theil. Die min. Species nach den für das spec. Gew. derselben angenommenen und gefundenen Werthen* etc. Breslau. 1868.

« Per i volumi molecolari già calcolati de' corpi organici ed inorganici: i lavori di H. Schröder, di H. Kopp (*Liebig' Ann.*) e di R. Hermann (*J. pr. Chem.* vol. XIII, p. 28. 1876).

« Fuori di questi ho sempre citato volta per volta le Memorie.

« Più strettamente collegate con le mie sono le seguenti ricerche:

« 1.° F. Ammermüllr (1) nel 1840 dimostrò che « i volumi *atomici* delle combinazioni, che contengono lo stesso elemento in rapporti differenti, sono molte volte tra loro uguali o stanno tra loro in rapporti razionali », e lo Schröder più tardi che: « lo stesso corpo in composti diversi ha volumi specifici diversi, ma in rapporti razionali ». Queste leggi presentano delle eccezioni.

« 2.° Hugo Schiff (2) nel 1858 dimostrò che, esaminando i volumi *equivalenti* di diversi cloruri, bromuri e ioduri, si riscontrano in ciascuna serie delle eguaglianze notevoli; fanno eccezione i sali di potassio, ammonio e mercuriosi. Ma lo Schiff esaminò un numero molto limitato di corpi e non trasse dalla regolarità rilevata nessuna conclusione che interessi il problema in questione.

« 3.° Il Mendelejeff (3), volendo dimostrare che i volumi molecolari de' cloruri non sono la somma de' volumi degli elementi, rileva che i volumi di $\text{RCl}^n = n \cdot 27$, mentre il volume del Cl è $= 27$. Così per esempio vol. $\text{TiCl}^4 = 108 = 4 \times 27$.

« Per trattare la questione che mi sono proposta è necessario l'esame accurato di un gran numero di composti, sopra tutto tenendone di mira l'andamento generale. Comincerò da' sali alogenati.

(1) Pogg. 49-341; ib. 50-5-406.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., vol. CVIII, p. 21.

(3) B. der Chem. Ges., IV, 931. 1871.

Cloruri	Volume molecolare	Volume equivalente	Bromuri	Volume molecolare	Volume equival.	Joduri	Volume molecolare	Volume equival.
Cl	22,8 ⁽¹⁾ -27	22,8-27	Br	27,8 ⁽¹⁾	27,8	J	37,5 ⁽¹⁾	37,5
HCl	24,3-29	24,3-29	—	—	—	—	—	—
LiCl	20,87	20,87	LiBr	27-28,1	27-28,1	LiJ	38,5	38,5
BCl ³	85,5-87,7	28,5-29,2	BBr ³	92,6	30,8	BJ ³	118,1	39,3
=CCl ²	50,3-51,4	25,1-25,7	—	—	—	—	—	—
CCl ⁴	94,5-97,4	23,6-24,3	CBr ⁴	97	24,2	CJ ⁴	122,6	30,6
CHCl ³	78	26	—	—	—	—	—	—
NCl ³	72,9?	24,3	—	—	—	—	—	—
NaCl	27,2-27,91	27,2-27,91	NaBr	34,1	34,1	NaJ	42,2	42,2
MgCl ²	43,7	21,8	—	—	—	—	—	—
—SiCl ³	85,1	28,3	AlBr ³	105,1	35	AlJ ³	151,3?	50,1
SiCl ⁴	114,3-111,6	27,9-28,5	SiBr ⁴	123,8	30,9	—	—	—
SiHCl ³	82,1	27,3	SiHBr ³	107,6	35,8	SiHJ ³	121,9	40,6
PCl ³	85,3; eb. 87,1-93,6	28,4; 29-31,6	PBr ³	92,6 a fus. 108,6	30,8-36,2	—	—	—
CaCl ²	50	25; max=27,2	CaBr ²	62	31	—	—	—
TiCl ⁴	107,9	26,9	—	—	—	—	—	—
VCl ⁴	103,4-105,1	25,8-26,2	—	—	—	—	—	—
CrCl ²	44,7	22,3	—	—	—	—	—	—
CrCl ³	67,1	22,3	—	—	—	—	—	—
MnCl ²	50,8	25,4	—	—	—	—	—	—
FeCl ²	50,2	25,1	—	—	—	—	—	—
CoCl ²	44	22	—	—	—	—	—	—
NiCl ²	50,5-50,8	25,2-25,4	—	—	—	—	—	—
Cu ² Cl ²	51,5	25,1	Cu ² Br ²	64	32	Cu ² J ²	86	43
CuCl ²	50,6	25,3	—	—	—	—	—	—
ZnCl ²	49,4	24,7	ZnBr ²	regolare 61,8	30,9	ZnJ ²	67,9	33,9
GaCl ³	74,8	24,9	—	—	—	—	—	—
GeCl ⁴	113,4	28,3	—	—	—	—	—	—
AsCl ³	82,4-83,8	27,4-27,9	AsBr ³	86	28,9	AsJ ³	104,1	34,7
—	—	—	—	—	—	AsJ ³	180,1	36
SrCl ²	50-51,7	25-25,8	SrBr ²	62-63,4	31-31,7	SrJ ²	77,2	38,6
AgCl	25,7-26,6	25,7-26,6	AgBr	30-31	30-31	AgJ	41,8-40,3	41,8-40,3
CdCl ²	50,4	25,2	CdBr ²	55,4-57,8	27,7-28,9	CdJ ²	61,2-64,8	30,6-32,4
—	—	—	SnBr ²	54,3	27,1	—	—	—
SnCl ⁴	116,4	29,1	SnBr ⁴	131,8	32,9	SnJ ⁴	133,3	33,3
SbCl ³	a fus. 84,6; sol. a 26° 73,9	28,2-24,6	SbBr ³	86,7-98,8	28,9-32,9	SbJ ³	esag. a 26°=103,3 mon. a 22°=105	34,4-35,7
SbCl ⁵	a 20° = 126,8	25,3	—	—	—	—	—	—

⁽¹⁾ Kopp. H., *Nelle combinazioni organiche.*

Cloruri	Volume molecolare	Volume equivalente	Bromuri	Volume molecolare	Volume equival.	Joduri	Volume molecolare	Volume equival.
JCl ³	75	25	—	—	—	—	—	—
BaCl ²	51,4-54,0	25,7-27	BaBr ²	70,2	35,1	BaJ ²	79,5	39,7
PtCl ²	45,6	22,8	—	—	—	—	—	—
AuCl	25	25	—	—	—	—	—	—
HgCl ²	49,9-50,2	24,9-25,1	HgBr ² rombico	60,8	30,4	HgJ ²	r. 72,5- g. 74,9	36,2-37,4
TiCl ³ . 3TiCl	174,3	29	—	—	—	—	—	—
PbCl ²	47,7-51,33	23,8-25,6	PbBr ²	55,6	27,8	PbJ ²	74,6	37,3
PbCl ⁴	a 0° = 109,3 (1)	27,3	—	—	—	—	—	—
BiCl ³	69,4	23,1	BiBr ³	79,9	26,6	BiJ ³	101,2-104,2	33,7-34,7
K ² SnCl ⁶	152	25,3	—	—	—	—	—	—
(NH ⁴) ² Sn Cl ⁶	153	25,5	—	—	—	—	—	—
(NH ⁴) ² Pt Cl ⁶	152	25,3	—	—	—	—	—	—
K ² PtCl ⁶	146	24,3	—	—	—	—	—	—
(NH ⁴) ² JrCl ⁶	154,7	25,7	—	—	—	—	—	—
—CCl ³	58,9	19,6	—	—	—	—	—	—
VCl ³	52,5	17,5	—	—	—	—	—	—
CrCl ³	57,5	19,1	—	—	—	—	—	—
FeCl ³	57,9	19,3	—	—	—	—	—	—
SCl	39,5	39,5	SBr	42,6	42,6	—	—	—
KCl	37,7-38,9	37,7-38,9	KBr	44	44	KJ	54	54
SeCl	39,4	39,4	SeBr	44,1	44,1	—	—	—
CsCl	42,17	42,17	CsBr	47,9	47,9	CsJ	57,25	57,25
HgCl	33,1	33,1	HgBr	38,3	38,3	HgJ	42,4	42,4
TiCl	34,1	34,1	TiBr	37	37	TiJ	46,9	46,9
NH ⁴ Cl	35	35	NH ⁴ Br	40,7-41,2	40,7-41,2	NH ⁴ J	59,3	59,3
SCl ²	63,5	31,7	—	—	—	—	—	—
(NH ⁴) ² Pt Cl ⁴	132	33	—	—	—	—	—	—
(NH ⁴) ² Zn Cl ⁴	137	34	—	—	—	—	—	—
K ² SnCl ⁴	136,6	33	—	—	—	—	—	—
RbCl	54,5	54,5	RbBr	59,3	59,3	RbJ	70,1	—
JCl	51,7	51,7	—	—	—	—	—	—

(1) Monat. f. chem. 14 B. VIII, Hef. 515.

« Per chi rifletta alle grandi incertezze che regnano intorno alla determinazione del peso specifico ed al fatto che non sappiamo a quali condizioni riferirci perchè i risultati sieno paragonabili, le cifre su riferite non possono non rappresentare una rimarchevole regolarità e le eccezioni sono tali da avere di per sè stesse già un notevole significato.

« Circa $\frac{3}{4}$ de' volumi equivalenti de' cloruri oscillano intorno al numero medio 26, una proporzione maggiore per i bromuri intorno al n. 32 e per i ioduri intorno al n. 38. L'ipotesi più semplice riguardo a ciascun gruppo esaminato è che in uguali volumi sieno contenuti egual numero di equivalenti. Scegliendo p. es. per i cloruri la costante 26, avremo:

$$(1) \frac{\text{Peso equivalente}}{\text{densità}} = \text{costante } 26, \text{ donde naturalmente } (2) 26 \times d = \text{pes. eq.}$$

« E quando si pensi alle relazioni semplici tra peso equivalente e peso molecolare, l'analogia con l'ipotesi fatta da Avogadro e da Ampère per i gas è evidente.

« Per i liquidi e più per i gas è necessario porsi in condizioni paragonabili di temperatura e di pressione; per i solidi tale condizione diventa di minore entità, data la piccola loro dilatazione tra limiti di temperatura anche abbastanza lontani, quindi è che in essi le regolarità de' volumi vengono più facilmente costatate. Quel che interessa rilevare è che (come vedremo anche in seguito) per ogni gruppo conviene ammettere differenti costanti; ma ciò, se turba la semplicità della legge, non ne muta la natura nè ne altera il significato. Quel che dobbiamo rimarcare è l'andamento generale e le specie delle eccezioni che si presentano.

« Anche avendo de' volumi equivalenti vicini alle costanti suaccennate, se ne allontanano in più i cloruri bromuri, ecc. de' metalloidi; se ne allontanano grandemente i cloruri, bromuri ecc. di metalli e metalloidi che funzionano o quando funzionano da monovalenti (S.K., NH⁺ ecc.) p. es. Vol. eq. di ICl³ = 25, di ICl = 51,7; di HgCl² = 25,1, di HgCl = 33,1; di TlCl³ 3TlCl = 29, di TlCl = 34,1; di (NH⁺)²PtCl⁶ = 25,3, di (NH⁺)²PtCl⁴ = 34 ecc. Invece i cloruri, bromuri ecc. dei metalli della serie magnesiaca presentano le maggiori regolarità. Tutti questi fatti li vedremo ripetersi per i gruppi de' composti ossigenati. Inoltre come i sali della medesima costituzione chimica hanno presso a poco lo stesso abbassamento molecolare (M. De Coppet), così il volume molecolare più vicino è dato dai sali isomorfi e di analoga costituzione chimica. Già Avogadro (1) aveva dimostrato che il volume molecolare diventa sempre più considerevole a misura che i corpi sono più elettropositivi. Il fatto che i volumi molecolari degli ossidi del Cd, Cu, Hg, Pb, Zn, Co, Mn, Ni, Pb ecc., sorpassano della medesima quantità i volumi degli elementi corrispondenti (2) non si verifica più per gli ossidi di Ba, Ca, Mg,

(1) Ann. de Chim. et de Phys. 24-330.

(2) H. Schröder poi H. Kopp, Ann. de Chim. et de Phys. 3^a serie, t. IV, p. 462.

K, Na, Sr. Tutto concorre a dimostrare che fra i centri molecolari di questi sali ci sieno distanze maggiori delle normali.

« Una seconda eccezione viene presentata dal gruppo de' cloruri $C^2 Cl^6$, $Fe^2 Cl^6$, $Cr^2 Cl^6$, che hanno un volume equivalente più piccolo del normale.

« Finalmente le differenze regolari tra cloruri, bromuri e ioduri dello stesso elemento e della stessa forma di combinazione rientrano nella legge di *parallelosterismo* di H. Schröder. Le relazioni tra queste serie e quelle organiche saranno oggetto di un'altra Nota, come pure lo saranno le analoghe ricerche sui composti ossigenati.

« Dovrei prima di terminare questo lavoro accennare a' fluoruri, ma solo per pochi fu determinato il peso specifico e le conoscenze sono molto limitate. Essi presentano spesso un volume equivalente circa = alla metà di quello de' corrispondenti cloruri (già Hermann stabiliva il volume del Fluore = 12,5 e del Cloro = 25) e lo stesso loro andamento. P. es.:

	Volume molecolare	Volume equivalente		Volume molecolare	Valore equivalente
Ba Si Fl ⁶	65,2	10,8	Na Fl	15,1	15,1
Na ² Si Fl ⁶	70,1	11,6	Pb l ²	29,6	14,8
Ca Si Fl ⁶	68,3	11,3	Ba Fl ²	36,2	18,1
KB Fl ⁴	49,6	12,4	Sr Fl ²	29,5	14,7
K ² Si Fl ⁶	82,5	13,7	Ni Fl ²	33	16,5
Cd Fl ²	25,02	12,5	As Fl ³	48,2-49,5	16-16,5
Ce Fl ⁴ Ce Fl ³ . . .	87,9	12,5	Bi Fl ³	49,8	16,6
Ca Fl ²	24,5	12,2	H Fl	20	20
Mg Fl ²	26,2	13,1	K Fl	23	23
Al Fl ³ 3 Na Fl . . .	70,23	11,37 (criolite)	Ag Fl	38 ?	38
2 Al Fl ³ 3 Na Fl . .	94,23	10,47 (chiolite)	HK Fl ²	47	23,5
2 Na Fl Al Fl ³ . . .	54,8	10,9 (nifolite)	Cs ² Si Fl ⁶	120,8	20,1
K ² Zr Fl ⁶	78,7	13,1			
Li Fl	9,9-10	9,9-10			
B Fl ³	29	9,6			
Al Fl ³	27	9			

« La semplicità delle relazioni fin qui accennate e di quelle che spero di pubblicare ancora, starebbero ad indicare come la disposizione molecolare ne' solidi e ne' liquidi non sia forse un fenomeno così complesso (come per lo più si crede) almeno per determinate classi di corpi ».