

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVI.

1899

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VIII.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1899

Volendo confrontare questo risultato con quello di Liznar, ho voluto ridurre questo valore in unità assolute c. g. s.; deducendo dai valori della componente orizzontale in Teramo e Aquila (vedi tabella corrispondente) nel 1888 i valori attuali nelle stazioni da me osservate, trovo come gradiente di diminuzione coll'altezza per ogni chilometro di dislivello circa:

0,0005,

valore po' superiore a quelli trovati dal Liznar e dal Sella.

Ora, sebbene il Liznar abbia operato sui risultati di misure non compiute espressamente ed abbia compreso nel calcolo i risultati di stazioni di altezza non superiore ai 400 m. per le quali il valore del gradiente non può avere grande attendibilità, e sebbene il Sella stesso esterni qualche dubbio sul suo risultato per la presenza di forti masse magnetiche alla base del M. Rosa, pur tuttavia i loro risultati sono in sufficiente accordo coi miei, ottenuti da misure appositamente istituite in località ove non si avevano a temere perturbazioni di sorta. Mi pare dunque si possa concludere che riguardo al segno e all'ordine di grandezza di questo gradiente non vi possa essere più dubbio alcuno; il suo vero valore spero poterlo fissare fra breve, quando avrò compiute le misure che intendo fare ancora.

Chimica fisica. — Soluzioni solide e miscele isomorfe. Nota di GIUSEPPE BRUNI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

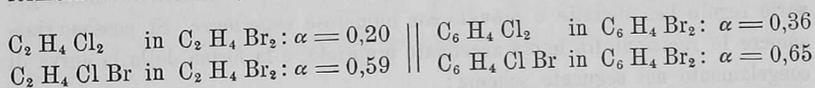
In un recentissimo lavoro ⁽¹⁾ io ed F. Gorni abbiamo riferito i risultati delle esperienze eseguite sul congelamento di varie miscele di sostanze isomorfe, o di sostanze non isomorfe, ma formanti soluzioni solide in rapporti assai larghi. In questa Nota esporrò le principali deduzioni che da quei risultati possono trarsi riguardo alla teoria delle miscele isomorfe e delle soluzioni solide.

Io e Gorni abbiamo rilevato che se si esaminano le curve di congelamento di varie miscele di sostanze isomorfe (p. biclorobenzolo e p. clorobromobenzolo; p. biclorobenzolo e p. bibromobenzolo; dibenzile ed azobenzolo), esse, partendo dal punto di congelamento del componente che fonde più basso, non si innalzano subito, ma si ha dapprima un abbassamento più o meno grande, dopo del quale solo la curva ricomincia ad innalzarsi. Questo comportamento, il verificarsi cioè di abbassamenti del punto di congelamento (sempre inferiori ai normali) partendo da entrambi i componenti, è quello stesso che venne fino qui osservato per le miscele di sostanze formanti soluzioni solide ma non completamente isomorfe. Come io e Gorni abbiamo fatto osser-

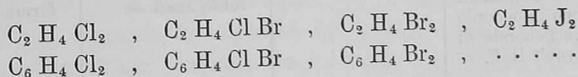
⁽¹⁾ Rend. di questa Accad. 1899, 2° sem. pag. 181.

vare, la verificaione di questi fatti fa sparire l'ultima delle differenze che si erano fin qui da taluno volute rilevare fra il comportamento di quelle due categorie di miscele. Si può anzi ritenere che l'andamento più sopra delineato sia generale, che cioè nelle curve di congelamento di tutte le miscele isomorfe si abbiano dapprima degli abbassamenti; che solamente in molte miscele questi abbassamenti si verificano a concentrazioni così infime, e con così minime variazioni di temperatura da sfuggire all'osservazione.

Il comportamento delle miscele di bicloro-, clorobromo-, e bibromo-benzolo mostra poco fondata l'opinione espressa da Bodländer⁽¹⁾ che fra cloruro, bromuro e joduro d'etilene, e fra cloroformio, bromoformio, e jodoformio, non possa parlarsi — in base al comportamento delle loro soluzioni da me studiate⁽²⁾ — di vero isomorfismo. I fatti ora scoperti fanno invece ritenere come assai probabile che possa anche in questo caso trattarsi di vero e proprio isomorfismo cristallografico. Il parallelismo dei fenomeni in queste serie, risulta assai bene ove si esaminino i coefficienti di ripartizione (calcolato colla nota formola di Beckmann) nelle seguenti soluzioni:



È vero che i valori di α e cioè la solubilità allo stato solido sono maggiori nella seconda serie che nella prima; essi sono però per composti corrispondenti dello stesso ordine di grandezza; e della differenza numerica esistente può facilmente trovarsi una spiegazione soddisfacente. Se si esaminano le due serie seguenti di composti:



si vede infatti subito che la massa della parte della molecola che resta intatta è, rispetto a quella della parte che si sostituisce, assai maggiore nella seconda serie che nella prima. Ciò deve assai probabilmente influire nel senso che, producendosi uno spostamento minore nell'assetto della molecola, i corpi di questa seconda serie presentino tra loro una maggior solubilità allo stato solido.

Nei casi fin qui esaminati però la curva di congelamento, siavi o non siavi un punto di minimo, è sempre una curva continua; ciò dimostra secondo la regola delle fasi che tali corpi possono coesistere sempre in una sola fase solida, ossia che essi possono formare cristalli misti in tutti i rapporti. Può però facilmente immaginarsi anche il caso in cui nemmeno ciò si verifici; cioè che vi siano miscele di sostanze cristallograficamente isomorfe che possano pre-

(1) Neues Jahrb. f. Min., Geol. u. Pal. Beilage Band. XII. pag. 52.

(2) Rend. di questa Accad. 1898. 1° sem. pag. 166.

sentare due fasi solide coesistenti, cioè che siano miscibili solo in limitati rapporti. Che ciò possa essere lo dimostra il fatto che taluni sali isomorfi possono formare cristalli misti solo entro certi rapporti, oltre i quali coesistono cristalli misti di due specie, le due soluzioni solide cioè rispettivamente sature; p. e., solfato magnesiaco e solfato ferroso, solfato e seleniato di berillio ecc. Questi casi coincidono per lo più coi casi di isodimorfismo. Se con miscele binarie di questi sali si potessero eseguire determinazioni crioscopiche, si avrebbero indubbiamente due tratti di curva discendente incontrantisi in un punto multiplo corrispondente alla coesistenza delle due soluzioni solide sature. I due tratti di curva esprimerebbero però sempre abbassamenti inferiori ai normali.

Da tutto questo complesso di fatti risulta che le relazioni tra forma cristallina e miscibilità allo stato solido, per quanto indubbiamente esistano e debbano avere grande importanza, sono ancora assai lungi dall'essere ben chiarite.

Assai più chiare sono le relazioni fra solubilità allo stato solido e configurazione molecolare, per le quali, almeno nei corpi organici, si hanno già varie regole ben definite e provate con numerose esperienze. Si possono riassumere le relazioni fra le ora accennate proprietà, e la forma della la curva di congelamento nel seguente schema:

Forma della curva di congelamento	Miscibilità allo stato solido	Analogie di configurazione molecolare	Analogie di forma cristallina
I. La curva consta di due rami. Gli abbassamenti relativi sono in accordo colla legge generale di Raoult e van't Hoff.	Nessuna miscibilità	Nessuna analogia di configurazione	Nessuna analogia di forma cristallina
I. La curva consta di due rami. Gli abbassamenti sono inferiori a quelli calcolati secondo la legge di Raoult e van't Hoff ⁽¹⁾ .	Miscibilità limitata	Limitate analogie di configurazione	Limitate relazioni morfotropiche
III. La curva è una curva continua. Gli abbassamenti sono sempre inferiori ai normali.	Miscibilità illimitata	Strette analogie od identità di configurazione	Isomorfismo completo

Le relazioni fra gli ordini di fatti espressi nelle due prime colonne sono rigorosamente stabilite dal lato teorico (dalla regola delle fasi), e comprovate dal lato sperimentale.

⁽¹⁾ Naturalmente debbono essere esclusi i casi in cui gli abbassamenti anormalmente piccoli sono provocati dalla formazione di aggregati molecolari.

Le relazioni di questi due ordini di fenomeni colla configurazione molecolare non sono ancora definitivamente stabilite nei dettagli. Nella loro forma più generale, come esse sono espresse nello schema soprascritto, possono ritenersi sicuramente stabilite.

Per ciò che riguarda la forma cristallina invece, anche le relazioni generalissime espresse nello schema sono tutt'altro che stabilite, e soffrono anzi numerose eccezioni. Abbiamo visto infatti che esistono sostanze che hanno bensì relazioni morfotropiche, ma non sono completamente isomorfe (naftalina e β -naftolo) o che anche non hanno relazioni cristallografiche di sorta (acido fenilpropionico, ed acido cinnamico) e sono tuttavia miscibili allo stato solido in tutti rapporti. Vi sono al contrario sostanze cristallograficamente isomorfe che sono solubili allo stato solido solo in determinati rapporti. Le eccezioni e le incertezze esistenti in questo campo sono certamente in gran parte da attribuirsi all'influenza perturbatrice dei fenomeni di polimorfismo e di isopolimorfismo.

Ciò che ad ogni modo risulta in modo sicuro dall'insieme di fatti e di considerazioni ora esposte, può così riassumersi:

1.° Non vi ha nell'andamento della curva di congelamento alcuna differenza di principio fra le miscele isomorfe e le soluzioni solide di sostanze non isomorfe.

2.° Il comportamento delle miscele isomorfe nel congelamento non è sotto nessun punto di vista in contraddizione colla teoria di van 't Hoff sulle soluzioni solide.

Oltre ai fenomeni di congelamento, altre serie di fenomeni vennero presi in considerazione da Bodländer⁽¹⁾ per giungere alla conclusione che le miscele isomorfe non siano da comprendersi fra le soluzioni solide.

Per ciò che riguarda la solubilità dei cristalli misti le considerazioni di Bodländer vennero già confutate da A. Fock⁽²⁾ in modo così esauriente, che io posso dispensarmi dall'entrare in tale questione.

Per ciò che si riferisce alla mancanza di diffusione, nei cristalli misti si può anzitutto osservare che invano si cercherebbe con ciò di creare una differenza fra le miscele isomorfe e le soluzioni solide cristalline di sostanze non completamente isomorfe, ed anche fra queste ed alcune soluzioni solide amorfe come ad es. i vetri colorati, nelle quali pure non si possono certamente in tempi anche lunghissimi osservare fenomeni apprezzabili di diffusione. Del resto è assai agevole l'immaginare la resistenza che alla diffusione deve opporre nelle soluzioni solide cristalline una forza che nelle soluzioni liquide non esiste affatto, e cioè la forza orientatrice delle molecole cristalline. Tale resistenza giunge probabilmente fino a rendere assolutamente im-

(1) Neues Jahrb. f. Min. Geol. u. Pal. Beilage Band XII. pag. 52.

(2) Neues Jahrb. f. Min. Geol. u. Pal. 1899, Bd. I, pag. 71.

possibile qualunque fenomeno di diffusione. Ma, come venne detto, nemmeno questo comportamento può costituire una differenza qualsiasi fra le miscele isomorfe e le soluzioni solide cristalline di sostanze non del tutto isomorfe.

Non potendosi in seguito alle considerazioni ora esposte ammettere nessuna di tali differenze, viene a mancare ogni ragione d'essere alla distinzione che Bodländer vorrebbe fare escludendo le miscele isomorfe dalle soluzioni solide, ed assimilando le altre soluzioni solide cristalline ai fenomeni di assorbimento superficiale (*adsorption*). Quest'ultimo concetto è già senz'altro inaccettabile pel fatto che come dimostra Nernst ⁽¹⁾ i fenomeni di assorbimento nei quali esercitano una parte preponderante le attrazioni superficiali non possono esser comprese fra le soluzioni solide.

Del resto anche senza questa considerazione riuscirebbe invero assai difficile e poco soddisfacente l'ammettere che p. es. le soluzioni solide fra benzolo e pirrolo o fra benzolo e fenolo, e quelle fra fenantrene e carbazolo o fra naftalina e naftolo, fra i quali esistono rispettivamente le identiche relazioni di costituzione, siano dovute le prove a fenomeni di assorbimento superficiale e le seconde ad isomorfismo. Senza ricorrere ad ipotesi di cause così disparate, si spiega assai bene il fatto che fra i composti delle prime serie la solubilità allo stato solido sia più limitata che fra quelli delle serie più elevate, colla considerazione più sopra esposta che in queste ultime la massa che rimane intatta nella molecola è, rispetto alla massa della parte che si cambia, maggiore che nelle prime.

In una Memoria « *Ueber die Fällungsreactionen* » ⁽²⁾ Küster esprime incidentalmente l'opinione che si possa trasportare il concetto di miscele isomorfe anche alle miscele di sostanze amorfe; per giustificare questo concetto che può sembrare almeno strano egli dà la definizione seguente delle miscele isomorfe e delle soluzioni. Le miscele isomorfe sono date da ciò: « che le « molecole di uno dei componenti sostituiscono molecola per molecola le molecole dell'altro in tutte le loro funzioni ». Le soluzioni, comprese le solide, si hanno: « quando le molecole di uno dei componenti si inseriscono « fra quelle dell'altro, spostandole più o meno, senza tuttavia sostituirle « nelle loro funzioni ». Ostwald ha osservato ⁽³⁾ che non è possibile: « ricavare da queste parole un senso determinato, cioè controllabile sperimentalmente »; non si può che associarsi senza riserva a quest'opinione.

È certo possibile, se non lecito, di dare delle miscele isomorfe e delle soluzioni solide definizioni tali, a proprio piacimento, che le prime non possano rientrare nelle seconde, ma per far ciò bisogna cambiare completamente il significato annesso finora a queste espressioni e dare a queste un significato

⁽¹⁾ Theoretische Chemie. 2° Aufl. pag. 170-171.

⁽²⁾ Zeitschr. f. Anorg. Ch. XIX, 95-96.

⁽³⁾ Zeitschr. f. physik. Ch. XXIX, 339-340 (Sunto della Memoria precedente).

che non risponda più in nulla a quello etimologico. Per quanto, ad esempio, vi siano varie opinioni intorno al significato ed all'estensione da attribuirsi al concetto di isomorfismo e quindi a quello di miscele isomorfe, nessuno potrebbe però pensare a separare da essi il concetto della forma cristallina. Certamente esistono nella scienza espressioni che hanno attualmente un significato reale che non ha più alcuna relazione col loro significato etimologico (p. es. la parola *criodrato*): ma ciò avvenne naturalmente, perchè quel nome fu adottato quando dei fenomeni relativi si dava una spiegazione abbandonata in seguito. Che sia bene il creare pensatamente simili contraddizioni pochi vorranno sostenere.

Del resto la questione messa in tal modo cessa di essere una questione scientifica per diventare una disputa filologica, e si può quindi rifiutarsi di seguire Küster su questo terreno.

In una recente pubblicazione (1) Bodländer ritorna sull'argomento e si sforza di dimostrare che dalle mie stesse esperienze sul congelamento delle miscele di naftalina e β -naftolo (2) può dedursi che per le miscele isomorfe non valgono le leggi delle soluzioni. Mi sarà assai facile il dimostrare che i calcoli da lui istituiti sui miei dati sperimentali si basano su una serie di errori teorici, ed i loro risultati sono quindi privi di qualsiasi valore.

Anzitutto farò osservare un fatto abbastanza strano. Bodländer dice che nel caso delle miscele di naftalina e β -naftolo « le piccole deviazioni dall'omogeneità del congelamento bastano solo a spiegare le parimenti piccole deviazioni della curva di fusione dalla retta ». Ciò equivale all'ammettere vero l'enunciato della seconda regola di Küster, cioè che quando la curva di congelamento coincide colla retta, il congelamento avviene in modo omogeneo, ossia la fase solida ha la stessa composizione della liquida. Ora io non ho solo dimostrato sperimentalmente le deviazioni dalla retta; ma ho altresì dimostrato con un teorema di Gibbs fondato sulla termodinamica, l'assoluta *impossibilità teorica* che il congelamento avvenga in modo omogeneo. Questa dimostrazione si trova in una Nota apparsa in questi Rendiconti nel dicembre '98. Di essa fu pubblicato un sunto firmato Bodländer, nel fascicolo del 1° febbraio '99 del Chemisches Centrablatt. Nella sua pubblicazione che porta la data maggio '99, lo stesso Bodländer non fa il minimo cenno di questa dimostrazione che distrugge fin dal principio il suo ragionamento. Come dissi prima, questa omissione è un fatto ben strano!

E veniamo ora ai calcoli: Come è noto io ho dimostrato la non omogeneità nel congelamento separando coll'apparecchio di van Bijlert i cristalli dall'acqua madre e dimostrando che i primi fondono più alto e la seconda più basso della soluzione primitiva. Bodländer calcola dalle mie

(1) Neues Jahrb. f. Min. Geol. u. Pal. 1899. Bd. I, pag. 8.

(2) Rend. di questa Accad. 1898 II° sem.

misure termometriche il valore del coefficiente di ripartizione, introduce questo valore nella nota formola di Beckmann, e applicando questa alle soluzioni diluite di naftalina in β -naftolo e viceversa dimostra che si calcolano dei pesi molecolari assai più piccoli dei teorici, e deduce che quindi le leggi delle soluzioni non valgono per le miscele isomorfe. Ognuno vede su qual serie di errori siano fondati questi calcoli e queste conclusioni.

1.° Il calcolo del valore di α dalle mie esperienze termometriche non è possibile nemmeno approssimativamente. Le mie esperienze dirette ad uno scopo puramente *qualitativo*, furono condotte con un metodo adatto a questo scopo, ma non permettono conclusioni *quantitative*. Se queste fossero possibili, le avrei naturalmente tratte io fino d'allora e risparmiato così a Bodländer la noia delle sue ricalcolazioni. Dalle mie esperienze non si può calcolare il valore di α perchè non è possibile di conoscere nemmeno approssimativamente quanta acqua madre fosse rimasta aderente ai cristalli. Nè si creda che questo porti un errore piccolo. P. es. nelle miscele di fenolo e benzolo da me studiate, l'acqua madre raggiungeva la metà della massa separata. In queste miscele di sostanze che fondono tanto alto e che hanno tanta tendenza a cristallizzare la proporzione sarà probabilmente anche maggiore. Inoltre perchè il calcolo del valore di α sia esatto occorre sempre che i cristalli separati siano una porzione assai piccola della massa totale della soluzione. Io invece dividevo la miscela in due parti pressapoco uguali. Il calcolo del valore di α fatto da Bodländer sulle mie misure non ha quindi nemmeno la più lontana approssimazione. E tutti gli errori commessi da Bodländer tendono tutti a far aumentare questo valore (calcolato per la naftalina), cioè influiscono tutti ad alterare i risultati nel senso favorevole alle sue vedute.

2.° Se anche il valore di α fosse calcolato esattamente, questo valore dedotto per miscele contenenti intorno al 50 % dei due componenti non sarebbe applicabile alle soluzioni diluite corrispondenti ai due estremi della curva di congelamento. Questo, oltrechè per la ragione che esporrò subito dopo, per la seguente: non è provato che il valore di α resti costante lungo tutta la curva di congelamento, ed è anzi a ritenersi che ciò non avvenga. Infatti il coefficiente di ripartizione fra due fasi resta costante col variare della concentrazione purchè resti costante la temperatura. Col variare di questa esso pure deve variare. Ciò tanto più nel caso speciale di una soluzione liquida in equilibrio con una solida, avendo certamente la temperatura poca influenza sulla miscibilità allo stato cristallino, ed avendone invece una assai considerevole sulla solubilità nella fase liquida. Per le miscele di sostanze come la naftalina ed il β -naftolo fra i cui punti di congelamento vi è una differenza di 40°, le differenze possono essere assai sensibili.

3.° La formola di Beckmann come è noto non è affatto rigorosa, ma solo approssimativa. La sua approssimazione è tanto maggiore quanto più la

soluzione a cui essa si applica è diluita, e quanto minore è il valore del coefficiente di ripartizione. Nella deduzione di essa infatti si tien conto del calore latente di fusione di uno solo dei due componenti considerato come solvente, quando le soluzioni sono concentrate ed il valore del coefficiente α è, come nel caso presente, assai forte la formola di Backmann non è più applicabile.

Le conclusioni che — contro alle mie deduzioni — Bodländer basa su questa serie d'errori, sono quindi insostenibili.

Concludendo e riassumendo: Tutte le differenze che Küster e Bodländer credettero di trovare fra il comportamento delle soluzioni solide e quello delle miscele isomorfe si fondano: parte sulla incompleta ed inesatta conoscenza che dei fatti relativi si avevano allorchè essi esposero le loro vedute; parte sulla erronea interpretazione dei dati di fatto.

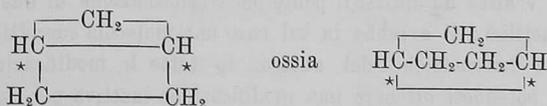
La conclusione che le miscele isomorfe sono quindi un caso speciale delle soluzioni solide, è quindi perfettamente giustificata.

Chimica fisica. — *Sulle proprietà ottiche dei nuclei granatanico e tropanico.* Nota di A. PICCININI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Lo studio del caso di isomeria sterica da me riscontrato nelle metilgranatilamine e comunicato in una nota inserita in questi Rendiconti (1), mi ha fatto osservare alcune altre particolarità notevoli del nucleo granatanico, le cui conseguenze mi sembrano degne di menzione, potendo essere estese anche al gruppo tropanico ed in genere a tutti i concatenamenti complessi in cui trovansi due atomi di carbonio asimmetrico equivalenti che fanno parte contemporaneamente di due nuclei ciclici.

Per ragioni di chiarezza voglio qui considerare dapprima il caso più semplice, appartenente alla categoria cui ho accennato ora.

Nella molecola della struttura rappresentata dai due schemi equivalenti:



esistono due atomi di carbonio asimmetrico (contrassegnati con asterischi), rispondenti per le loro condizioni alle caratteristiche sopraindicate.

Ciò posto, è assai interessante esaminare fino a qual punto questa molecola può, compatibilmente colle sue condizioni di esistenza, uniformarsi

(1) Vol. VIII, 2° sem., pag. 139.