

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCII

1895

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IV.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1895

« Ne segue dunque, che per rapporto alla curva tanto importante di Amagat, la formola di Van der Waals conduce a risultati soddisfacenti, e che *per questo punto* non occorre sostituire quella formola con altre più complicate, come sono quelle proposte da Clausius e da altri ».

Chimica. — *Sul comportamento crioscopico di sostanze aventi costituzione simile a quella del Solvente.* Nota del Socio E. PATERNÒ.

« Da alcuni anni sono stati raccolti numerosi fatti sperimentali per provare che il comportamento crioscopico anormale di molte sostanze è dovuto alla analogia della loro costituzione con quella del solvente adoperato. E veramente i lavori di Ferratini e Garelli ⁽¹⁾, di Garelli ⁽²⁾ e di Garelli e Montanari ⁽³⁾ mostrano senza dubbio che questa supposizione è tutt'altro che infondata. Però a me è sembrato che nell'ultima delle citate memorie i signori Garelli e Montanari si siano lasciati spingere un po' troppo oltre nelle loro conclusioni; ed invero a p. 235 ⁽⁴⁾ si esprimono così: tutti i fenoli sciolti nell'idrocarburo, dal quale derivano per introduzione di un solo ossidrile, danno depressioni anormali, ed a p. 237 insistono sulla regola che ogni corpo ciclico, che differisce dal solvente per un solo ossidrile o per un gruppo amminico deve, sciolto in esso, fornire abbassamenti termometrici più piccoli dei teoretici, a questa regola trovano tuttavia una eccezione nei corpi, nei quali l'ossidrile è in posizione para (idrochinone in fenolo, acidi para ossi e para amido benzoico in acido benzoico). Se noi diamo uno rapido sguardo alle determinazioni crioscopiche fatte fino ad ora, mi sembra che prima di tutto si debbano distinguere tre categorie di anomalie. In alcuni casi come per il tiofene, pirrolo, piridina nella benzina si ha depressione molecolare inferiore alla normale, ma variando la concentrazione, l'andamento del fenomeno è lo stesso, come per le sostanze che si comportano normalmente. In altri casi, come per gli alcoli nella benzina, l'anomalia sta principalmente nell'andamento del fenomeno col variare della concentrazione; poichè le depressioni molecolari, normali o quasi per soluzioni diluite, decrescono rapidamente con il crescere della concentrazione; vi sono finalmente dei casi, esempio quelli del carbazolo e dell'antrocene nel fenantrene, nei quali l'aggiunta della sostanza anzichè produrre un abbassamento nel punto di congelazione del solvente lo innalza, sicchè i miscugli dei due corpi in varie proporzioni hanno

(1) Gazzetta chimica, XXII, 2^a, p. 245 — ibidem XXIII, 1^a, p. 442.

(2) Gazz. chim., XXIII, 2^a, p. 354 — e XXIV, 2^a, p. 442.

(3) Gazz. chim. XXIV, 2^a, p. 229.

(4) Gazz. chim., XXIV, 2^a.

sempre punti di congelamento intermedi tra quelli delle due sostanze prese isolatamente.

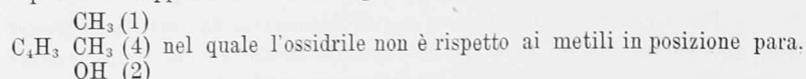
« Ciò premesso, mi è sembrato che se per la prima e terza categoria di anomalie, possa ricercarsi la causa nella analogia di costituzione o nell'isomorfismo, ed in generale nella formazione delle cosiddette soluzioni solide, lo stesso non si può dire per le anomalie della seconda categoria, quali quelle che presentano gli alcoli ed i fenoli nella benzina, e forse anche, per altre considerazioni, gli acidi.

« Per fermarmi a discutere la regola annunciata da Garelli e Montanari, dirò subito che mi pare che le anomalie riscontrate nel comportamento dei fenoli in vari solventi, sieno generalmente un fenomeno dovuto alla funzione chimica, senza escludere che in alcuni casi possano essere dovute ad analogia di costituzione o ad isomorfismo col solvente; e più nettamente dirò che da un attento studio del comportamento degli alcoli e dei fenoli, mi sembra giustificato l'ammettere che esso sia collegato alla loro funzione chimica, che è forse in relazione con la complessità molecolare. La funzione alcoolica di una sostanza si manifesta subito, studiandone il comportamento crioscopico per soluzioni di concentrazione diversa nella benzina, nel paraxilene nel bromoformio ed in altri solventi. Lo stesso avviene per i fenoli, con la differenza però che mentre per alcoli il comportamento anomalo si conserva anche per i termini più elevati della serie, mentre per i fenoli, il fenomeno marcato nel primo termine (fenol ordinario) si rende meno sensibile negli omologhi superiori sino a sparire o quasi in quelli più elevati; così mentre il fenol nella benzina fornisce già in soluzioni diluite, una depressione molecolare metà della normale, il paracresol dà in soluzioni diluite valori normali, ed arriva ad una depressione circa metà della normale solo in soluzione molto concentrata (18 %); pel timol e per il salicilato-metilico anche in soluzioni molto concentrate l'allontanamento dai valori normali è relativamente piccolo. Lo stesso avviene per soluzioni in paraxilene, e le esperienze pubblicate da me e Montemartini lo scorso anno, hanno provato che il timol, paracresol e salicilato metilico si comportano nel paraxilene in modo simile che nella benzina; da ciò, per chi bene consideri, la supposizione che le anomalie dipendano da analogia di costituzione tra solvente e sostanza sciolta, perde molto del suo valore. Inoltre mi pare che dalle stesse esperienze di Garelli e Montanari non si possano dedurre conseguenze precise e ben definite. Infatti le soluzioni di diossibenzina nel fenol danno per concentrazioni comprese tra 8 e 9 % abbassamenti che conducono da un peso molecolare di 129,3 (minimo per la resorcina) ad uno di 142,0 (massimo per la pirocatechina) invece di 110; gli acidi ossibenzoici nell'acido benzoico non conducono ad alcuna regola, perchè ognuno di essi presenta una speciale anomalia senza che si abbia il fenomeno caratteristico nei composti ossidrilici, del rapido decrescimento della depressione molecolare col crescere

della concentrazione; per l'acido ortossibenzoico per concentrazioni variabili da 1,12 a 6,84 l'abbassamento molecolare varia da 41,9 a 39,9 pel meta da 28,5 a 21,4, pel para da 84,6 a 78,7 per concentrazioni analoghe: la depressione normale è di 78,5.

* L'assieme di questi fatti e di altri che per brevità ometto, non mi pare giustifichi la regola svenunciata di Garelli e Montanari.

* A maggior conferma di questo dubbio, ho voluto fare alcune nuove esperienze. Supponendo vera la regola di Garelli e Montanari il paraxilenol



avrebbe dovuto nel paraxilene comportarsi in modo omomalo, ed allontanarsi dalla legge di Raoult più marcatamente del fenol ordinario, mentre il fenol nella benzina dovrebbe allontanarsi più che il paraxilenol. I risultati ottenuti sono i seguenti:

Paraxilenol in paraxilene.

P. cong. del p. xilene 13°,445

	sostanza %	abbassamento termometrico	coefficiente abbassamento	abbassamento molecolare	P.M
1	0,4757	0,19	0,399	48,68	107,7
2	1,3334	0,485	0,356	43,43	120,7
3	2,0509	0,65	0,317	38,77	135,6
4	4,1393	1,265	0,303	36,97	141,9
5	4,3313	1,285	0,296	36,11	145,2
6	5,6585	1,585	0,280	34,16	153,5
7	7,6876	2,055	0,267	32,57	161,0
8	12,2243	2,995	0,245	29,89	175,5
9	16,9112	3,82	0,225	27,45	190,7

Paraxilenol in benzina.

1	1,0628	0°,44	0,414	50,51	118,3
2	2,9665	1°,14	0,384	46,85	127,4
3	9,2615	3°,02	0,326	39,77	159,5

* La poca solubilità del paraxilenol non permette di operare in soluzione più concentrata.

* Come è noto pel fenol negli stessi due solventi si ha:

Fenol in benzina.

	sostanza %	abbassamento termometrico	coefficiente abbassamento	abbassamento molecolare	P.M
1	2,4465	0,71	0,290	27,26	168,9
2	3,7396	1,04	0,279	26,23	175,6
3	4,8853	1,34	0,274	25,75	178,8
4	9,8152	2,335	0,237	19,91	206,7
5	15,8717	3,405	0,214	17,97	228,9

Fenol in paraxilene.

1	1,251	0,55	0,439	41,27	97,9
2	2,765	1,115	0,403	37,88	106,7
3	4,874	1,745	0,358	33,65	120,1
4	6,813	2,26	0,332	31,21	129,4
5	9,759	2,865	0,293	27,54	146,7
6	13,117	3,44	0,262	24,63	164,1
7	19,235	4,245	0,221	20,77	196,5
8	25,094	5,03	0,200	18,80	215,0
9	34,051	5,925	0,172	16,17	250,6

« Osservando questi numeri non rimane alcun dubbio, che il fenol si comporti in modo identico nella benzina e nel paraxilene, e che similmente il paraxilenol si comporta in modo identico nei due solventi, solo l'allontanamento dalla legge di Raoult pel fenol è più marcato che per il paraxilenol ma in tutti e due i solventi, in corrispondenza a quanto ho detto più sopra.

« Meglio ancora si scorge il fenomeno esaminando i diagrammi, che a colpo d'occhio mostrano il parallelismo fra l'andamento del fenomeno pel fenol in soluzione nella benzina e nel paraxilene, e del paraxilenol nei medesimi due solventi, quindi la relazione di costituzione tra solvente e sostanza sciolta non esercita alcuna influenza in questi casi, che sono pure dei casi tipici.

« A maggior conferma di quanto ho sopra detto, volli pure studiare il comportamento del fenolbenzilato nel difenilmetano: secondo la regola di Garelli e Montanari, il fenol avrebbe dovuto essere normale nel difenilmetano ed il fenolbenzilato anormale.

« I risultati ottenuti sono i seguenti:

Fenol in defenilmetano.

Difenilmetano P. cong. 24,58

	sostanza %	abbassamento termometrico	coefficiente abbassamento	abbassamento molecolare	P.M
1	0,4666	0,29	0,621	58,37	105,6
2	1,2392	0,745	0,604	56,77	108,6
3	2,0588	1,22	0,592	55,65	110,8
4	3,7254	1,98	0,535	50,29	122,6
5	5,6715	2,72	0,474	44,55	138,3
6	8,7941	3,73	0,424	40,85	154,7
7	16,6056	6,285	0,378	36,53	173,5
8	20,0535	7,485	0,372	34,97	176,3
9	26,1504	8,195	0,313	29,42	209,5

Fenolbenzilato in difenilmetano.

1	1,0528	0,17	0,161	29,62	407,5
2	6,6270	0,955	0,144	26,49	455,5
3	17,1838	2,30	0,134	24,65	489,9

« La nuova conferma che io mi aspettavo non risulta da queste esperienze, sia perchè il comportamento del fenol nel difenilmetano si avvicina più al normale che nella benzina e nel paraxilene, sia principalmente perchè il fenolbenzilato nel difenilmetano si comporta in modo affatto anomalo, e l'allontanamento dal caso normale è maggiore che per qualunque altro fenol in qualsiasi altro dei solventi studiati. Nemmeno questo fatto, dopo quanto ho prima esposto, è sufficiente a risolvere la questione in favore alla regola di Garelli e Montanari, e prova solamente che la parte sperimentale è ancora troppo incompleta per poter trarre delle regole di generale applicazione. A confermare che il comportamento anomalo del fenol nella benzina non è dovuto a relazione di costituzione tra sostanza e solvente, citerò che da esperienze di Ampola e Manuelli risulta che il fenol ed il timol, impiegando come solvente il bromoformio, si comportano in modo del tutto corrispondente che nella benzina, e nel paraxilene, e che invece il cloroformio si comporta normalmente ».

Matematica. — *Sulle equazioni differenziali lineari di ordine qualunque, che definiscono curve contenute in superficie algebriche.*
Nota di GINO FANO, presentata dal Socio CREMONA.

« 1. In questa terza Nota mi propongo di estendere, in quanto è possibile, alle equazioni differenziali lineari di ordine qualunque n i risultati già ottenuti nelle due Note precedenti ⁽¹⁾ sulle equazioni differenziali lineari di 4° ordine; di studiare cioè il caso in cui dette equazioni differenziali ammettono un sistema di soluzioni indipendenti y_1, y_2, \dots, y_n legate da equazioni algebriche rappresentanti complessivamente una superficie dello spazio S_{n-1} , in cui le y_i si suppongono interpretate quali coordinate projective omogenee. Si sappia, in altri termini, che la curva F (di questo spazio) descritta dal punto variabile (y), pur non essendo algebrica (caso già considerato in altre due Note a p. 18 e 51 di questi Rend.), è però contenuta in una superficie algebrica F .

« L'equazione differenziale proposta potrà certo integrarsi algebricamente (a meno forse di un fattore comune a tutte le soluzioni, e determinabile con una quadratura), se questa superficie non ammette che un numero finito di trasformazioni projective in sè (ma la curva F risulterà in tal caso algebrica); e si potrà certo integrare per quadrature, se essa ne ammette soltanto un gruppo continuo ∞^1 . ⁽²⁾

(1) Cfr. questi Rend.; p. 232 e 292. Sull'equazione differenziale proposta si suppongono fatte le stesse ipotesi delle diverse Note prec. (cfr. anche p. 23 di questi Rend.).

(2) È questa un'estensione immediata del risultato già ottenuto per $n=4$. Si noti che quando il gruppo di tutte le trasformazioni projective della superficie F in sè stessa