

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 3 ottobre 1897.

Chimica fisica. — *Sopra alcune recenti leggi riguardanti il volume molecolare dei liquidi* (1). Nota del Corrispondente R. NASINI.

Nelle Memorie successive il Traube mette in correlazione i volumi molecolari con le rifrazioni molecolari e dimostra in quella intitolata *Lichtbrechung und Dichte* (Berl. Ber. XXIX, 2732, anno 1896), che c'è un rapporto costante tra la quantità $\frac{\sum nC}{V_m}$, che sarebbe la somma degli « atomaren Schwingungsräume » riferita all'unità di volume e la quantità $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$, che, in base alla teoria elettromagnetica della luce, rappresenta la frazione dell'unità di volume che è occupata dalla materia, senza spazi intermolecolari: si può anche dire che fra il rapporto tra $\sum nC$ e $V_m \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ ($M \frac{n^2 - 1}{d(n^2 + 2)}$), ossia tra i volumi molecolari diminuiti di 29.5 e le rifrazioni molecolari, ossia fra due quantità esprimibili tutte e due per mezzo della somma delle costanti degli atomi contenuti nella molecola, il rapporto è presso a poco costante, e veramente oscilla tra 2.82 e 3.50; e così il Traube stabilisce:

I volumi di oscillazione degli atomi (Schwingungsvolumina der Atome) calcolati per mezzo del peso molecolare e della densità sono uguali ai volumi nucleari degli atomi, o alle rifrazioni atomiche, moltiplicati per una costante che varia solo in limiti ristretti colla lunghezza d'onda della

(1) V. pag. 175.

luce. Il fattore di proporzionalità per i volumi atomici nucleari riferiti alla costante A di Cauchy è = 3.53 (1).

« I capitoli del potere rifrangente e del volume molecolare conducono così alle stesse leggi. »

Il Traube crede che questa costanza nel rapporto costituisca un appoggio alle teorie di Clausius-Mossotti e del Maxwell, e crede anche che non sarebbe stato possibile di collegare così i due campi del potere rifrangente e della densità senza la scomposizione, da lui proposta, del volume molecolare nel covolume e nella somma dei volumi atomici di oscillazione.

E dire che sarebbe stato sufficiente di calcolare i rapporti tra il volume molecolare $\left(\frac{m}{d}\right)$ e le rifrazioni molecolari per persuadersi che anche senza covolumi si avevano, confrontando le stesse combinazioni, dei numeri nella stessa misura costanti!

Il Traube calcola poi i rapporti $\frac{\sum nC}{V_m(n-1)}$, o il che è lo stesso $\frac{\sum nC}{n-1} \cdot \frac{1}{d}$,

e trova pure dei numeri costanti, per quanto $n-1$ non rappresenti nessun volume nucleare! il rapporto per la riga $H\alpha$ è 2.086.

In base alle due costanti 3.460 e 2.086 e agli Atomschwingungsvolumina da lui trovati, $C = 9.9$; $H = 3.1$; $O = 5.5$, calcola le costanti atomiche di rifrazione per la formula n^2 e la formula n : trova specialmente per la formula n^2 valori molto differenti da quelli del Brühl

	Traube	Brühl
C	2.86	2.365
H	0.90	1.103
O'	1.59	1.506

Nondimeno egli mostra che adottando questi valori si ha tra l'esperienza e il calcolo un accordo altrettanto soddisfacente che colle costanti del Brühl. E la ragione che egli dà è la seguente: « La causa per la quale valori così diversi conducono a risultati non molto differenti, è evidentemente che il valore della rifrazione molecolare di una combinazione organica dipende specialmente dal numero dei gruppi CH_2 e il valore della costante di rifrazione per il gruppo CH_2 è di poco differente nei due modi di calcolo (2). »

(1) Questo valore è ottenuto col calcolo. I confronti si sono fatti per la riga $H\alpha$: la costante per questa riga sarebbe, secondo il Traube, 3.46, non tenendo conto delle combinazioni associate!

(2) In questa Nota il Traube modifica ancora le sue costanti: così per la glicerina e altre sostanze adotta per l'ossigeno il valore 5.5 invece che 2.4 o 0.4, altrimenti le regole non si verificherebbero più. Riconosce in generale che gli Atomschwingungsvolumina

Sembra impossibile che il Traube, che qui dimostra di ragionare così giustamente e saper così bene apprezzare l'influenza del gruppo CH_2 , ne abbia fatto poi così poco conto quando si trattava di stabilire delle nuove leggi!

In successive Memorie stabilisce, in base ai suoi rapporti, le costanti atomiche di rifrazione: mostra come facendo anche il calcolo secondo il Landolt e il Brühl si abbiano dei numeri più vicini ai suoi quando non si prendano in considerazione i primi termini delle serie, che sono sempre sostanze associate. Egli ammette, sembra, che per passare dai valori relativi alla formula n^2 a quelli relativi alla formula n , basti moltiplicare sempre per un fattore costante, 1.659. Questo non è altro che un valore medio, come io dimostrai nella mia Memoria sulle Costanti di Rifrazione, pubblicata negli Atti della Accademia dei Lincei nell'anno 1884: non è che il valore medio del rapporto $\frac{n+1}{n^2+2}$ che è abbastanza costante variando poco gli indici.

Che l'associazione possa influire sulle costanti di rifrazione è veramente un'ipotesi assai poco probabile. Alcool, composti realmente associati, hanno la stessa rifrazione molecolare allo stato liquido e allo stato di vapore: l'acqua si comporta nello stesso modo! Certamente i primi termini delle serie si comportano sempre in un modo un po' diverso da quelli più elevati, ma ciò si verifica anche per serie in cui non c'è nemmeno l'ombra di associazione (!).

Non mi occuperò delle altre Memorie del Traube sulle costanti di rifrazione, sulla racemia ecc., solo dirò alcune parole sul suo lavoro *Methoden der Molekulargewichtsbestimmung homogener Flüssigkeiten* (Berl. Ber. 33, pag. 265, anno 1897), dove passa in rivista coscienziosamente tutti i metodi che si conoscono per avere un'idea dell'associazione dei liquidi o per determinarla, e afferma che quello molecolare volumetrico deve essere riguardato come il metodo incomparabilmente più semplice e anche, tutto sommato, il più sicuro (*Diese Methode kann wohl als die weitaus einfachste sowie auch im Ganzen zuverlässigste bezeichnet werden*).

Ecco in che cosa consiste questo metodo:

« Il covolume molecolare di un liquido non associato è secondo le precedenti comunicazioni $= 24.5 \left(1 + \frac{1}{273} t \right)$; perciò a $15^\circ = 25.9$ c.c.; a $20^\circ = 26.3$ c.c.

sono molto meno costanti di quel che si è creduto sin qui. Basti il dire che in una Memoria successiva (Ausdehnung des Gesetzes von Avogadro auf homogene Flüssigkeit. Wiedemann's Annalen Bd. LXI, pag. 396, anno 1897) ammette che il volume atomico dell'azoto trivalente, che aveva stabilito essere 1.5, possa variare sino a 13.0; quello del cloro sino a 21.0; quello del bromo sino a 30,4 e quello del jodio sino a 47.8!

(¹) Vedere su questo argomento la Memoria di Nasini e Carrara, *Sul potere rifrangente dell'ossigeno, dello zolfo e dell'azoto nei nuclei eterociclici*. (Gazzetta chimica italiana, t. XXIV, parte 1^a, pag. 256, anno 1894), in cui si discute sulle differenze presentate dai primi termini delle serie omologhe.

Se si trova a 15° un valore di 25.9 o più il fattore di associazione = 1.
 Per un raddoppiamento della molecola il covolume a 15° = $\frac{25.9}{2} = 12.95$.
 Se il covolume ha valori y intermedi tra 25.9 e 12.95 il fattore di associazione x sarà evidentemente = $1 + \frac{25.9 - y}{12.95}$. UNA UNICA DETERMINAZIONE DI PESO SPECIFICO BASTA PER DETERMINARE IL FATTORE DI ASSOCIAZIONE.

Il Traube confronta in una tabella i valori trovati dal Ramsay e dallo Shields per i fattori di associazione con quelli da lui calcolati e, naturalmente, non c'è il più piccolo accordo: tutti gli eteri sono fortemente associati per il Traube, non lo sono affatto per il Ramsay e lo Shields, lo stesso è a dirsi per la piridina, la piperidina, la chinolina ecc. ecc. Il Traube crede che i valori del Ramsay e dello Shields sieno tutti troppo bassi, salvo quelli che, per non accordarsi coi suoi, ritiene sieno troppo elevati. Esaminando i numeri del Traube si vede solo questo, che il suo fattore di associazione va successivamente diminuendo per le diverse serie coll'aumentare del peso molecolare.

Veramente, data la grande variabilità dei volumi di oscillazione degli atomi (da 13.2 sino a 47.8 per l'iodio ecc.), si poteva piuttosto determinare il covolume molecolare in base alle costanti di associazione e dimostrare poi l'accordo. Logicamente la prova avrebbe avuto lo stesso valore!

Sopra tre recentissime Memorie del Traube, comparse nel giugno di questo anno negli Annali di Wiedemann, non dirò che pochissime parole. Esse si intitolano: *Ausdehnung des Gesetzes von Boyle, van der Waals, Gay-Lussac auf homogene Flüssigkeiten — Zur Kinetik der Flüssigkeiten — Ausdehnung des Gesetzes von Avogadro auf homogene Flüssigkeiten*. L'Autore riassume il contenuto dei suoi precedenti lavori e dà alla sua esposizione un'indole prevalentemente fisica. È soltanto da mettere in rilievo il confronto che egli fa tra i valori ΣnC e la costante b della formola di Van der Waals, che rappresenta, come è noto, il quadruplo del volume vero delle molecole: egli trova che i valori $\frac{8}{7} \Sigma nC / 22380$, riportando quello di ΣnC alla temperatura critica con calcoli approssimativi molto arbitrari, sono presso a poco uguali ai valori $\frac{p}{3}$:

l'introduzione dei coefficienti $\frac{8}{7}$ e $\frac{1}{22380}$ ha questa origine. Il Traube, come ricorderemo, aveva visto che ΣnC è presso a poco uguale al volume nucleare (rifrazione molecolare) moltiplicata per 3.5: d'altra parte b secondo Van der Waals, è il quadruplo del volume nucleare alla temperatura critica, ma è un multiplo inferiore di mano in mano che diminuisce la temperatura, onde il Traube suppone che quando siamo a 0° la diminuzione sia avvenuta in queste proporzioni $4 : 3.5$ o $8 : 7 = \frac{8}{7}$. Per rendere poi confrontabili i valori di b

con quelli di ΣnC , divide questi ultimi per il volume occupato dal peso molecolare di un gas a 0° e 76 cm. = 22380 c.c. Questa espressione $\frac{8}{7} \Sigma nC / 22380$ dovrebbe essere = b_0 cioè = b a 0°. Invece i confronti li fa per la temperatura critica modificando i valori ΣnC in base alle variazioni osservate tra 0° e 100° per il gruppo CH_2 e supponendo che gli altri elementi variino nello stesso modo. Ora mi sembra evidente che i confronti essendo fatti alla temperatura critica non ha più ragione di essere il coefficiente $\frac{8}{7}$ e andrebbe convenientemente modificato l'altro $\frac{1}{22380}$. Invece c'è un discreto accordo, bene inteso sempre accontentandosi al solito di approssimazioni molto grossolane, tra i valori $10^4 \frac{p}{3}$ e $\frac{8}{7} 10^4 \frac{\Sigma nC}{22380}$. Accordo che a mio parere dimostra una cosa sola, e cioè che tra i numeri esprimenti i volumi molecolari e tra i valori b c'è una certa proporzionalità, la quale poteva prevedersi sino a un certo punto a priori, dato che una certa proporzionalità vi è tra i volumi molecolari e le rifrazioni molecolari rispetto alla formula n_2 , le quali, per il loro significato fisico secondo la teoria di Clausius-Mossotti sono così vicine ai valori b : aggiungasi poi che per i lavori di Heilborn (Zeitschr. f. physikal. Chemie 7, pag. 601, 1891) e più per quelli di Altschul (Ibidem 11, p. 577, anno 1893) si è riconosciuto essere le costanti b , dentro certi limiti, di natura additiva, cosicchè a una differenza di CH_2 nella formula molecolare corrisponde una differenza più o meno costante nel valore b : ora quando ciò si verifica per due proprietà fisiche, è prevedibile sempre la relazione $\frac{\Sigma nC}{\Sigma n'C}$ costante, o $\Sigma nC = \alpha \Sigma n'C$. ΣnC e $\Sigma n'C$ sono il simbolo di proprietà fisiche additive, cioè tali che la costante molecolare sia la somma di quelle atomiche. Niun dubbio che introducendo i valori dei volumi molecolari invece che quelli di ΣnC del Traube si sarebbero ottenuti analoghi risultati solo modificando i coefficienti. E la ragione principale di tutto questo sta sempre nel fatto che in queste relazioni seriali ciò che predomina è la influenza del gruppo CH_2 , cosicchè il rapporto per passare da ΣnC a $\Sigma n'C$ è assai prossimamente uguale al rapporto tra i numeri che esprimono il valore presso a poco costante dell'incremento CH_2 per quelle proprietà fisiche che si considerano.

Esaminati così attentamente i lavori del Traube esporrò ora le ragioni per le quali mi sembra che egli sia caduto in una grande illusione, una delle molte a cui ha dato luogo lo studio delle relazioni seriali.

Le relazioni seriali sono caratterizzate da questo fatto: i valori molecolari (prodotto della costante fisica pel peso molecolare) presentano costanti differenze, oppure sono uguali per composti che presentano alla loro volta costante differenza di composizione. Tutte le volte che ciò si verifica più o meno

esattamente, è possibile, con approssimazione minore o maggiore a seconda che si introducono oltre i valori atomici meno o più valori costitutivi, di esprimere il valore molecolare mediante la somma dei valori atomici e costitutivi: quanti più numeri costitutivi si introducono e tanto più le regolarità trovate si discostano da una vera legge e tanto più è facile di avere a che fare con apparenze di regolarità invece che con delle vere e l'accordo maggiore tra l'esperienza e il calcolo va perdendo talvolta di ogni valore. Pur troppo assai spesso i diversi sperimentatori, spinti da quella naturale tendenza che ha lo spirito umano a generalizzare e a fondare leggi anche in base a pochi dati numerici, si sono creduti autorizzati a stabilirne delle assai comprensive: alle quali poi troppo rincrescendo loro di rinunciare, ancor quando l'evidenza dei fatti glielo imponeva, hanno cercato piuttosto di negare importanza alle esperienze che non andavano d'accordo colle loro regole, e hanno proposto impossibili modificazioni di pesi molecolari e di formule di costituzione, o hanno invocato cause perturbatrici e influenze occulte! Grave danno questo per la scienza, alla quale assai più giova, sempre in quest'ordine di studi seriali, il tener conto di tutte le particolarità di struttura, esprimendole per mezzo delle variazioni della costante fisica che si considera: non si hanno così le seducenti leggi, nemmeno qualche volta delle regolarità, ma si accumulano materiali preziosi per decidere per analogia in casi dubbj sopra alcune particolarità di struttura, e per stabilire su basi sicure il capitolo della dipendenza delle proprietà fisiche dei corpi dalla loro costituzione chimica. Spesso queste così dette leggi, oltre che di tanti altri inconvenienti, sono anche causa di quello gravissimo che gli sperimentatori si accontentano nelle loro determinazioni di approssimazioni assai minori di quella che i mezzi sperimentali consentono; e così, per uno studio più approfondito, un materiale, che sarebbe stato prezioso, viene ad essere inutile e deve tutto ricostituirsi.

Per i composti organici, c'è poi da notare nello studio di estese serie l'influenza del gruppo CH_2 . Possiamo rappresentare le serie organiche colla seguente espressione generale:

$$a + n\text{CH}_2.$$

Così gli idrocarburi della serie $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$:

con $\text{H}_2 + n\text{CH}_2$

quelli delle serie $\text{C}_n \text{H}_{2n}$, $\text{C}_n \text{H}_{2n-2}$, $\text{C}_n \text{H}_{2n-4}$ etc.

con $n\text{CH}_2$, $\text{C} + n\text{CH}_2$, $3\text{C} + (n+2)\text{CH}_2$:

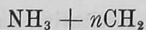
gli alcool con

$$\text{H}_2\text{O} + n\text{CH}_2,$$

gli acidi con

$$\text{O}_2 + n\text{CH}_2$$

le ammine con



e così via.

Nel gruppo *a* possiamo introdurre anche il valore o i valori costitutivi (ossigeno alcoolico, aldeidico, etero, legami multipli ecc. ecc.). Ora è evidente che per i termini superiori delle serie ciò che predomina è l'influenza del gruppo CH_2 , onde il fatto generalissimo, in parte dipendente anche da altre cause, che le eccezioni alle regole stabilite, cioè il disaccordo tra il valore molecolare trovato e la somma di quelli atomici e costitutivi, si manifestano più spiccatamente per i primi termini delle serie.

Darò due esempi per mostrare come si calcolino per le relazioni seriali le costanti atomiche.

I volumi atomici degli elementi in base a quelli molecolari il Kopp li stabilì in base ai seguenti fatti:

1° Differenza costante nei volumi molecolari per la differenza costante di CH_2 nella composizione e ciò per qualsiasi serie.

2° Uguaglianza nel volume molecolare degli isomeri.

3° Uguaglianza nei volumi molecolari di composti che differiscono per contenere l'uno 2C in meno e l'altro 4H in più. Ricavati così i valori atomici di C e H_2 , per sottrazione potè ricavare quelli degli altri elementi.

Le rifrazioni atomiche sono dedotte nel modo seguente e basandosi sopra questi fatti.

1° Differenza costante nelle rifrazioni molecolari per la differenza costante di CH_2 nella composizione e ciò per qualsiasi serie;

2° Uguaglianza nelle rifrazioni molecolari degli isomeri;

3° Differenza costante tra la rifrazione molecolare di un acido e quella dell'aldeide corrispondente, onde la rifrazione atomica di O' ;

4° Differenza costante tra la rifrazione molecolare di un'aldeide e quella della somma dei CH_2 in essa contenuti, onde la rifrazione molecolare di O'' ;

5° Differenza costante tra la rifrazione molecolare di un alcool $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}'$ e la somma delle rifrazioni $(\text{CH}_2)_n + \text{O}'$, onde le rifrazioni atomiche di H e di C ($\text{CH}_2 - \text{H}_2$).

In modo analogo conoscendo le rifrazioni atomiche di C, H, O' , O'' si deducono poi quelle degli altri elementi e le variazioni dovute a modificazioni di struttura.

Ora tutte queste relazioni e simili in cui si tratta di differenze costanti o di uguaglianza nei valori molecolari per costanti differenze di composizione, è evidente che si troverebbero ugualmente e le regolarità sarebbero ugualmente soddisfatte se da tutti i valori molecolari togliessimo o aggiungessimo lo stesso numero: i composti che hanno p. es. volume molecolare o rifrazione molecolare uguale seguirebbero ad averla, quelli che presentano una differenza

costante seguiterebbero a presentarla e così via. Non verremo, come è naturale, agli stessi valori atomici e costitutivi, salvo che per il gruppo CH_2 che conserverà il suo valore: quanto agli altri subiranno delle modificazioni, diventeranno più piccoli e più grandi, più o meno, a secondo del numero che si sottrae o si aggiunge: ma sarà sempre possibile di dedurre dei valori atomici e costitutivi. D'altra parte supponiamo di avere in un modo qualsiasi calcolato delle nuove costanti atomiche, bene inteso sempre tenendo conto del valore stabilito di CH_2 , e che colla loro somma per un dato composto che ha il valore molecolare A si raggiunga quello di $A - b$: queste nuove costanti soddisfaranno più o meno approssimativamente quando da tutti i valori molecolari degli altri composti si tolga la stessa quantità b : quindi potremo così esprimere la nuova relazione:

$C_m = \Sigma$ costanti atomiche e costitutive $+ \text{numero costante}$; $C_m - \Sigma$ costanti atomiche e costitutive = numero costante.

Naturalmente si potrà prevedere che a seconda della grandezza della quantità che si sottrae, quelle costanti atomiche e quel valore fisso o non potranno in nessun modo rappresentare i primi termini delle serie, o almeno, in generale, l'accordo sarà meno buono per questi primi termini. Di ciò abbiamo uno splendido esempio appunto nei lavori del Traube: per l'acqua il volume molecolare è addirittura minore del covolume; per l'alcool metilico tolto il covolume non resta nemmeno ciò che è necessario pel gruppo CH_2 , e così via discorrendo.

Il Traube è appunto caduto in questo errore di credere di avere scoperto una legge, mentre invece non ha fatto che proporre un modo diverso di calcolare i volumi molecolari in base alle costanti atomiche e costitutive: egli ha dedotto in modo indipendente e traendoli dai volumi molecolari delle sostanze in soluzione questi valori, poi ha cercato con essi, cioè colla loro somma, di rappresentare i volumi molecolari di un liquido: vide che tra il calcolato e il trovato c'era una differenza di circa 25 e, replicando i calcoli per composti analoghi, trovò una differenza presso a poco uguale; onde la sua espressione della quale sopra ho reso conto, che non include nessuna legge. Qualunque proprietà di simile genere permette un analogo modo di calcolo. Se si prendessero in considerazione le rifrazioni molecolari, si potrebbe per esse trovare un covolume ed esprimerle con una formola analoga a quella di Traube: come pure il Traube avrebbe potuto prendere pel suo covolume un altro numero qualunque, modificando bene inteso le costanti e sempre tenendo fermo il valore CH_2 , e le stesse regolarità gli si sarebbero manifestate in ugual modo e forse anche, se pel covolume adottava un numero più piccolo, in grado maggiore.

Dato questo, che è, mi sembra, piuttosto lampante che evidente, una critica dei lavori del Traube nelle loro particolarità la credo superflua. L'accordo tra i valori calcolati e i trovati, specialmente essendosi introdotte di-

verse costanti costitutive e ammettendo in esse e in quelle atomiche così grande variabilità, è a considerarsi assai, assai meno soddisfacente di quella che si ha colle costanti del Kopp, di R. Schiff e del Lossen. Il Lossen ⁽¹⁾ per mezzo di formule in cui non entrano che i valori atomici e due costitutivi, per ben 407 combinazioni appartenenti a serie differentissime potè avere un eccellente accordo tra l'esperienza e il calcolo, giacchè assai di raro le differenze si elevano al 7 %: ammettendo oscillazioni nei valori atomici sarebbe assai facile ottenere un accordo migliore. E sufficiente accordo si ha pure cogli steri dello Schroeder e si avrebbe con altre costanti differentissime, giacchè non bisogna dimenticarsi che l'espressione generale di queste relazioni seriali è quella di una serie di n equazioni a due o tre incognite; ma, se si trascurano i primi termini e ci si contenta di grossolane approssimazioni, si riducono in fondo a una sola $C + H_2 = a$, che è del tutto indeterminata.

Per ciò che riguarda la legge dell'Avogadro, come la intende il Traube, mi pare di aver detto abbastanza e credo inutile di insistere sulle tante difficoltà che presenterebbe il concetto fisico di quel covolume. Quanto alla legge del Gay-Lussac sono i calcoli stessi del Traube che dimostrano la sua inesistenza e credo inutile di aggiungere esempi per far vedere che per molte altre sostanze si hanno per α valori o eccessivamente grandi o eccessivamente piccoli, e che tra 0° a 100° e la temperatura di ebollizione essi non si mantengono affatto costanti o sono molto diversi da 0.0037. Per l'etere α , tra 0° e 35°, sarebbe 0.0064; per il cresolo tra 0° e 206° (punto di ebullizione) 0.0054 ecc. ecc.

La determinazione dei pesi molecolari con questo metodo è affatto illusoria. Coll'introduzione del covolume fisso, il calcolo costringe a una forzata determinazione di peso molecolare: ma conoscendo il nessun significato fisico di questo covolume, la sua arbitrarietà e nel tempo stesso la sua mutabilità, i pesi molecolari che così venissero a determinarsi non vi è nessuna ragione per credere che fossero i veri: a priori si può escludere che si possano determinare in tal modo i pesi molecolari dei primi termini delle serie, a meno che non si sieno utilizzati proprio essi per calcolare il volume atomico e costitutivo, dato, bene inteso, che il volume molecolare fosse abbastanza grande per poter sottrarre da esso il covolume e il volume dei CH_2 in esso contenuti. Così ad esempio il metodo è inapplicabile per decidere sulla formula dell'aldeide e della paraldeide, giacchè per la prima si dedurrebbe una molecola doppia: così se vogliamo applicarlo ai derivati furanici, furano, furfurolo, alcool furanico, eteri dell'acido piromucico, troviamo i risultati i più strani, lo stesso è a dirsi per molte ammine, composti non saturi, contenenti azoto e zolfo e così via. D'altra parte se si riflette che il valore del covolume può

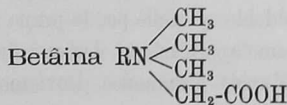
⁽¹⁾ Lossen, Liebig's Annalen 254, pag. 42, anno 1889.

variare da un numero negativo sino a 40 e più, si comprende subito la impossibilità che si possano avere buoni risultati. Nè giova come fa il Traube di invocare l'associazione: ciò avrebbe potuto farsi dimostrando in base ai fattori del Ramsay e dello Shields, gli unici insieme forse con quelli del Guye, che possano darci un'idea quantitativa dell'associazione, che realmente i valori troppo piccoli del covolume stanno con essi in relazione e in rapporto quantitativo: ed anche poi bisognava trovare una spiegazione pei valori eccessivamente elevati. Invece, come ho fatto già rilevare, non c'è nessun accordo tra i coefficienti di associazione del Traube con quelli del Ramsay e dello Shields. Il Traube gira la questione commettendo l'errore logico di adoperare i suoi numeri per calcolare la costante di associazione. Il prof. Guye comparò i volumi molecolari di molte sostanze da lui esaminate con quelli calcolati secondo la formula del Traube, e trovò che l'accordo non c'era. « Sans en rechercher la cause, nous constatons que les deux valeurs ne concordent pas toujours très bien » (1). Infatti le differenze assai spesso sono superiori a 10!

Tutto considerato io credo che i lavori del Traube non costituiscano altro che un modo diverso da quello tenuto sin qui per calcolare i volumi molecolari in base alle costanti atomiche e costitutive; metodo non preferibile agli altri, anzi ad essi inferiore per la poca esattezza dei risultati finali, per la incertezza nei valori fondamentali, per tutti i cambiamenti che si è costretti a fare, per tutte le ipotesi che bisogna immaginare quando il disaccordo fra l'esperienza e il calcolo è troppo grande. Di vere leggi non c'è da parlarne: e per i liquidi quella di Avogadro e quella di Gay-Lussac sono ancora da trovarsi e i soli modi per determinare la grandezza molecolare sono per ora quelli fondati sulle costanti di capillarità e, qualitativamente, quelli che si possono dedurre dalla teoria di Van der Waals.

Chimica fisica. — *Conducibilità elettrica di alcune basi a funzione mista e dei loro cloridrati.* Nota di G. CARRARA e di U. ROSSI, presentata dal Corrispondente NASINI.

Esponiamo qui sotto i risultati ottenuti con la misura della conducibilità elettrica molecolare delle sostanze di cui abbiamo parlato nella Nota precedente (2): ad essa si riferiscono pure i simboli adoperati.



(1) Ph. Guye e L. Chavanne, *Étude sur la dissymétrie moléculaire — Recherches sur le pouvoir rotatoire des corps actifs homologues.* Bull. Soc. Chimique, 5 Mars 1896 (3°, XV-XVI, pag. 275).

(2) V. pag. 152.