I VOLUMI MOLECOLARI E LE DILATAZIONI DEI LIQUIDI ALLE TEMPERATURE CORRISPONDENTI ¹⁾ — CRITICA DELLE TEORIE DI KOPP —
MEMORIA DI ADOLFO BARTOLI.

(Letta alla R. Accademia dei Lincei il 15 Giugno 1884).

Sunto fatto dall' Autore.

Il peso molecolare di una sostanza diviso pel suo peso specifico è stato successivamente chiamato volume atomico, volume specifico e volume molecolare.

Questa ultima denominazione è oggi generalmente accettata. Furono soggetto di molti studii i volumi molecolari dei solidi cristallizzati e così pure dei liquidi, ma di questi soli mi occupò in questa memoria.

Il Kopp paragonando i volumi molecolari dei varii liquidi alle rispettive temperature di ebullizione normale (cioè a 76 centimetri di mercurio) osservò certe relazioni fra la composizione del liquido ed il suo volume molecolare mentre non potè constatare *nessuna regolarità*, se i volumi molecolari erano paragonati ad una temperatura uguale per tutti.

Queste regolarità osservate dal Kopp possono essere enunciate nei termini seguenti:

1° « Il volume molecolare di un liquido composto è uguale alla somma dei volumi atomici occupati dagli elementi ».

2° « Nei composti che posseggono una costituzione chimica simile, lo stesso elemento possiede sempre lo stesso volume atomico ».

Il volume atomico degli elementi carbonio, idrogeno, ossigeno vien determinato dal Kopp con le considerazioni seguenti che risultano dall'esame dei dati della esperienza. a) Nei composti omologhi per ciascun accrescimento di CH_2 il volume molecolare cresce di circa 22. b) Due composti nei quali l'uno

1) Chiamo col Clausius temperature corrispondenti di due liquidi quelle alle quali i loro vapori saturi hanno la stessa tensione. Qualche volta chiamerò temperatura corrispondente normale o barometrica quella a cui la tensione del vapore saturo è di 760 millimetri. Clausius, sopra due leggi ec. ec. relative alla tensione ed al calor latente di diversi vapori Pogg. Ann. Bd. LXXXII pag. 274 anno 1854.

possiede nC in più ed nH , in meno hanno lo stesso volume molecolare. Da queste due proposizioni segue subito che il volume atomico di C deve essere 11 e quello di H la metà di 11.

Il volume atomico dell'ossigeno è nell'acqua 7,8: nello acetone 11,3-11,6 e nell'aldeide ordinaria 12,0-12,9 (secondo i diversi sperimentatori).

Il Kopp venne così costretto ad ammettere un volume atomico diverso per l'ossigeno, secondochè esso è contenuto allo stato di ossigeno tipico o fa parte di un radicale: nel primo caso egli prende per volume atomico 7, 8, dedotto dal volume molecolare dell'acqua; nel secondo caso egli fra i valori variabili da 11 a 13 che fornisce la esperienza, sceglie un po'arbitrariamente il numero intermedio 12,2

Stabiliti i volumi atomici A, B, C, D del carbonio, idrogeno ecc. il volume molecolare di un composto che contiene a atomi di carbonio, b di idrogeno, c di ossigeno contenuto nel radicale d di ossigeno tipico, vien calcolato dal Kopp con la formula seguente:

$$(1) \quad V = a A + b B + c C + d D$$

Il Kopp calcola pure i volumi atomici del cloro, bromo, iodio, sottraendo dal volume molecolare dei cloruri, bromuri, ioduri, quello dei corrispondenti gruppi idrocarburiati. Trova i numeri 22,8; 27,8; 37,5 pel cloro, bromo, iodio rispettivamente: ma questi valori si allontanano di molto da quelli che l'osservazione diretta assegna al cloro ed al bromo.

Per lo solfo il Kopp è costretto ad ammettere due volumi atomici diversi; l'uno 22,6 quando come nel mercaptano sostituisce l'ossigeno tipico: l'altro 28,6 nel solfuro di carbonio.

Il volume atomico dello azoto, nelle basi volatili è 2,3; nel cianogeno 17; e quando è combinato coll'ossigeno come nel gruppo nitrossilo è 17,4.

Ho voluto riassumere le regole del Kopp, servendomi quasi delle stesse parole che adopera il Wurtz nel più diffuso fra i dizionarii di Chimica ¹⁾.

1) A. Wurtz, *Dictionnaire de Chimie*, Paris 1874, T. I. pag. 475-480. L'articolo è del Wurtz. Compara anche Watts *Dictionary of Chemistry*; Third Supplement, Part II, Vol. VIII, pag. 2117 a 2129; alla parola *Volume specific*, e Vol. I. pag. 640. (Articolo Atomic Volume).

Queste regole di Kopp quantunque comunemente accettate come vere non sono certo da considerarsi che come una prima approssimazione.

La incertezza dello stesso illustre scuopritore di queste regolarità (così il Kopp le chiama), il metodo poco rigoroso, quantunque semplicissimo tenuto per stabilire i valori delle costanti A, B, C, D ecc., le differenze fra i volumi molecolari degli isomeri ¹⁾ infine anche il fatto stesso che il Kopp fu costretto ad ammettere per alcuni elementi diversi volumi atomici, mentre per altri *ellesse un valore unico*, bastano a far nascere qualche dubbio nell'animo di chi spregiudicatamente si accinga ad esaminare la questione.

Al tempo in cui Kopp scuoprì quelle regolarità, poterono essere considerate di sufficiente approssimazione, ma oggi rese più esatte le osservazioni la formula di Kopp è stata trovata insufficiente a rappresentarle rigorosamente: si è dovuto ammettere che il volume atomico di certi elementi variasse a seconda della loro concatenazione con gli altri della molecola, ed anche a seconda della complessità della molecola ecc.

Ed anzi a volere essere esatti si può dire « che per ciascuna sostanza sono sensibilmente diversi i valori delle costanti A, B, C, D che esprimono il volume atomico degli elementi dai quali è composta » e di questa verità sarà persuaso chiunque, avvezzo al rigore dei calcoli, voglia rideterminare le costanti A, B, C, D servendosi dei valori più certi che si conoscono ora per i volumi molecolari delle sostanze.

Alla teoria dei volumi molecolari può farsi una osservazione di gran peso, osservazione che non sfuggì allo stesso Kopp.

Infatti se le regolarità osservate dal Kopp e le stesse loro eccezioni, le quali secondo alcuni spiegano la diversa concatenazione degli atomi del carbonio ecc., costituissero una *legge fisica* esse dovrebbero valere a punti di ebullizione sotto qualunque pressione diversa da 760 ma uguale per tutti i liquidi: altrimenti

1) Vero è che il Kopp credeva che le sostanze isomere appartenenti ad una stessa famiglia, avessero lo stesso volume molecolare: sono le ricerche posteriori, quelle del Thorpe e quelle dello Stadel specialmente che informano l'asserzione del Kopp.

Thorpe, *Journal of the Chemical Society* March 1880.

Stadel, *Chem. Ber.* 15 pag. 2559, 1882.

sopra un'alta montagna o su un altro pianeta le stesse leggi non varrebbero.

Ma anche dato e non concesso che siano vere le regole di Kopp alla temperatura normale di ebullizione, io dimostrerò che esse non saprebbero valere a temperature di ebullizione sotto diversa pressione. Quindi è che le regole di Kopp sui volumi molecolari perdono tutta quella importanza teorica che da alcuni si era loro voluto attribuire, ed appaiono affatto ingiustificati i tentativi recenti di alcuni chimici di fondare sulle regole di Kopp la costituzione di alcuni composti organici, peggio poi di cambiare la costituzione stabilita da formule chimiche sicure, per mettere questa costituzione in armonia colle regole di Kopp.

E quello che si dice per le regole di Kopp può estendersi ad altre regolarità osservate paragonando proprietà fisiche diverse al punto di ebullizione. Sarebbe invece miglior consiglio paragonare le proprietà fisiche dei corpi (volumi molecolari, costanti capillari ec. ec.), a temperature assolute proporzionali alla temperatura critica assoluta ¹⁾: ciò formerà il soggetto di una memoria che farà seguito alla presente.

Si può dimostrare che la condizione più semplice perchè le regole di Kopp supposte vere alla ordinaria temperatura di ebullizione si mantengano tali anche alle altre temperature corrispondenti, si è che: — Volumi uguali di diversi liquidi, misurati alla temperatura ordinaria di ebullizione, si mantengano eguali a tutte le altre temperature corrispondenti.

E oggi abbiamo dati sufficienti per giudicare se ciò sia vero e quando non sia, per riconoscere se le dilatazioni o le contrazioni fra due temperature corrispondenti presentino qualche regolarità: e ad ogni modo abbiamo dati sufficienti per calcolare i volumi molecolari a temperature corrispondenti a pressioni assai più alte e più basse di quella atmosferica.

Difatti principalmente i bei lavori di Regnault e poi anche quelli di Schumann, Naccari e Pagliani, Landolt, Staedel, Brown, Hahn, ci fanno conoscere per molte sostanze pure le formule

1) A queste temperature i diversi liquidi hanno coefficienti di dilatazione inversamente proporzionali alla rispettiva temperatura critica assoluta, come ha stabilito Van der Waals (*Fortschritte der Physik*, Bd. XXXVI s. 564 e *Die continuïtät des gasförmigen* ecc. Leipzig. 1881 pag. 152 della traduzione tedesca).

che collegano la tensione massima del vapore con la temperatura: d'altra parte i lavori del Pierre, del Kopp, del Rossetti dell'Hirn, del Drion, dello Andreeff, del Louguinine, del Naccari e Pagliani, del Paternò e Pisati, del Pierre e Puchot, del Thorpe dello Stadel ecc. ci hanno fatto conoscere per un numero anche molto maggiore di liquidi puri le formule della dilatazione termica.

Unica difficoltà la quantità enorme dei calcoli, derivante specialmente dalla natura della formula che esprime la tensione massima in funzione della temperatura.

Questi calcoli furono da me incominciati parecchi anni or sono, e gli ho compiuti in questo ultimo biennio coll'assistenza del mio collega prof. E. Stracciati e dei sigg. Galitzine di Pietroburgo ed A. Mochi di Firenze.

Per temperature corrispondenti ho scelto quelle alle quali le tensioni massime erano in millimetri di mercurio.

20; 60; 160; 260; 360; 460; 560; 660;

760.

1260; 1760; 2260; 2760; 3260; 3760; 4260; 5260; 6260; 7260; 8260; 9260; 10260.

Per alcuni liquidi si potevano estendere i calcoli fra i limiti sopracitati senza nessuna lacuna; per altri bisognava arrestarsi a tensioni più basse, di 1760^{mm}, mancando ogni dato per temperature superiori a quella di ebullizione sotto tale pressione: in altri casi quantunque mancasse alle temperature corrispondenti ad alte tensioni uno dei dati sperimentali (la densità) pure tenuto conto della regolarità delle curve che ne esprimevano la legge di dilatazione, e l'analogia di queste con quelle di altro liquido di simile composizione di cui la dilatazione era stata studiata fra limiti più estesi, ho creduto di estendere le formole che esprimono il volume in funzione della temperatura oltre i limiti entro i quali erano state verificate dagli sperimentatori: in tal caso però ho segnato un asterisco a destra in alto del numero calcolato.

Quanto al modo di eseguire i calcoli è presto detto:

La tensione F del vapore saturo è collegata con la temperatura T con la formula empirica

$$(2) \quad \log. F = a + b \alpha^T + c \gamma^T$$

nel caso nostro si trattava dato un valore f di F calcolare la temperatura T con un errore non superiore ad $\frac{1}{100}$ di grado centigrado: non potendo risolvere direttamente la equazione precedente rispetto a T si procedeva per via di approssimazioni successive ¹⁾.

Il peso specifico del liquido a questa temperatura si calcolava con la formula

$$(3) \quad D_T = D_0 (1 - a T - b T^2 - c T^3 - \text{ecc.})$$

se questa era data oppure dal peso specifico a zero diviso pel volume a T gradi dato dalla formula

$$(4) \quad V_T = 1 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \text{ecc.}$$

oppure dall'altra

$$(5) \quad \log V_T = A T + B T^2 + C T^3 + \text{ecc.}$$

i cui coefficienti erano dati dai diversi sperimentatori.

Però invece di calcolare i volumi molecolari alle temperature corrispondenti ho creduto più semplice e più conveniente, per lo scopo mio, di dividere i volumi V_T , calcolati alle temperature corrispondenti, per il volume V_E (che qualche volta indico anche con V_{760}) del liquido alla temperatura di ebullizione; oppure, ciò che fa lo stesso, dividere il peso specifico D_E del liquido alla temperatura di ebullizione pel peso specifico D_T alle temperature corrispondenti, quando nella memoria dell'Autore che ha studiata la dilatazione fosse stata prescelta la formula (3).

Qui non possono essere riportate tutte le tavole calcolate pei 47 liquidi studiati, perchè occuperebbero oltre 100 pagine in 8°: chi desidera vederle può consultare gli Atti della R. Accademia dei Lincei dove la memoria è pubblicata per intero.

Mi limito a riprodurre la tavola relativa all'alcole etilico per mostrare con quale accuratezza sono stati fatti i calcoli.

Nella tavola seguente sono iscritte nella prima colonna segnata F le pressioni in millimetri di mercurio, nella seconda segnata T le temperature corrispondenti in gradi centigradi, lo

1) In quei casi come nelle esperienze dello Schumann, in cui l'Autore non dà i coefficienti della formula (2), ho supplito con una costruzione grafica ottenuta coi dati sperimentali fornitimi dalla memoria dell'Autore.

zero corrispondendo alla fusione del ghiaccio ec. ec., nella terza segnata V_T i volumi corrispondenti e nella quarta sono iscritti i valori $V_T : V_E$: i quali rappresentano i volumi del liquido alle temperature corrispondenti, avendo preso per unità il volume alla temperatura normale di ebullizione. Più sperimentatori avendo studiata la stessa sostanza le colonne $T, V_T ; V_T : V_E$ sono ripetute più volte.

Alcole etilico C₂ H₅ O

F	T	V_T	$\frac{V_T}{V_E}$	V_T	$\frac{V_T}{V_E}$	V_T	$\frac{V_T}{V_E}$
	Regnault	Hirn	Hirn	Pierre	Pierre	Kopp	Kopp
20	7°,01	1,005667	0,919803	1,007437	0,921305	1,007345	0,920338
60	25°,18	1,023982	0,936556	1,027535	0,939635	1,026999	0,938072
160	43°,53	1,045983	0,956678	1,049075	0,959384	1,048269	0,957496
260	53°,53	1,058924	0,968515	1,061356	0,970615	1,060692	0,968843
360	60,61	1,068414	0,977184	1,070289	0,978784	1,069918	0,977271
460	66,19	1,076079	0,984205	1,077470	0,985351	1,077471	0,984169
560	70,82	1,082572	0,990144	1,083522	0,990886	1,083938	0,990076
660	74,80	1,088260	0,995346	1,088798	0,995719	1,089652	0,995296
760	78,30	1,093348	1	1,093488	1	1,094802	1
1260	91,57	1,113347	1,018291	1,111737	1,016597	1,115457	1,018866
1760	101,05	1,129132	1,032728	1,125231	1,029029	1,131411	1,033438
2260	108,56	1,142389	1,044854	1,136195	1,039055	1,144827	1,045693
2760	114,84	1,154252	1,055704	1,145553	1,047613	1,156610	1,056455
3260	120,88	1,165199	1,065716	1,153801	1,055156	1,167251	1,066175
3760	125,12	1,175549	1,075182	1,162249	1,062882	1,177074	1,075147
4260	129,48	1,185424	1,084213	1,168050	1,068187	1,186220	1,083502
5260	137,14	1,204215	1,101401				
6260	143,78	1,222216	1,117865				
7260	149,67	1,239710	1,133865				
8260	155,00	1,256933	1,149618				
9260	159,89	1,274023	1,165249				
10260	164,41	1,291012	1,180788				

Osservazioni. - I valori di T sono calcolati con la formula di Regnault $\log F = a + bx^t + c\gamma^t$ dove $a = 5,4562028$ $b = -4,9809960$ $c = 0,0485397$;
 $\log \alpha = 1,9970857$ $\log \gamma = 1,9409485$ $t = T + 20$ verificata da $T = -20$ a $T = +150$. Regnault, *Memoires de l'Academie des Sciences*, T. XXVI, pag. 372.

Per i valori di V_T hanno servito le formule

$V_T = 1 + 0,00073892265 T + 0,00001055235 T^2 - 0,00000092480842 T^3 + 0,0000000040413567 T^4$ valevole fra $T = 63°,6$ e $T = 150,4$ Hirn, *Memoire sur la thermodynamique*, Paris, Gauthier-Villars 1867, pag. 19; e *Ann. de Ch. et de Phys.* 4. s. T. X, pag. 32-92; T. XI, pag. 1-112.

$V_T = 1 + 0,001043630106 T + 0,000001750991 T^2 + 0,00000001345 T^3$ verificata fra $-32°$ e $+77°$, Pierre, *Ann. de Chim. et de Phys.* 3. s, T, XV, pag. 354;

Serie 5. Vol. XIX.

Segue ora una tavola. In essa sono riferiti pei 47 liquidi studiati i volumi relativi, alle temperature corrispondenti, preso come 100 il volume alla temperatura corrispondente alla pressione di 760^{mm}. Dall' esame di questa tavola si deduce con tutta certezza che volumi uguali dei diversi liquidi, misurati alla temperatura di ebullizione normale, non restano uguali alle altre temperature corrispondenti, tanto che le disuguaglianze possono raggiungere e superare il 15 per 100 ¹⁾.

$V_T = 1 + 0,001\ 041\ 39\ T + 0,000\ 009\ 7836\ T^2 + 0,000\ 000\ 017\ 618\ T^3$ Kopp, *Pogg. Ann. Bd.* 72, s. 60 (anno 1847).

Mendelejeff (*Zeits. Chem. Pharm.* 1861, 33) ha misurati i volumi dell' alcole ad alte temperature ed ha trovato

a	0°	. . .	1,0000
a	99°,9	. . .	1,1294
a	130°,9	. . .	1,1895

numeri che concordano con quelli calcolati con la formula di Hirn (*Compara Watt's Dictionary of Chem.* Vol. III, pag. 66).

1) E supererebbero il 20 per 100 se si prendessero volumi uguali alla temperatura corrispondente a 20 millimetri di mercurio e se si confrontassero a quelle corrispondenti a 10260 millimetri.

TAVOLA XLVIII della Memoria originale.

	20	160	360	560	760	1260	3760	10260	Per la tens. del vapore	Per la dilataz.
Acqua . . .	96,08	97,57	98,66	99,41	100	101,16	104,72	109,82	R. ¹⁾	Ros. H.
Alcool etilico .	91,98	95,67	97,72	99,01	100	101,83	107,52	118,08	R.	H.
idem.	92,09	95,75	97,73	99,01	100	101,89	107,51	—	R.	K.
idem.	92,13	95,94	97,88	99,09	100	101,66	106,29	—	R.	P.
Etere etilico . .	90,93	94,47	96,97	98,66	100	102,58	110,76	125,48	R.	H.
idem.	89,15	94,17	96,84	98,61	100	102,72	111,36	—	R.	K.
idem.	88,72	94,03	96,84	98,61	100	102,73	111,61	—	R.	P.
Solfuro di carbonio	90,89	95,10	97,39	98,86	100	102,13	108,53	118,93	R.	H.
idem.	90,88	95,10	97,35	98,83	100	102,27	109,47	—	R.	P.
idem.	90,84	95,12	97,38	98,85	100	102,22	109,15	—	R.	Th.
Tetracloruro di carb.	90,09	94,50	97,02	98,69	100	102,52	110,34	123,49	R.	H.
idem.	89,70	94,34	96,92	98,64	100	102,65	110,97	—	R.	P.
idem.	89,77	94,41	96,98	98,66	100	102,60	110,73	—	R.	Th.
Cloroformio . .	90,06	94,15	96,74	98,57	100	102,92	112,58	—	R.	P.
idem.	90,18	94,73	97,18	98,77	100	102,33	109,29	—	R.	Th.
Cloruro di etilo	90,40	94,75	97,19	98,76	100	102,38	109,66	—	R.	Dr.
idem.	90,14	94,58	97,10	98,73	100	102,39	109,39	—	R.	P.
Bromuro di etilo	90,23	94,74	97,19	98,77	100	102,34	109,37	—	R.	P.
Ioduro di etilo	88,92	94,35	96,93	98,63	100	102,69	111,64	—	R.	P.
Bromuro di etilene	90,07	94,73	97,19	98,78	100	102,32	109,24	—	R.	Th.
Cloruro di silicio	89,02	93,78	96,50	98,41	100	103,36	116,11	—	R.	Pi
Cloruro fosforoso	90,08	94,68	97,14	98,74	100	102,42	110,00	—	R.	Th.
Anidride solforosa	—	—	97,13	98,75	100	102,34	108,92	—	R.	An.
idem.	—	—	97,24	98,83	100	102,17	108,44	—	R.	Dr.
idem.	—	—	97,35	98,82	100	102,05	—	—	R.	P.
Ammoniaca . .	93,45	96,28	97,97	99,11	100	101,74	107,03	—	R.	An.
Benzolo . . .	89,88	94,43	96,94	98,71	100	102,41	109,34	—	R.	Lou.
idem.	89,92	94,46	97,03	98,70	100	102,48	109,99	—	R.	K.
idem.	85,85	90,08	93,44	96,72	100	—	—	—	R.	Pat.
Toluene . . .	89,98	94,42	97,02	98,69	100	102,40	—	—	N.	Lou.
idem.	89,77	94,36	96,90	98,68	100	102,46	—	—	N.	N.
Essenza di trement.	89,02	94,02	96,73	98,54	100	102,97	—	—	R.	H.
idem.	89,65	94,63	97,17	98,77	100	102,29	—	—	R.	K.
idem.	89,93	94,59	97,08	98,77	100	102,50	—	—	R.	Fr.
Alcool metilico .	91,76	95,62	97,63	98,97	100	101,99	108,01	—	R.	K.
idem.	90,34	94,39	97,47	98,94	100	101,97	107,51	—	R.	P.
Alcool propil. prim.	91,90	95,56	97,60	98,97	100	102,23	—	—	N.	N.
Alcool isobutilico	91,46	95,25	97,40	98,85	100	102,27	—	—	N.	N.
Acetone . . .	90,00	94,31	96,90	98,64	100	102,61	110,43	—	R.	K.
idem.	90,06	94,37	96,97	98,68	100	102,48	109,49	—	R.	Th.

1) Le iniziali indicano i nomi degli Autori: cioè R. Regnault; Ros. Rossetti; H. Hirn; K. Kopp; P. Pierre; P. e Pu Pierre e Puchot; N. Naccari; Sch. Schumann; Lan, Landolt; Th. Thorpe; Dr. Drion; An. Andreff; Lou. Luginine; Pat. Paternò e Pisati; Fr. Frankenheim; Er. ed H. Erlenmeyer ed Hell.

	20	160	360	560	760	1260	3760	10260	Per la tens. del vapore	Per la dilatazione
Mercurio. . .	99,72	99,86	99,93	99,97	100	100,05	100,18	—	R.	R.
Formiato d'etilo.	90,01	94,64	97,14	98,76	100	102,36	—	—	N.	N.
idem.	89,77	94,51	97,07	98,72	100	102,43	—	—	N.	P.
Acetato d'etilo .	89,39	94,04	96,73	98,55	100	102,89	—	—	N.	N.
idem.	89,38	94,04	96,72	98,54	100	102,93	—	—	N.	K.
idem.	90,11	94,64	97,11	98,73	100	102,45	—	—	N.	P.
Propionato d' etilo	88,64	93,81	96,67	98,53	100	102,81	—	—	N.	N.
idem.	—	93,67	96,57	98,46	100	103,00	—	—	Sch.	K.
Ossalato di metilo	—	94,54	97,13	98,75	100	102,30	108,89	—	R.	K.
Formiato di etilo	—	94,38	97,02	98,68	100	102,47	—	—	Sch.	P.
idem.	—	94,46	97,05	98,68	100	102,53	—	—	Sch.	K.
Formiato di propilo	—	94,28	96,94	98,67	100	—	—	—	Sch.	P. e Pu.
» di metilo	—	95,22	97,22	98,77	100	102,36	—	—	Sch.	K.
Acetato di metilo	90,65	94,36	96,86	98,59	100	102,45	—	—	Sch.	K.
idem.	90,82	94,55	96,99	98,65	100	102,31	—	—	Sch.	P.
Acetato di propilo	88,82	93,79	96,66	98,50	100	—	—	—	Sch.	P. e Pu.
Propionato di propilo	—	93,05	96,12	98,27	100	—	—	—	Sch.	P. e Pu.
Butirrato di metilo	—	93,56	96,51	98,46	100	102,98	—	—	Sch.	K.
idem.	—	93,85	96,68	98,53	100	102,84	—	—	Sch.	P.
Butirrato di etilo	—	93,24	96,35	98,40	100	103,11	—	—	Sch.	K.
» di propilo	—	93,06	96,21	98,29	100	—	—	—	Sch.	P. e Pu.
» di amilo	—	92,84	96,15	98,31	100	—	—	—	Sch.	P. e Pu.
Valerianato di metilo	—	93,74	96,63	98,52	100	102,86	—	—	Sch.	K.
» di etilo	—	93,47	96,33	98,40	100	—	—	—	Sch.	P. e Pu.
» di propil.	—	92,65	96,09	98,23	100	—	—	—	Sch.	P. e Pu.
Acido formico .	90,96	95,19	97,43	98,87	100	—	—	—	Lan.	K.
» acetico. .	89,36	94,57	97,17	98,78	100	102,41	—	—	Lan.	K.
» propionico .	88,92	94,58	97,23	98,82	100	102,22	—	—	Lan.	K.
» butirrico .	87,42	93,93	96,94	98,70	100	102,40	—	—	Lan.	K.
» valerianico	86,09	93,10	96,42	98,50	100	102,88	—	—	Lan.	K.
idem.	86,73	93,65	96,78	98,67	100	102,49	—	—	Lan.	Er ed H.

L'esame dei numeri iscritti in questa tavola conduce evidentemente alle conseguenze che seguono:

1° Le variazioni provate dall'unità di volume dei liquidi, dalla temperatura normale di ebullizione ad un'altra temperatura corrispondente qualunque sono in generale diverse per diversi liquidi, tantochè per alcuni stanno come i numeri 10 e 25,5 (acqua ed etere alla temperatura corrispondente a 10260^{mm}) e per altri come 65 a 111 (ammoniaca e ioduro di etilo alla pressione di 20^{mm}).

2° Scelto come tipo o termine di confronto uno qualunque

dei 47 liquidi studiati le variazioni della unità di volume alle temperature corrispondenti (così sopra come al di sotto di 760 millimetri) di un altro liquido differiscono con perfetta continuità dalle corrispondenti variazioni del liquido scelto come tipo, e rimanendo in valore assoluto o sempre più grandi o sempre più piccole di quello.

3° In generale in una serie di composti omologhi o della stessa formula, l'unità di volume di un liquido si dilata o si contrae tanto più quando vien portata ad un'altra temperatura corrispondente qualunque, per quanto più elevato ne è il peso molecolare, e più complessa la formula.

4° Ho voluto studiare la influenza della funzione organica a cui appartiene il composto sulla dilatazione della unità di volume fra due temperature corrispondenti. Perciò sono stato costretto a ricorrere al metodo delle medie, come all'unico che mi si offriva. Ho calcolato per gl'idrocarburi, alcoli, eteri, acidi ecc. i valori medii del volume ed i valori medii delle variazioni di volume alle temperature corrispondenti.

Dall'esame di questi valori medii si deduce che fra due stesse temperature corrispondenti, in media si dilatano meno gli alcoli che gli acidi, e questi meno che gli idrocarburi e gli eteri; e che negli stessi limiti, l'acqua e l'ammoniaca si dilatano meno di tutti i composti precedenti, beninteso che queste dilatazioni si riferiscono alla unità di volume misurato al punto corrispondente più basso.

Questa ultima conseguenza però avrebbe bisogno di essere confermata con lo studio di un maggior numero di dati di quelli che la scienza possiede fin qui.

Segue da quanto ho esposto qui sopra, che le regolarità del Kopp non hanno verun fondamento teorico; dacchè variano col variare la pressione a cui si misura il punto di ebullizione.

Se volumi uguali dei diversi liquidi misurati alla temperatura di ebullizione ordinaria, si mantenessero pure uguali, alla temperatura di ebullizione comunque diversa, certamente le regole di Kopp presenterebbero il carattere di una vera legge fisica.

Ma ciò è ben lontano dal verificarsi: e perciò lo studio dei volumi molecolari alle temperature corrispondenti non offre nessuna utilità nè teorica nè pratica. Temerario sarebbe, chi su queste mal sicure teorie volesse fondarsi per determinare la struttura di un nuovo composto organico; peggio deve dirsi di chi volesse, appoggiandosi sopra tali considerazioni, modificare la costituzione di composti, la quale ci è già ben determinata da sicure considerazioni di ordine puramente chimico.

Varrebbe però la pena di confrontare i volumi molecolari dei diversi corpi, non pur alle temperature corrispondenti, ma a *gradi critici uguali* cioè a quelle temperature che si ottengono dividendo per tutti i corpi, l'intervallo fra lo zero assoluto delle temperature e la temperatura critica assoluta (cioè contata da -273°) in tante parti uguali, per esempio in cento parti uguali ⁽¹⁾

Tale confronto è stato già fatto da me in collaborazione col Prof. E. Stracciati per gli idrocarburi $C_n H_{n+2}$ dei petrolii, al 65° grado critico; ora stiamo estendendo questo studio a tutti quanti i corpi di cui è nota la dilatazione, applicando le formule e le considerazioni di Van der Waals e di Clausius ecc.

Firenze, Gabinetto di Fisica dell'Istituto Tecnico.

1) Infatti risulta dalle teorie di Van der Waals, ed è dimostrato dall'esperienza, che volumi uguali di diverse sostanze presi ad un certo grado critico, rimangono uguali agli altri gradi critici uguali. Vedi Van der Waals: *Die continuïtät des Gasförmigen und Flüssigen Zustandes*, Leipzig 1881, pag. 156.