lanze, ne ho già trovate non poche, che presentano il fenomeno dell' alcole cetilico. I risultati ottenuti li pubblicherò fra breve (*).

Firenze. Luglio 1884.

INTORNO AD UNA RELAZIONE FRA LA TEMPERATURA CRITICA E LA TEMPERATURA DI EBULLIZIONE ORDINARIA, DATA DAL SIG. PAWLEWSKI E DAL SIG. NADEJDINE; NOTA DEL PROF. ADOLFO BARTOLI.

I. Il sig. *Pawlewski* (*) al quale si devono molte determinazioni di temperature critiche, ha trovato per gli eteri $C_nH_{2n}O$, la regola seguente:

« La differenza fra la temperatura critica T_k e la temperatura di ebullizione ordinaria T_{760} (cioè sotto la pressione di 760 « millimetri di mercurio) è costante ed uguale in media a $182^{\circ},3$.

A prova di ciò, il Pawlewski aggiunge la seguente tabella:

TAVOLA I.

		T_k	T_{760}	$T_k - T_{760}$
Formiato etilico	$C_2H_6O_2$	238,6	55°,7	182,9
» propilico	$C_3H_8O_2$	267,4	85,1	182,3
» isoamilico	$C_5H_{12}O_2$	304,6	121,8	182,8
Acetato metilico	$C_2H_6O_2$	239,8	57,1	182,7
» etilico	$C_4H_8O_2$	256,5	75,0	181,5
» propilico	$C_5H_{10}O_2$	282,4	100,3	182,1
» butilico (normale)	$C_6H_{12}O_2$	305,9	123,7	182,2
» isobutilico	$C_6H_{12}O_2$	295,8	114,6	181,2
Propionato metilico	$C_4H_8O_2$	262,7	80,0	182,7
» etilico	$C_5H_{10}O_2$	280,6	98,5	182,1
» propilico	$C_6H_{12}O_2$	304,8	122,3	182,5
» isobutilico	$C_7H_{14}O_2$	318,7	135,8	182,9
Butirrato etilico	$C_6H_{12}O_2$	304,3	121,7	182,6
» propilico	$C_7H_{14}O_2$	326,6	144,3	182,3
Isobutirrato metilico	$C_5H_{10}O_2$	273,6	91,7	181,9
» etilico	$C_6H_{12}O_2$	290,4	108,6	181,8
» propilico	$C_7H_{14}O_2$	316,0	133,4	182,6
			Media	182,3

(1) Una brevissima nota sopra la singolare proprietà elettrica dell' alcole cetilico, fu da me pubblicata nel giornale della società di Farmacia di Firenze, l' Orosi, fascicolo di Giugno 1884.

(2) Br. Pawlewski *Ueber die kritischen Temperaturen der zusammengesetzten Ester*, Chem. Ber. 15. pag. 2460-64, e pag. 460-462. 1882.

Onde per gli eteri $C_nH_{2n}O$, si avrebbe

$$(I) \quad T_k - T_{760} = \text{costante}$$

e la costante ha il valore 182,3.

Per gli idrocarburi della serie C_nH_{2n} il sig. Nadejdine (*) trova

$$(II) \quad T_k - T_{760} = 156,6.$$

Allo stesso risultato giunge il Pawlewski (2) soltanto trova diverso il valore della costante, cioè

$$T_k - T_{760} = 163.$$

In questo breve esame critico dimostrerò che le formule I e II sono *puramente empiriche, e casuali*.

II. Innanzi tutto, per le altre serie omologhe non si hanno le relazioni I, II, cioè le differenze $T_k - T_f$ non si mostrano così costanti come gli eteri $C_nH_{2n}O$.

Ma se la relazione (I) esprimesse una legge fisica, questa dovrebbe valere anche per temperature *corrispondenti qualunque* (3) vale a dire anche quando si considerino le temperature di ebullizione sotto una pressione diversa dalla atmosferica.

Scegliendo per esempio, 60 millimetri per nuova pressione, e indicando con T_{60} le temperature di ebullizione sotto la pressione di 60 millimetri di mercurio (4) si giunge ai risultati consegnati nella tavola seguente.

(1) A. Nadejdine, *Beiblätter zu den Annalen der Physik* Bd. VII, s. 678. 1883.

(2) Br. Pawlewski, *Ueber die kritischen Temperaturen einiger Flüssigkeiten* Chem. Ber. 16 pag. 2633-36. 1883.

(3) Chiamo col *Groshans* e col *Clausius* temperature corrispondenti di due liquidi, quelle alle quali i loro vapori saturi hanno la stessa tensione. Clausius, *Pogg. Ann.* Bd. LXXXII pag. 274, anno 1854.

(4) I valori di T_{60} sono stati da me dedotti col calcolo o graficamente dalle esperienze del Naccari e Pagliani, dello Schumann ec. Naccari e Pagliani, *Nuovo Cimento*, 3. s. T. X, pag. 57. Schumann, *Annalen der Physik und chemie* 1881. Bd XII s. 48.

TAVOLA II.

		T_k	T_{60}	$T_k - T_{60}$
Formiato etilico	$C_5H_8O_2$	238,6	— 3,67 <i>Nac</i>	242,3
» propilico	$C_4H_8O_2$	267,4	+19,6 <i>Sch</i>	247,8
» isoamilico	$C_6H_{12}O_2$	304,6	53,5 <i>Sch</i>	251,1
Acetato metilico	$C_5H_8O_2$	239,8	+0,95 <i>Sch</i>	238,85
» etilico	$C_4H_8O_2$	256,5	15,52 <i>Nac</i>	241,0
» propilico	$C_5H_{10}O_2$	282,4	34,8 <i>Sch</i>	247,6
» isobutilico	$C_6H_{12}O_2$	295,8	47,8 <i>Sch</i>	248,0
Propionato metilico	$C_5H_8O_2$	262,7	18,1 <i>Sch</i>	244,6
» etilico	$C_5H_{10}O_2$	280,6	34,60 <i>Nac</i>	246,0
» propilico	$C_6H_{12}O_2$	304,8	53,8 <i>Sch</i>	251,0
» isobutilico	$C_7H_{14}O_2$	318,7	68,2 <i>Sch</i>	250,5
Butirrato etilico	$C_6H_{12}O_2$	304,3	50,2 <i>Sch</i>	254,1
» propilico	$C_7H_{14}O_2$	326,6	70,5 <i>Sch</i>	256,1
Isobutirrato metilico	$C_8H_{16}O_2$	273,6	27,3 <i>Sch</i>	246,3
» etilico	$C_6H_{12}O_2$	290,4	43,3 <i>Sch</i>	247,1
» propilico	$C_7H_{14}O_2$	316,0	62,9 <i>Sch</i>	253,1

Come si vede le differenze $T_k - T_{60}$ variano da 239° a 256°; dunque entro limiti assai estesi.

Ho presa a caso la pressione di 60^{mm}; ma qualunque altra pressione si scelga, si troverà sempre che quelle differenze che secondo la regola di Pawlewski dovrebbero essere costanti, variano assai pei diversi eteri.

Si osservi per ultimo che se la proposizione enunciata dal Pawlewski fosse l'espressione di una legge fisica, ne discenderebbe come conseguenza l'esattezza della legge di Dalton (1), per la serie degli eteri $C_nH_{2n}O_2$; ma questa legge se fu dimostrata inesatta in generale dal Regnault, è pure inesatta anche se si considerano i diversi eteri delle serie $C_nH_{2n}O_2$. Ciò è dimostrato chiaramente dalla tavola seguente, dove i valori di T_{1300}, T_{60} sono stati dedotti o col calcolo, o graficamente dalle esperienze sovratitate del Naccari e Pagliani e dello Schumann.

(1) Quella delle due leggi di Dalton che si enunciava „ i vapori di tutti i liquidi volatili hanno la stessa tensione massima a distanze uguali dalla temperatura ordinaria di ebullizione dei liquidi „. Il Regnault, *Memoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France*, Parigi 1862, vol. XXVI pag. 659-661 dimostrò che questa legge non è esatta.

TAVOLA III.

			T_{60}	T_{760}	T_{1160}	$T_{760} - T_{60}$	$T_{1160} - T_{760}$	$T_{1160} - T_{60}$
Formiato	metilico	Sch	-23° 0	+32° 2	+46° 3	55,2	14° 1	69,3
»	etilico	Nac	- 3,67	54,34	69,29	58,01	14,95	72,96
»	etilico	Sch	- 4,3	54,4	69,6	58,7	15,2	73,9
»	propilico	Sch	+19,6	81,0	97,2	61,4	16,2	77,6
»	isobutilico	Sch	32,6	97,9	114,7	65,3	16,8	82,1
»	amilico	Sch	53,5	123,3	142,3	69,8	19,0	88,8
Acetato	metilico	Sch	0,95	57,5	72,0	56,55	14,5	71,05
»	etilico	Nac	15,52	75,93	93,12	60,41	17,19	77,60
»	etilico							
»	propilico	Sch	34,8	100,8	118,2	66,0	17,4	83,4
»	isobutilico	Sch	47,8	116,3	134,2	68,5	17,9	86,4
Propionato	metilico	Sch	18,1	79,9	95,9	61,8	16,0	77,8
»	etilico	Nac	34,60	99,39	116,64	64,79	17,25	82,04
»	etilico	Sch	34,9	98,3	115,6	63,4	17,3	80,7
»	propilico	Sch	53,8	122,2	140,5	68,4	18,3	86,7
»	isobutilico	Sch	68,2	136,8	155,8	68,6	19,0	87,6
»	amilico	Sch	85,2	160,2	183,3	75,0	23,1	98,1
Butirrato	metilico	Sch	39,0	102,3	119,8	63,3	17,5	80,8
»	etilico	Sch	50,2	119,9	138,2	69,7	18,3	88,0
»	propilico	Sch	70,5	142,5	161,6	72,0	19,1	91,1
»	isobutilico	Sch	81,2	156,9	176,5	75,7	19,6	95,3
»	amilico	Sch	99,1	178,6	199,7	79,5	21,1	100,6
Isobutirrato	metilico	Sch	27,3	92,3	109,3	65,0	17,0	82,0
»	etilico	Sch	43,3	110,1	128,3	66,8	18,2	85,0
»	propilico	Sch	62,9	133,9	151,8	71,0	17,9	88,9
»	isobutilico	Sch	74,7	146,6	166,4	71,9	19,8	91,7
»	amilico	Sch	92,0	168,8	190,1	76,8	21,3	98,1
Valerianato	metilico	Sch	49,3	116,7	134,9	67,4	18,2	85,6
»	etilico	Sch	64,2	134,3	153,2	70,1	18,9	89,0
»	propilico	Sch	82,4	155,9	176,1	73,5	20,2	93,7
»	isobutilico	Sch	91,5	168,7	188,0	77,2	19,3	96,5

Infine aggiungerò che anche le differenze $T_k - T_{760}$ della tavola I, presenterebbero anche esse delle diversità se i punti di ebullizione T_{760} si prendessero dalle determinazioni di altri osservatori, dallo Schumann, per es. (memoria sopra citata). In un solo caso la regola data dal Pawlewski e dal Nadejdine si trova applicabile: ed è nel caso di liquidi ai quali sia applicabile la formula di Wan der Waals, e i quali abbiano la stessa *pressione critica*. È evidente che per tali liquidi i gradi critici si confondono con le temperature corrispondenti di Groshans e di

Kopp; cioè a dire che per questi liquidi corrisponde uno stesso grado critico alle temperature alle quali hanno uguale la tensione massima del vapore.

Firenze 10 luglio 1884.

SE IL VETRO SIA PERMEABILE O NO AI GAZ;
ESPERIENZE DI ADOLFO BARTOLI.

(Letta alla *R. Accademia dei Lincei* nella seduta del 15 Giugno 1884).

I. Varie esperienze sono state fatte sin qui per cercare se i gaz, specialmente sotto forti pressioni possano penetrare attraverso il vetro che è la sostanza che quasi unicamente adoperiamo per racchiuderli e misurarli negli apparecchi più precisi di Fisica e di Chimica.

Tale questione poi offre anche un certo interesse teorico. Infatti non sembra probabile che le molecole dei varii gaz abbiano dimensioni più grandi degli spazii intermolecolari del vetro, anzi molte ragioni ci farebbero supporre il contrario, e non sembra nemmeno probabile che tutte le molecole gazoze siano trattenute per l'azione delle forze esercitate dalle molecole del vetro; mentre tante altre sostanze, ed in particolare molti metalli, occludono e sono permeabili ai diversi gaz e in special modo all'idrogeno ⁽¹⁾.

Nota a tutti è l'elegante esperienza di Helmholtz per provare come il platino si lasci traversare dall'idrogeno elettrolitico ⁽²⁾.

Il Quinke ⁽³⁾ ha fatto dirette esperienze sul vetro. Egli inchiodava in tubi di vetro di un millimetro e mezzo di spessore e di capacità piuttosto grande le sostanze che dovevano svolgere il gaz idrogeno o l'anidride carbonica e poi saldava il tubo alla lampada. Pesato l'apparecchio con l'esattezza del decimo di milligrammo non trovò nessun cangiamento di peso dopo che per il rimescolamento delle sostanze contenute nel tubo, si era svolto

(1) Vedi Dizionarii di Chimica all'articolo *Occlusione*,

(2) Root ed Helmholtz *Annali di Poggendorff* T. 159. pag. 416.

(3) Quinke, *Annali di Poggendorff*, T. 160, anno 1877.