

SU GLI ELEMENTI CINETICI MOLECOLARI DEI VAPORI DEI COMPOSTI ISOMERI.

NOTA DI A. POCHETTINO.

I. Introduzione.

Lo scopo della presente ricerca è di studiare se alla diversità nella struttura molecolare, assegnata dai chimici ai composti organici isomeri, corrisponda una differenza negli elementi cinetici molecolari dei corpi stessi *allo stato di vapore*.

Gli elementi fondamentali delle teorie cinetiche molecolari sono: velocità, cammino medio fra due urti e diametro della sfera d'azione delle molecole. La conoscenza della densità Δ , rispetto all'acqua, di un vapore, in determinate condizioni di temperatura e di pressione, ci permette di avere un'idea della velocità delle sue molecole in quelle condizioni; noi sappiamo infatti che la velocità molecolare media Ω secondo Maxwell è legata a Δ dalla relazione:

$$\Omega = \frac{1606}{\sqrt{\Delta}} \frac{\text{cm}}{\text{sec}};$$

ma Ω , non dipendendo che dalla densità Δ , non può variare da isomero a isomero, a meno che non si tratti di corpi a densità anomala.

Il secondo elemento, il cammino molecolare medio L , può determinarsi in due modi distinti:

1). Se D è il coefficiente di diffusione, alla temperatura di 0° e alla pressione di 76 cm., di un vapore in un gas, e se con L_1 , L_2 , m_1 , m_2 si indicano il cammino medio e il peso molecolare del gas e del vapore rispettivamente, si ha, secondo Stefan ¹⁾:

¹⁾ *Wien Ber.* 65, p. 323, 1872.

$$(I^a) \quad D = \frac{3}{8} \pi \sqrt{2} \, \Omega \sqrt{m} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}} \left(\frac{1}{\sqrt{L_1}} + \frac{1}{\sqrt{L_2}} \right)^{-2},$$

dove Ω ed m sono velocità media e peso molecolare di un gas qualunque ¹⁾; se si tratta della diffusione di un vapore nell'aria e se sostituiamo al prodotto $\Omega \sqrt{m}$ il suo valore, si ha:

$$(I^b) \quad D = 400082 \sqrt{\frac{28,88 + m_2}{28,88 \cdot m_2}} \left(325 + \frac{1}{\sqrt{L_2}} \right)^{-2},$$

e dal valore di D potremo dedurre quello di L pure riferito alla temperatura di 0° e alla pressione di 76 cm.

2). Se η è il coefficiente di attrito interno del vapore in questione, potremo ricavare L mediante la formola ²⁾:

$$(II) \quad \eta = 0,30977 \cdot \Delta \cdot \Omega \cdot L.$$

La conoscenza della quantità L ci permette di calcolare il terzo elemento: il diametro σ della sfera d'azione molecolare. È noto che la teoria cinetica dei gas conduce ³⁾ alla formola:

$$L = \frac{\lambda^3}{\sqrt{2} \pi \sigma^2},$$

dove λ è lo spigolo di un cubo contenente in media una sola molecola (in altre parole, è la distanza media fra due molecole immediatamente prossime) ed è, per la legge di Avogadro, la stessa per tutti i gas in uguali condizioni di temperatura e di pressione. Ora se L , riferito alla temperatura di 0° e alla pressione di 76 cm., varia da vapore a vapore, poichè λ è costante, deve cambiare il diametro della sfera d'azione e ciò potrà dipendere sia dalle dimensioni e dal numero degli atomi costituenti la molecola, sia dal loro modo di aggruppamento nella molecola stessa.

¹⁾ Il prodotto $\Omega \sqrt{m}$ è uguale per tutti i gas come si vede dalle relazioni esistenti fra Ω e Δ e fra Δ ed m .

²⁾ O. E. Meyer. *Kinetische Theorie der Gase*. II. Ed. 1899, p. 189.

³⁾ O. E. Meyer. loc. cit., p. 161.

Chiamando N il numero di molecole contenuto nell'unità di volume di un gas in condizioni normali sarà: $N \lambda^3 = 1$, e allora:

$$(III) \quad L = \frac{1}{\sqrt{2} \pi N \sigma^2}$$

e se poniamo:

$$Q = \frac{1}{4} \pi \sigma^2 N,$$

sarà

$$(IV) \quad Q = \frac{1}{4 \sqrt{2} L},$$

dove Q non è altro che l'area somma delle sezioni delle sfere d'azione delle molecole contenute nell'unità di volume.

Così dunque mediante il coefficiente η di attrito interno del vapore stesso potremo ricavare il cammino medio L delle molecole di questo e da L ottenere poi Q o σ , quantità strettamente legate alla grandezza di dette molecole.

— — — — —

Tre sono gli studi precedenti che si occupano della determinazione degli elementi molecolari nei vapori dei composti isomeri:

Il primo insieme di ricerche è quello di L. Meyer ¹⁾ e dei suoi allievi Schuhmann e Steudel ²⁾; esso ha per oggetto la determinazione, col metodo del tubo capillare ³⁾, del coefficiente di attrito interno del vapore per un certo numero di esteri e di acidi della serie $C_n H_{2n} O_2$ alla temperatura di ebollizione. Ma data la disposizione dell'apparecchio ideato dal Meyer, sia perchè l'espansione del vapore saturo uscente dal tubo capillare può provocare dei fenomeni termici per i quali l'andamento della pressione non è quello presupposto dalla teoria del metodo, sia perchè il vapore alla temperatura di

¹⁾ *Wied. Ann.* 13, p. 1, 1881.

²⁾ *Wied. Ann.* 16, p. 372. 1882.

³⁾ *Wied. Ann.* 7, p. 497. 1879.

ebollizione devia troppo dal comportamento teorico, sia perchè con questo metodo ogni esperienza richiede troppo tempo e le condizioni sperimentali difficilmente possono considerarsi costanti, sia infine per altre ragioni non ben note, quelle ricerche non hanno condotto a risultati molto attendibili: in seguito ai risultati degli studi posteriori di Schuhmann ¹⁾, di Pedersen ²⁾ e di Rappenecker ³⁾ sull'attrito interno dei vapori in generale e ai risultati miei che esporrò in seguito, non si può dubitare del fatto che i valori di η riferiti dal Meyer sono di circa il 50 % più grandi del vero. Di più questi valori di η si riferiscono a temperature molto differenti per i diversi composti, e non possono, per la poca conoscenza che si ha del modo col quale η varia con la temperatura nei diversi casi, essere ridotti ad una temperatura unica; quindi difficilmente si prestano ad un confronto. L'unica conclusione che il Meyer crede poter trarre dai suoi risultati è che, alla temperatura di ebollizione ⁴⁾, il coefficiente di attrito interno dei diversi esteri della serie $C_n H_{2n} O_2$ studiati sarebbe pressochè uguale ⁵⁾.

Il secondo gruppo di ricerche è quello del Winkelmann ⁶⁾, il quale si occupa della determinazione, col metodo di Stefan ⁷⁾, del coefficiente di diffusione, nell'aria, nell'idrogeno e nell'anidride carbonica, dei vapori delle medesime sostanze studiate dal Meyer. Neanche da queste ricerche scaturisce alcuna relazione generale riguardante il nostro problema; ritengo inoltre che la precisione ammessa dall'autore per i suoi risultati sia troppo grande.

Il terzo lavoro infine è quello del Pedersen ⁸⁾; in esso viene determinato il coefficiente di attrito interno col metodo

¹⁾ *Wied. Ann.* 23, p. 353, 1884.

²⁾ *Phys. Rev.* 25, p. 290, 1907.

³⁾ *Zeit f. Phys. Chemie.* 72, p. 695, 1910.

⁴⁾ E quindi quasi in stati corrispondenti.

⁵⁾ Per conseguenza il numero di molecole che, nell'unità di tempo, passano per la sezione del tubo capillare, è diverso.

⁶⁾ *Wied. Ann.* 22, p. 152, 1884; 23, p. 203, 1894; 25, p. 105, 1885.

⁷⁾ *Wien. Ber.* 68, II, p. 385, 1874; *Wied. Ann.* 41, p. 725, 1890.

⁸⁾ loc. cit.

del tubo capillare (in una forma che consente una buona precisione) ma per i vapori di un gruppo di eteri isomeri tanto limitato, che neppure da questo studio il nostro problema riceve soluzione di carattere generale.

In queste ricerche mi sono principalmente occupato della determinazione del coefficiente di diffusione dei vapori nell'aria atmosferica, come quell'elemento per la determinazione di L che non rende necessario di operare a temperature superiori al punto di ebollizione dei composti esaminati; cosa questa di notevole importanza poichè non si è ben sicuri che, a tali temperature, i composti stessi non subiscano qualche alterazione.

II. Misure di diffusione.

Metodo. Per la misura del coefficiente di diffusione dei vapori nell'aria, ho usato il metodo di Stefan, poichè l'attendibilità dei risultati che si ottengono con questo metodo è stata sufficientemente dimostrata dai lavori di Baumgartner ¹⁾, Guglielmo ²⁾, Winkelmann ³⁾, Gribojedow ⁴⁾ e Naccari ⁵⁾. È noto come, applicando la teoria della diffusione dei gas al processo dell'evaporazione di un liquido contenuto in un tubo cilindrico verticale, aperto ad una estremità, lo Stefan sia giunto ad una formola che permette di calcolare il coefficiente di diffusione del vapore che si svolge, nel gas circondante il tubo. Ipotesi generali di partenza sono:

- 1). Che la legge di Dalton sui miscugli gassosi sia valida.
- 2). Che ogni singola particella di un gas, quando questo si diffonde in un altro, subisca una resistenza proporzionale alla densità di quest'ultimo e alla velocità relativa dei due gas.

¹⁾ *Wien. Ber.* 75, febbraio e aprile 1887.

²⁾ *Atti R. Acc. Torino.* 17, 1881

³⁾ *Loc. cit.* e *Wied. Ann.* 33, p. 445, 1888.

⁴⁾ *Journal russ. phys. chem. ges.* 25, 1, p. 36, 1893.

⁵⁾ *Nuovo Cimento*, 1910.

3). Che il coefficiente di diffusione sia, per una data coppia di gas, indipendente dalle proporzioni secondo le quali i due gas sono mescolati. Ammettendo ancora che, nella immediata vicinanza della superficie del liquido, il vapore sia in stato di saturazione, Stefan giunge alla formola:

$$(1) \quad v = \frac{D_1}{h} \text{Log} \frac{P - f}{P - F}$$

dove:

v è il volume del vapore che, alla pressione P e alla temperatura assoluta T dell'esperienza, passa nell'unità di tempo attraverso l'unità di superficie della sezione del tubo;

D_1 è il coefficiente di diffusione, alla pressione P e alla temperatura T , del vapore svolgentesi dal liquido contenuto nel tubo, nel gas che circonda l'apertura di questo;

h è la distanza della superficie liquida dall'estremità aperta del tubo;

F è la tensione massima del vapore alla temperatura T ;

f è la tensione del vapore stesso nell'ambiente circondante la apertura del tubo.

Se si fa in modo che il vapore, uscendo dal tubo, si diffonda in uno spazio che non contenga vapore della stessa natura, oppure che il vapore, man mano che esce dal tubo, venga portato via da una corrente uniforme del gas che riempie l'ambiente sovrastante l'estremità aperta del tubo stesso, si può ammettere che nella (1) sia: $f = 0$. Chiamando d la densità del liquido evaporante alla temperatura T , e Δ la densità del vapore alla temperatura T e alla pressione P , si ha, indicando il tempo con t :

$$\Delta_1 v dt = \rho dh;$$

dalla (1) si avrà allora:

$$\int_{h_0}^{h_1} h dh = \frac{D_1 \Delta_1}{\rho} \text{Log} \frac{P}{P - F} \int_{t_0}^{t_1} dt$$

donde:

$$\frac{h_1^2 - h_0^2}{2} = \frac{\Delta_1 D_1}{\rho} (t_1 - t_0) \text{Log} \frac{P}{P - F}.$$

Se chiamo Δ la densità del vapore in condizioni normali e D il coefficiente di diffusione del vapore in questione, ridotto alla pressione normale con la relazione: $D_1 = D \frac{76}{P}$ (come provano esser lecito tutte le esperienze finora eseguite specialmente per pressioni poco diverse dalla normale) avremo finalmente la relazione:

$$(2) \quad D = \frac{h_1^2 - h_0^2}{2} \frac{\rho}{\Delta} \frac{T}{273} \frac{1}{t_1 - t_0} \frac{1}{\text{Log} P - \text{Log} (P - F)}$$

che serve a calcolare il coefficiente di diffusione D del vapore del liquido studiato nel gas avvolgente il tubo, coefficiente riferito alla pressione normale e alla temperatura T dell'esperienza.

L'ipotesi che D sia indipendente dalle proporzioni secondo le quali i gas o i vapori sono mescolati può non apparire troppo ammissibile: O. E. Meyer nella sua teoria cinetica della diffusione dei gas ¹⁾, nega questa indipendenza e, chiamando: N_1, N_2 i numeri di molecole dei due gas contenute nell'unità di volume, m_1, m_2 i pesi molecolari, L_1, L_2 i cammini medi molecolari rispettivi, m ω rispettivamente il peso molecolare e la velocità molecolare di un gas qualunque, e ponendo:

$$B = \frac{1}{4\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{L_1}} + \frac{1}{\sqrt{L_2}} \right)^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}},$$

giunge alla formola:

$$D = \frac{\pi}{8} \omega \sqrt{m} \left\{ \frac{1}{m_1 \left(\frac{N_1}{N_2} \frac{1}{L_1 \sqrt{m_1}} + B \right)} + \frac{1}{m_2 \left(\frac{N_2}{N_1} \frac{1}{L_2 \sqrt{m_2}} + B \right)} \right\},$$

¹⁾ O. E. Meyer. loc. cit. p. 251.

la quale implica dunque una certa dipendenza del coefficiente di diffusione D dal rapporto $\frac{N_1}{N_2}$ ossia dal cosiddetto *rapporto di mescolanza*. L'esperienza dimostra però che questa formola non corrisponde ai risultati dell'osservazione. Studiando l'andamento di D al variare del rapporto $\frac{N_1}{N_2}$ a diverse temperature, il Winkelmann trova bensì una certa variazione di D al variare di $\frac{N_1}{N_2}$, ma molto minore di quello che non richieda la formola di O. E. Meyer, tanto che si ha, fra valori osservati e calcolati, una corrispondenza molto migliore, se anche non completamente soddisfacente, adottando per calcolare D la formola (I) dedotta dalla teoria cinetica di Stefan, partendo cioè dall'ipotesi che D sia indipendente da $\frac{N_1}{N_2}$. Del resto esperienze recenti del Lonius ¹⁾, riguardanti la diffusione dell'Elio nell'Argon, portano a concludere che D dipende dal rapporto di mescolanza, ma le variazioni nel suo valore che si hanno anche in corrispondenza a valori molto diversi del rapporto $\frac{N_1}{N_2}$, raggiungono al massimo l'ordine di grandezza degli errori che ritengo inevitabili in una determinazione, come quella di D per i vapori, dipendente dalla misura di tante altre quantità ²⁾.

Apparecchio e modo di osservare. L'apparecchio da me usato è identico a quello descritto dal Winkelmann: il diametro del tubo di evaporazione è di cm. 0,35 e la sua lunghezza di cm. 10. La lettura del livello del liquido nel tubo di evaporazione si faceva mediante un catetometro col cannocchiale munito di un micrometro oculare, portando sempre il filo orizzontale del reticolo tangente alla superficie del me-

¹⁾ *Drude's Ann.* 29, p. 364, 1909.

²⁾ Nel caso considerato dal Lonius si ha: per $\frac{N_1}{N_2} = 1$ $D = 0,254$,
e per $\frac{N_1}{N_2} = 0,4$ $D = 0,250$.

nisco; perciò si ebbe cura di scegliere come tubo di evaporazione un pezzo di canna di vetro avente un diametro sensibilmente uniforme. L'apparecchio di evaporazione munito di tappo e raccordi a smeriglio, era immerso in un bagno d'acqua, la temperatura del quale veniva regolata mediante un termoregolatore a mercurio e una lampada a gas munita di una valvola galleggiante in glicerina; in tal modo si ottenne che la temperatura, nell'interno dell'apparecchio ad evaporazione, non oscillasse di più di $0^{\circ},2$ durante una serie di misure. La corrente d'aria destinata a portar via il vapore man mano svolgentesi dal tubo di evaporazione, veniva prodotta mediante un aspiratore: prima di giungere all'apparecchio l'aria stessa doveva gorgogliare in una soluzione concentrata di permanganato potassico, poi in una soluzione di potassa caustica, indi in acido solforico concentrato; quindi veniva fatta passare per circa un metro di tubi a cloruro di calcio e finalmente per un serpentino immerso nello stesso bagno con l'apparecchio di evaporazione affinchè essa assumesse possibilmente la stessa temperatura dell'ambiente in cui avveniva l'evaporazione. Con questo fu diminuito di molto l'effetto della velocità della corrente d'aria sulla velocità di evaporazione, effetto che anche il Winkelmann ha notato ed ha attribuito alla possibilità che l'aria non abbia la stessa temperatura del liquido evaporante. Qualunque sia la ragione di questa influenza, anche malgrado questa precauzione, non riuscii mai ad ottenere un'indipendenza assoluta dalla velocità di evaporazione dalla velocità della corrente d'aria. L'effetto residuo è molto piccolo e si fa sentire solo per velocità della corrente d'aria molto grandi, quali mai furono usate in queste mie misure; ad ogni modo, poichè a me interessava solo di fare misure comparative, disposi all'uscita dall'apparecchio di evaporazione un manometro ad acqua e regolai il funzionamento dell'aspiratore in modo che la pressione del getto d'aria fosse costante non solo per tutta una misura, ma da una misura all'altra, affinchè tutte venissero fatte in condizioni assolutamente eguali, e quindi del tutto lecito fosse il paragone dei risultati da esse ottenuti.

Per quei composti per i quali le tensioni di vapore, riportate dai vari autori, sono abbastanza concordanti, furono presi i risultati di coloro che studiarono composti le cui costanti caratteristiche (densità e temperatura di ebollizione) riportate, più si avvicinano a quelle da me trovate per i miei campioni; per tutti gli altri composti, pei quali non si hanno misure molto attendibili, le tensioni massime vennero determinate da me usando il metodo statico di Regnault.

Secondo la teoria di Stefan e secondo le prime osservazioni da lui compiute in argomento, la quantità $\frac{h_1^2 - h_0^2}{2(t_1 - t_0)}$ sarebbe indipendente dal valore di $\frac{h_1 + h_0}{2}$, ossia la velocità di evaporazione sarebbe inversamente proporzionale alla distanza media (durante la esperienza) del livello del liquido nel tubo dal termine di questo. Ora ciò non si verifica mai: tutti coloro che hanno ripetuto queste esperienze, hanno osservato che in generale, all'aumentare di $\frac{h_1 + h_0}{2}$, quella quantità cresce ¹⁾ e che quindi il valore di D calcolato con la (2) cresce anch'esso. Non si può, come giustamente osserva il Naccari, spiegare questo fatto ammettendo che quando l'evaporazione è più copiosa (ciò che appunto avviene quando la profondità h è minore) il vapore si trattenga in maggiore quantità nello spazio sovrastante alla bocca del tubo, tanto più che nelle esperienze di Winkelmann e in queste mie, c'è sempre una corrente d'aria che porta via il vapore dalla bocca stessa e quindi la condizione che ivi sia $f=0$ si deve ritenere come molto prossimamente verificata. Il Winkelmann crede di potere supporre che per piccoli valori di h l'evaporazione avvenga molto rapidamente e la tensione di vapore non riesca a raggiungere il valore massimo che corrisponde-

¹⁾ Durante tutte le ricerche non mi è mai capitato (come osservò il Winkelmann in qualche caso) che il rapporto $\frac{h_1^2 - h_0^2}{2(t_1 - t_0)}$ diminuisse al crescere di $\frac{h_1 + h_0}{2}$, ciò che non potrebbe essere dovuto che ad impurità contenute nel liquido studiato.

rebbe alla temperatura del bagno, sia per l'abbassamento di temperatura della superficie del liquido prodotto da un'evaporazione molto rapida, sia per il fatto che il vapore sfugge in tal caso così rapidamente che la sostituzione con nuovo vapore non si produce con sufficiente velocità. Se questa spiegazione fosse plausibile, l'influenza di h sulla velocità di evaporazione si dovrebbe far sentire prevalentemente per quei corpi che evaporano più rapidamente, ma ciò non è: infatti è bensì vero che, per esempio, il Winkelmann trova un'influenza più forte di h sul valore calcolato di D nel caso dell'evaporazione dell'acqua nell'idrogeno che non in quello dell'evaporazione nell'aria, ma il Winkelmann stesso non trova alcuna influenza di h sul valore calcolato di D nel caso del vapore di etere e la variazione trovata dal Naccari e da me stesso nelle prime esperienze d'orientazione, non è, in questo caso, affatto tanto grande quanto dovrebbe esserlo se la spiegazione avanzata dal Winkelmann corrispondesse a verità.

Intanto, lasciando da parte la ricerca di una plausibile spiegazione, il fenomeno sussiste: si osserva però che, in ogni caso, l'accrescimento di D va più lentamente che non l'accrescimento di h di modo che si raggiunge un limite. Winkelmann rappresenta il risultato di alcune poche sue misure con la formola a tre costanti:

$$D = a - b c^h,$$

delle quali $c < 1$; a sarebbe il limite verso cui tende D al crescere di h . Occorrerebbe però verificare in primo luogo se una formola di quel genere si presta a rappresentare bene tutte le osservazioni per le varie sostanze e per le varie temperature e poi, per ogni singolo caso, calcolare la costante a ; ma rimarrebbe sempre dubbio se il valore di D , da assumersi come più rispondente al vero, sia proprio quello corrispondente ad $h = \infty$.

Poichè nel caso dell'evaporazione nell'aria (quello che solo interessa in queste ricerche) l'influenza di h su D non è molto grande, e poichè lo scopo precipuo del mio lavoro, più che la determinazione del valore assoluto di D , è il paragone

dei valori di D corrispondenti ai vari composti che interessano, ho deciso di operare così: il tubo di evaporazione venne sempre riempito in tutti i casi fino allo stesso livello di modo che h_0 fosse sempre lo stesso, e per ogni gruppo di composti isomeri, le misure si interruppero sempre quando il liquido nel tubo era sceso ad uno stesso determinato livello h_1 .

Risultati delle misure. Come sostanze di studio ho scelto la serie di esteri già studiata da L. Meyer e da Winkelmann, aggiungendovi altri gruppi di isomeri di struttura e due gruppi di isomeri di posizione. Tutte queste sostanze vennero acquistate presso Kahlbaum che le fornì come « purissime »; di tutte venne, prima dell'uso, determinato il punto di ebollizione e la densità ¹⁾.

Nelle tabelle seguenti che contengono i risultati delle mie esperienze effettuate negli anni 1912 e 1913: t_e rappresenta la temperatura di ebollizione, d_0 la densità a 0°, ed M il peso molecolare del composto studiato; t è la temperatura alla quale si effettuò l'esperienza, D il coefficiente di diffusione del vapore nell'aria, calcolato con la (2) e perciò riferito alla temperatura t e alla pressione di 76 cm. ²⁾, D_0 è il valore di D ridotto alla temperatura di 0° con un metodo di cui parlerò appresso.

¹⁾ Questa venne determinata in corrispondenza ad almeno due temperature differenti onde poter calcolare i valori di essa densità alle diverse temperature, in corrispondenza delle quali si fecero le misure di diffusione.

²⁾ Come valore della pressione P da introdursi nella formola (2) venne assunta la media delle pressioni registrate, durante una misura, da un barografo Richard, controllato ogni giorno con un barometro Fortin.

	<i>t</i>	D	D ₀		<i>t</i>	D	D ₀
I. C ₂ H ₄ O ₂	M = 60,03			IV. C ₅ H ₁₀ O ₂	M = 102,09		
<i>Acido acetico</i>	62°,5	0,164	0,109	<i>Acido valerianico</i>	82°,0	0,087	0,051
<i>t_e</i> = 117°,8 <i>d₀</i> = 1,050	72,0	0,172	0,109	<i>t_e</i> = 184°,4 <i>d₀</i> = 0,958	99,8	0,096	0,051
	99,0	0,199	0,108				
<i>Formiato di metile</i>	11°,0	0,141	0,130	<i>Acido isovalerianico</i>	70°,8	0,087	0,055
<i>t_e</i> = 32°,1 <i>d₀</i> = 1,003	20,1	0,149	0,129	<i>t_e</i> = 175°,1 <i>d₀</i> = 0,950	99,8	0,102	0,055
II. C ₃ H ₆ O ₂	M = 74,05			<i>Butirrato di metile</i>	21°,5	0,074	0,064
<i>Acido propionico</i>	50°,8	0,117	0,083	<i>t_e</i> = 102°,4 <i>d₀</i> = 0,920	66,5	0,095	0,062
<i>t_e</i> = 139°,4 <i>d₀</i> = 1,013	96,5	0,150	0,082		99,0	0,117	0,063
	99,2	0,153	0,082	<i>Isobutirrato di metile</i>	12°,0	0,070	0,064
<i>Acetato di metile</i>	10°,1	0,092	0,085	<i>t_e</i> = 92°,4 <i>d₀</i> = 0,911	50,1	0,090	0,064
<i>t_e</i> = 56°,7 <i>d₀</i> = 0,959	20,5	0,093	0,083		80,0	0,107	0,064
	50,8	0,118	0,084	<i>Propionato di etile</i>	10°,0	0,076	0,071
<i>Formiato di etile</i>	11°,0	0,086	0,079	<i>t_e</i> = 98°,9 <i>d₀</i> = 0,912	45,0	0,094	0,069
<i>t_e</i> = 54°,4 <i>d₀</i> = 0,948	25,0	0,095	0,080		92,4	0,127	0,071
	50,0	0,108	0,077	<i>Acetato di propile</i>	10°,0	0,073	0,068
				<i>t_e</i> = 101°,2 <i>d₀</i> = 0,910	52,6	0,096	0,068
III. C ₄ H ₈ O ₂	M = 88,06				98,8	0,124	0,067
<i>Acido butirrico</i>	75°,3	0,105	0,065	<i>Formiato di isobutile</i>	25°,4	0,085	0,071
<i>t_e</i> = 162°,1 <i>d₀</i> = 0,989	99,8	0,120	0,064	<i>t_e</i> = 98°,1 <i>d₀</i> = 0,885	60,0	0,106	0,071
					85,0	0,121	0,070
<i>Acido isobutirrico</i>	78°,0	0,110	0,067				
<i>t_e</i> = 153°,5 <i>d₀</i> = 0,970	99,5	0,124	0,067	V. C ₆ H ₁₂ O ₂	M = 116,10		
				<i>Acido capronico</i>	82°,0	0,083	0,050
<i>Propionato di metile</i>	15°,0	0,083	0,074	<i>t_e</i> = 204°,7 <i>d₀</i> = 0,945	99,8	0,091	0,050
<i>t_e</i> = 79°,7 <i>d₀</i> = 0,939	51,2	0,101	0,072				
	70,0	0,114	0,072	<i>Acido isocapronico</i>	82°,0	0,087	0,052
<i>Acetato di etile</i>	10°,0	0,078	0,073	<i>t_e</i> = 199°,8 <i>d₀</i> = 0,940	99,8	0,095	0,052
<i>t_e</i> = 77°,2 <i>d₀</i> = 0,924	47,0	0,101	0,074				
	70,0	0,113	0,072	<i>Valerianato di metile</i>	45°,4	0,078	0,057
<i>Formiato di propile</i>	20°,0	0,084	0,073	<i>t_e</i> = 116°,7 <i>d₀</i> = 0,910	75,2	0,092	0,057
<i>t_e</i> = 81°,2 <i>d₀</i> = 0,929	40,2	0,095	0,072		99,8	0,106	0,057
	80,0	0,120	0,072	<i>Butirrato di etile</i>	42°,0	0,080	0,060
				<i>t_e</i> = 119°,9 <i>d₀</i> = 0,900	99,8	0,112	0,060

	<i>t</i>	D	D ₀		<i>t</i>	D	D ₀
Isobutirrato di etile <i>t_e</i> = 110°,7 <i>d₀</i> = 0,890 Propionato di propile <i>t_e</i> = 122°,4 <i>d₀</i> = 0,902 Acetato di butile <i>t_e</i> = 124°,6 <i>d₀</i> = 0,901 Acetato di isobutile <i>t_e</i> = 116°,4 <i>d₀</i> = 0,892 Formiato di amile <i>t_e</i> = 123°,2 <i>d₀</i> = 0,902 Formiato di isoamile <i>t_e</i> = 123°,7 <i>d₀</i> = 0,894				VII. C ₈ H ₁₆ O ₂ M = 144,13 Valerian. di propile <i>t_e</i> = 155°,8 <i>d₀</i> = 0,889 Butirrato di isobutile <i>t_e</i> = 157°,0 <i>d₀</i> = 0,880 Isobutirr. di isobutile <i>t_e</i> = 148°,3 <i>d₀</i> = 0,873 Propionato di amile <i>t_e</i> = 160°,5 <i>d₀</i> = 0,887			
59°,1 0,092 0,062 99,8 0,115 0,062 53°,1 0,089 0,062 75,0 0,100 0,062 99,8 0,115 0,062 52°,0 0,082 0,058 99,8 0,106 0,057 50°,5 0,087 0,062 99,8 0,115 0,062 36°,6 0,070 0,055 75,0 0,086 0,053 98,8 0,099 0,054 49°,0 0,080 0,058 99,8 0,106 0,057				VIII. C ₉ H ₁₈ O ₂ M = 158,14 Valerian. di isobutile <i>t_e</i> = 169°,0 <i>d₀</i> = 0,886 Butirrato di amile <i>t_e</i> = 178°,5 <i>d₀</i> = 0,882 Isobutirrato di amile <i>t_e</i> = 168°,8 <i>d₀</i> = 0,876			
VI. C ₈ H ₁₆ O ₂ M = 130,11 Valerianato di etile <i>t_e</i> = 134°,2 <i>d₀</i> = 0,894 Butirrato di propile <i>t_e</i> = 142°,6 <i>d₀</i> = 0,893 Isobutirr. di propile <i>t_e</i> = 133°,8 <i>d₀</i> = 0,885 Isobutirr. di isopropile <i>t_e</i> = 133°,0 <i>d₀</i> = 0,840 Propion. di isobutile <i>t_e</i> = 136°,8 <i>d₀</i> = 0,890				IX. C ₈ H ₈ O M = 60,06 Alcool propilico <i>t_e</i> = 97°,1 <i>d₀</i> = 0,820 Alcool isopropilico <i>t_e</i> = 82°,3 <i>d₀</i> = 0,789 X. C ₃ H ₇ Br M = 122,97 Bromuro di propile <i>t_e</i> = 70°,9 <i>d₀</i> = 1,388 Bromuro di isoprop. <i>t_e</i> = 59°,9 <i>d₀</i> = 1,340			
50°,4 0,077 0,055 65,1 0,085 0,055 85,4 0,095 0,055 98,8 0,102 0,055 50°,2 0,080 0,057 76,0 0,091 0,056 99,8 0,104 0,056 56°,3 0,085 0,059 86,5 0,100 0,058 99,8 0,108 0,053 50°,0 0,082 0,059 99,8 0,110 0,059 66°,0 0,084 0,054 80,8 0,090 0,054 99,7 0,100 0,054				50°,8 0,056 0,040 99,8 0,073 0,039 84°,0 0,070 0,041 99,8 0,077 0,041 14°,8 0,111 0,101 54,5 0,143 0,099 82,3 0,164 0,097 14°,9 0,116 0,104 60,2 0,153 0,103 21°,0 0,101 0,087 62,5 0,127 0,084 19°,3 0,104 0,091 52,0 0,126 0,090			

	t	D	D_0		t	D	D_0
XI. C₄H₈J	M = 169,98			XV. C₄H₁₁N	M = 73,09		
<i>Joduro di propile</i>	31°,0	0,099	0,080	<i>Butilamina</i>	61°,3	0,124	0,083
$t_e = 102°,3$ $d_0 = 1,784$	74,1	0,129	0,080	$t_e = 77°,6$ $d_0 = 0,755$	63,0	0,126	0,083
	99,8	0,149	0,080				
<i>Joduro di isopropile</i>	50°,5	0,114	0,081	<i>Isobutilamina</i>	18°,5	0,098	0,086
$t_e = 89°,3$ $d_0 = 1,744$	73,0	0,130	0,081	$t_e = 68°,1$ $d_0 = 0,750$	61,5	0,128	0,085
	79,2	0,134	0,081	<i>Dietilamina</i>	10°,0	0,096	0,089
				$t_e = 56°,0$ $d_0 = 0,727$	51,2	0,124	0,088
XII. C₄H₁₀O	M = 74,08			XVI. C₈H₁₈	M = 120,10		
<i>Etere etilico</i>	10°,0	0,093	0,087	<i>Propilbenzolo</i>	52°,0	0,069	0,049
$t_e = 34°,8$ $d_0 = 0,736$	11,5	0,094	0,087	$t_e = 157°,1$ $d_0 = 0,880$	74,5	0,078	0,048
	20,0	0,099	0,086		99,0	0,090	0,049
	30,2	0,106	0,086	<i>Isopropilbenzolo</i>	60°,0	0,075	0,051
<i>Alcool butilico</i>	60°,4	0,119	0,080	$t_e = 152°,9$ $d_0 = 0,878$	81,2	0,083	0,049
$t_e = 116°,8$ $d_0 = 0,823$	99,8	0,142	0,076		98,8	0,093	0,050
<i>Alcool isobutilico</i>	60°,0	0,117	0,079	<i>Mesitilene</i>	60°,5	0,085	0,057
$t_e = 107°,9$ $d_0 = 0,817$	98,8	0,147	0,081	$t_e = 164°,9$ $d_0 = 0,864$	99,8	0,106	0,057
<i>Trimetilcarbinolo</i>	21°,2	0,102	0,088				
$t_e = 82°,7$ $d_0 = 0,808$	67,3	0,136	0,088	XVII. C₈H₁₀	M = 106,08		
XIII. C₁₀H₁₆O₂	M = 162,08			<i>Etilbenzolo</i>	50°,0	0,092	0,066
<i>Safrolo</i>	77°,0	0,070	0,043	$t_e = 134°,7$ $d_0 = 0,885$	75,0	0,105	0,065
$t_e = 231°,0$ $d_0 = 1,114$	99,8	0,077	0,041		99,8	0,120	0,064
<i>Isosafrolo</i>	63°,0	0,065	0,044	<i>Xilolo orto</i>	50°,0	0,086	0,062
$t_e = 247°,5$ $d_0 = 1,139$	99,8	0,080	0,044	$t_e = 142°,6$ $d_0 = 0,896$	75,0	0,099	0,061
					99,8	0,113	0,061
XIV. C₁₀H₁₂O₂	M = 164,10			<i>Xilolo meta</i>	50°,1	0,080	0,057
<i>Eugenolo</i>	86°,0	0,067	0,039	$t_e = 139°,1$ $d_0 = 0,885$	74,8	0,094	0,058
$t_e = 253°,5$ $d_0 = 1,078$	98,8	0,073	0,039		99,8	0,108	0,058
<i>Isoeugenolo</i>	85°,1	0,081	0,047	<i>Xilolo para</i>	20°,5	0,067	0,058
$t_e = 267°,5$ $d_0 = 1,126$	98,8	0,088	0,047	$t_e = 138°,5$ $d_0 = 0,886$	74,9	0,092	0,057
					99,8	0,106	0,057

	<i>t</i>	D	D ₀		<i>t</i>	D	D ₀
XVIII. C, H, Cl	M=126,52						
<i>Cloruro di benzile</i>	83°,6	0,105	0,061	<i>Clorotoluolo meta</i>	65°,0	0,082	0,053
<i>t_e</i> = 177°,5 <i>d₀</i> = 1,140	98,8	0,115	0,065	<i>t_e</i> = 155°,9 <i>d₀</i> = 1,092	98,0	0,098	0,053
<i>Clorotoluolo orto</i>	65°,0	0,090	0,060	<i>Clorotoluolo para</i>	59°,6	0,078	0,053
<i>t_e</i> = 158°,2 <i>d₀</i> = 1,100	80,1	0,098	0,059	<i>t_e</i> = 161°,4 <i>d₀</i> = 1,109	77,5	0,086	0,052
	98,0	0,108	0,060		99,8	0,097	0,052

Per poter ridurre i valori del coefficiente di diffusione *D* ad una temperatura comune qualunque, è necessario conoscere la legge secondo la quale *D* varia con la temperatura. Winkelmann e Naccari trovano sufficiente a rappresentare i loro risultati la relazione assegnata dalla antica teoria cinetica della diffusione, cioè:

$$(\alpha) \quad \frac{D_1}{D_2} = \frac{T_1^2}{T_2^2},$$

dove *D*₁ e *D*₂ sono i coefficienti di diffusione, relativi ad una determinata coppia di gas, rispettivamente alle temperature assolute *T*₁ e *T*₂. Io invece trovo migliore corrispondenza fra i valori osservati e i calcolati con la formola suggerita dal Sutherland ¹⁾. Questi, ammettendo che fra le molecole di due gas diversi mescolati agiscano, oltre le forze di gravità ordinarie, delle forze di attrazione di intensità inversamente proporzionale alla quarta potenza della distanza mutua, giunge a stabilire per la dipendenza di *D* da *T* la formola seguente:

$$(\beta) \quad \frac{D_2}{D_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} \frac{1 + c/T_1}{1 + c/T_2}$$

dove *c* è una costante caratteristica della coppia di gas che si considera. Sarebbe molto importante una determinazione precisa della costante *c* poichè questa dipende intimamente dalla struttura molecolare dei gas che si considerano, potendosi anzi

¹⁾ *Phil. Mag.* 5, 38, p. 1, 1894.

riguardare come proporzionale all'energia potenziale che possiede il sistema di due molecole diverse poste a contatto. Purtroppo la precisione che si può raggiungere in generale nelle misure di diffusione dei vapori, non consente di attribuire alle differenze dei valori che si ottengono per la costante c da composto a composto, una importanza molto grande. Alcuni esempi gioveranno a mostrare la difficoltà che si incontra nella determinazione di c : prendiamo il caso del formiato di etile per il quale, come vedremo in appresso, venne, in base ai risultati ottenuti, calcolato ¹⁾:

$$D_0 = 0,080 \qquad c = 232$$

e calcoliamo D_{100} ammettendo una volta $c = 235$ e una volta $c = 348$ ²⁾ otteniamo:

$$\text{per } c = 235 \quad D_{100} = 0,1458; \quad \text{per } c = 248 \quad D_{100} = 0,1464;$$

come si vede, le variazioni che si hanno scambiando le due costanti sono al di sotto degli errori di osservazione. D'altra parte se prendiamo, per esempio, il caso del Valerianato di propile e supponiamo di avere osservato: a 0° , $D_0 = 0,847$; e a 100° , in due diverse esperienze, una volta $D_{100} = 0,086$ e una volta $D_{100} = 0,085$, avremo: nel primo caso $c = 248$, e nel secondo $c = 199$.

Malgrado l'incertezza che sussiste nei valori che si possono attribuire a c , nel caso dei vapori e usando per la determinazione il metodo di Stefan, voglio far rimarcare un fatto abbastanza interessante che risulta evidente dall'insieme delle mie misure e da quelle del Winkelmann, e che dimostrerebbe come il valore della costante c , a parità di gas ambiente, dipenda esclusivamente dal peso molecolare M del vapore diffondente:

Se si prende la media di tutti i valori di c che si ottengono dai singoli valori del coefficiente di diffusione dei com-

¹⁾ D_0 è il valore di D per $t = 0$.

²⁾ Che sarebbero rispettivamente i valori di c trovati per i composti $C_2H_6O_2$ e $C_2H_4O_2$.

posti di uno stesso gruppo di isomeri ¹⁾, si ha che fra c ed M sussiste la relazione:

$$(\gamma) \quad c = 233 + 0,17 (M - 60).$$

Riporto qui una tabella, nella prima linea della quale sono riferiti i valori dei pesi molecolari, nella seconda i valori di c calcolati con la (γ) , nella terza i valori calcolati dal Sutherland sulle osservazioni del Winkelmann:

$M^2) =$	60	74	88	102	106	116	123	130	144	158	164
$c =$	233	235	238	240	241	242	244	245	247	250	251
	233	235	237	241		243		245	248	247	

Dalle sue ricerche il Meyer aveva concluso che, alla temperatura di ebollizione, ossia in stati pressochè corrispondenti, il coefficiente di attrito interno dei vapori degli esteri corrispondenti alla formola $C_n H_{2n} O_2$ è eguale e che quindi le quantità di vapore che nell'unità di tempo passano per una sezione di un tubo capillare sono le stesse, mentre naturalmente il numero delle molecole è diverso anche per i composti corrispondenti ad uno stesso valore di n , e quindi isomeri, perchè le temperature di ebollizione e quindi le densità di vapore corrispondenti sono diverse. Ma la conclusione del Meyer è contraddetta dai risultati del Winkelmann il quale trova dei valori diversi per il coefficiente D degli esteri suddetti: ora se η fosse costante per un gruppo di composti isomeri, dovrebbe esserlo anche L e quindi anche D .

Se con la formola di Sutherland (β) e con i valori della costante c dedotti dalla (γ) noi calcoliamo il valore di D in corrispondenza alla temperatura di ebollizione dei vari nostri composti, partendo dai singoli valori ottenuti alle varie tem-

¹⁾ E si fa quindi astrazione delle possibili variazioni della costante c da isomero ad isomero.

²⁾ Fa eccezione il gruppo $C_4 H_{10} O$ al quale, secondo Sutherland, dovrebbe corrispondere $c = 219$ e secondo me $c = 235$; le differenze che si hanno, usando le due costanti, per temperature non troppo elevate, rimangono al di sotto degli errori d'osservazione.

perature e prendendo poi la media dei diversi valori calcolati otteniamo:

Valori di D al punto di ebollizione.

	Acido	Metile	Etile	Propile	Isobutile	Amile	
Formico		0,162	0,112	0,118	0,128	0,108	{ Saprolo 0,131
Acetico	0,212	0,120	0,117	0,124	0,120		{ Isosaprolo 0,145
Propionico	0,174	0,119	0,126	0,123	0,114	0,107	
Butirrico	0,153	0,116	0,118	0,121	0,111	0,104	{ Eugenolo 0,135
Isobutirrico	0,157	0,112	0,118	0,120	0,114	0,102	{ Isoeugenolo 0,172
Valerianico	0,135	0,111	0,114	0,111	0,108		
Isovalerianico	0,140						

{ Acido capronico 0,134	{ Alcool propilico 0,178	{ Bromuro di propile 0,134
{ Acido isocapronico 0,133	{ Alcool isopropilico 0,171	{ Brom. di isopropile 0,133

{ Ioduro di propile 0,148	{ Butilamina 0,134	{ Propilbenzolo 0,118
{ Ioduro di isopropile 0,140	{ Isobutilamina 0,132	{ Isopropilbenzolo 0,117
	{ Dietilamina 0,127	{ Mesitilene 0,140

{ Etere etilico 0,110	{ Cloruro di benzile 0,163	{ Etilbenzolo 0,135
{ Alcool butilico 0,151	{ Clorotoluolo orto 0,143	{ Xilolo orto 0,131
{ Alcool isobutilico 0,150	{ Clorotoluolo meta 0,125	{ Xilolo meta 0,124
{ Trimetilcarbinolo 0,146	{ Clorotoluolo para 0,125	{ Xilolo para 0,123

Da questi dati non appare alcuna regolarità; solo fatto degno di nota è il valore di D molto più grande per gli acidi che non per gli esteri ad essi isomeri ¹⁾.

Se servendoci della stessa formola e delle stesse costanti calcoliamo il valore di D in corrispondenza ad una temperatura comune, per esempio a 0°, otteniamo i numeri riportati nella colonna D₀ delle tabelle precedenti. Prendendo le medie dei valori di D₀ corrispondenti ad uno stesso composto, abbiamo:

¹⁾ Che sono contenuti nelle diagonali montanti da sinistra a destra.

Valori di D_0

	Acido	Metile	Etile	Propile	Isobutile	Amile	
Formico		0,130	0,079	0,072	0,070	0,054	{ Acetato di butile 0,058
Acetico	0,109	0,084	0,073	0,068	0,062		{ Acetato di isobutile 0,062
Propionico	0,082	0,073	0,070	0,062	0,054	0,045	
Butirrico	0,065	0,063	0,060	0,056	0,047	0,040	{ Formiato di amile 0,054
Valerianico	0,051	0,057	0,055	0,047	0,043		{ Formiato di isoamile 0,058

	Acido	Metile	Etile	Propile	Isobutile	Amile	
Butirrico	0,065	0,063	0,060	0,056	0,047	0,040	{ Isobutirrato di propile 0,058
Isobutirrico	0,067	0,064	0,062	0,058	0,049	0,041	{ Isobutirrato di isopropile 0,059

{ Acido valerianico 0,051	{ Acido capronico 0,050	{ Alcool propilico 0,099
{ Acido isovalerianico 0,055	{ Acido isocapronico 0,052	{ Alcool isopropilico 0,104

{ Bromuro di propile 0,086	{ Ioduro di propile 0,080	{ Saffrolo 0,042
{ Bromuro di isopropile 0,091	{ Ioduro di isopropile 0,081	{ Isosaffrolo 0,044

{ Eugenolo 0,039	{ Dietilamina 0,089	{ Mesitilene 0,057
{ Isoeugenolo 0,047	{ Butilamina 0,083	{ Propilbenzolo 0,049
	{ Isobutilamina 0,086	{ Isopropilbenzolo 0,050

{ Etere 0,087	{ Cloruro di benzile 0,063	{ Etilbenzolo 0,065
{ Alcool butilico 0,078	{ Clorotoluolo orto 0,060	{ Xilolo orto 0,061
{ Alcool isobutilico 0,080	{ Clorotoluolo meta 0,053	{ Xilolo meta 0,058
{ Trimetilcarbinolo 0,088	{ Clorotoluolo para 0,052	{ Xilolo para 0,058

Senza confrontare fra di loro i valori di D_0 così ottenuti e che già mostrano parecchie regolarità, per dare un significato più palese a queste regolarità, calcoliamo con essi i valori di L ¹⁾ mediante la (I) e da questi quelli di O mediante la (IV) e quelli di σ mediante la (III) dando ad N il valore $2,75 \cdot 10^{19}$.

¹⁾ Naturalmente il parlare di L alla temperatura di 0° per questi corpi che a 0° sono liquidi ha senso solo in quanto noi vogliamo limitarci a paragonare; siccome L varia in ragione inversa alla pressione noi possiamo paragonare i suoi valori perchè basterà moltiplicarli per un comune fattore costante per riferirli così ad una pressione sufficientemente bassa per corrispondere ad uno stato di vapore possibile a 0° .

Otteniamo così i seguenti numeri:

Composto	L. 10°	Q	σ. 18°	Composto	L. 10°	Q	σ. 10°
				Acido propionico	1,99	88900	6,42
{ Acido acetico	2,92	60500	5,30	Acetato di metile	2,06	85900	6,30
{ Formiato di metile	3,87	45600	4,60	Formiato di etile	1,89	93700	6,59

Composto	L. 10°	Q	σ. 10°
{ Acido butirrico	1,47	120000	7,45
{ Acido isobutirrico	1,54	114800	7,29
{ Propionato di metile	1,73	101800	6,86
{ Acetato di etile	1,73	101800	6,86
{ Formiato di propile	1,72	102900	6,91
{ Acido valerianico	1,09	162200	8,67
{ Acido isovalerianico	1,21	146300	8,23
{ Butirrato di metile	1,46	121000	7,49
{ Isobutirrato di metile	1,49	118800	7,41
{ Propionato di etile	1,68	104800	6,96
{ Acetato di propile	1,66	106700	7,03
{ Formiato di isobutile	1,72	103000	6,90
{ Acido capronico	1,08	164000	8,71
{ Acido isocapronico	1,14	155000	8,47
{ Valerianato di metile	1,29	139000	8,02
{ Butirrato di etile	1,38	128000	7,70
{ Isobutirrato di etile	1,44	122000	7,53
{ Propionato di propile	1,44	122000	7,53
{ Acetato di butile	1,32	134000	7,88
{ Acetato di isobutile	1,44	122000	7,53
{ Formiato di amile	1,19	148000	8,28
{ Formiato di isoamile	1,32	134000	7,88
{ Valerianato di etile	1,24	142000	8,11
{ Butirrato di propile	1,27	139000	8,02
{ Isobutirrato di propile	1,33	132000	7,82
{ Isobutirrato di isopropile	1,36	129500	7,75
{ Propionato di isobutile	1,21	146200	8,23

Composto	L. 10 ⁶	Q	$\sigma \cdot 10^6$
{ Butirrato di isobutile	1,01	174000	8,98
{ Isobutirrato di isobutile	1,07	165000	8,74
{ Valerianato di propile	1,01	174000	8,98
{ Propionato di amile	0,97	182000	9,18
{ Valerianato di isobutile	0,91	194000	9,49
{ Butirrato di amile	0,83	213000	9,94
{ Isobutirrato di amile	0,85	206000	9,77
{ Eugenolo	0,74	240300	10,55
{ Isoeugenolo	0,93	189400	9,36
{ Saffrolo	0,76	233000	10,38
{ Isosaffrolo	0,81	219400	10,08
{ Etere etilico	2,16	81800	6,16
{ Alcool butilico	1,82	97100	6,71
{ Alcool isobutilico	1,92	92100	6,53
{ Trimetilcarbinolo	2,19	80600	6,11
{ Alcool propilico	2,52	70200	5,70
{ Alcool isopropilico	2,71	65100	5,49
{ Bromuro di propile	2,32	76100	5,94
{ Bromuro di isopropile	2,53	69700	5,68
{ Ioduro di propile	2,17	81300	6,13
{ Ioduro di isopropile	2,22	79800	6,08
{ Butilamina	2,02	87600	6,37
{ Isobutilamina	2,13	83000	6,20
{ Dietilamina	2,22	79600	6,06
{ Propilbenzolo	1,04	170000	8,88
{ Isopropilbenzolo	1,08	163700	8,69
{ Mesitilene	1,28	138100	8,00
{ Cloruro di benzile	1,49	118600	7,41
{ Clorotoluolo orto	1,40	126350	7,65
{ Clorotoluolo meta	1,19	148500	8,29
{ Clorotoluolo para	1,14	155000	8,47

Composto	L. 10 ⁶	Q ¹⁾	$\sigma \cdot 10^6$
Etilbenzolo	1,51	117100	7,87
Xilolo orto	1,39	127200	7,68
Xilolo meta	1,32	133900	7,88
Xilolo para	1,32	133900	7,88

Conclusioni.

Dall'esame di questa tabella risulta subito il fatto, del resto presupponibile a priori, che al crescere del numero degli atomi nella molecola nei composti omologhi, il cammino medio delle singole molecole diminuisce, mentre il diametro della sfera d'azione cresce.

Ma quello che più importa rilevare è:

1). Che anche nei composti isomeri a densità di vapore normale, e quindi eguale, le molecole del vapore non sono uguali, ma diversificano nel diametro della loro sfera d'azione.

2). Che tutti gli iso-composti hanno un diametro della sfera d'azione più piccolo che non i composti normali; questo

¹⁾ O. E. Meyer (loc. cit.) calcola la quantità Q per il Cl, H, O, HCl, CO₂, CO ecc. dai valori di L che si ricavano dalle misure di viscosità; osservando che dai valori di Q così calcolati risulta molto prossimamente: $Q_{HCl} = \frac{1}{2} (Q_H + Q_{Cl_2})$; $Q_{CO_2} - Q_{CO} = \frac{1}{2} Q_O$, ecc. ecc. ritiene che almeno una *conoscenza approssimata* della quantità Q, corrispondente ad un gas o vapore qualunque, possa aversi facendo la somma delle quantità Q corrispondenti ai singoli elementi costituenti la sua molecola. Ora il Meyer ricava i seguenti valori medi: $Q_H = 5082$, $Q_O = 8877$, $Q_C = 9796$; calcolando con questi dati i valori di Q per i nostri composti della serie $C_n H_{2n} O$, ho:

	$C_2 H_2 O_2$	$C_4 H_4 O_2$	$C_6 H_6 O_2$	$C_8 H_8 O_2$	$C_{10} H_{10} O_2$	$C_{12} H_{12} O_2$	$C_{14} H_{14} O_2$
Q calc.	77600	97600	117600	137500	157500	177400	197400
Q osser.	89000	102000	110800	131000	157600	174000	206000

dove i Q oss. rappresentano i valori che si ottengono facendo le medie dei risultati da me ottenuti, escludendo gli acidi perchè certamente più o meno associati.

può essere messo in relazione col fatto che negli iso-derivati i centri degli atomi di carbonio (ammettendo l'ipotesi di Van t'Hoff per la quale le valenze del C sono disposte simmetricamente nello spazio) possono venirsi a trovare nello spazio più vicini che non nei composti normali.

3). Che questo stesso ragionamento può farsi per i gruppi: $C_4H_{10}O$, C_9H_{12} , $C_4H_{11}N$, C_7H_7Cl , C_8H_{10} per i quali come risulterebbe dalla rappresentazione spaziale, è permesso di intravedere la possibilità di un maggiore avvicinamento degli atomi di carbonio secondo quest'ordine:

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Alcool butilico} \\ \text{Alcool isobutilico} \\ \text{Etere} \\ \text{Trimetilcarbinolo} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Propilbenzolo} \\ \text{Isopropilbenzolo} \\ \text{Mesitilene} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Butilamina} \\ \text{Isobutilamina} \\ \text{Dietilamina} \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cloruro di benzile} \\ \text{Clorotoluolo orto} \\ \text{Clorotoluolo meta} \\ \text{Clorotoluolo para} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Etilbenzolo} \\ \text{Xilolo orto} \\ \text{Xilolo meta} \\ \text{Xilolo para} \end{array} \right.$	

che è precisamente quello che corrisponde al diminuire di σ .

4). Che nella serie $C_n H_{2n} O_2$, fatta astrazione degli acidi, si vede che il diametro σ della sfera d'azione è, per ciascun gruppo di isomeri, minimo per quei termini in cui il legame: $\Rightarrow C - O - - C \Leftarrow$ è posto in posizione tale che i due complessi atomici attaccati all'atomo di O sono più simili. Gli acidi della serie $C_n H_{2n} O_2$ vanno considerati a parte perchè, essendo le loro molecole allo stato liquido più o meno associate, può darsi che anche allo stato di vapore posseggano delle associazioni che si capisce debbano influire anche su L e su σ .

L'aumento nella molecola di un gruppo CH_2 non porta sempre lo stesso aumento nel valore di σ , ma questo aumento dipende dalla struttura molecolare di partenza. Così, mentre negli acidi della serie $C_n H_{2n} O_2$ l'aumento di un gruppo CH_2 nella molecola porta in σ un aumento di in media $1,12 \cdot 10^{-3}$ (eccettuato l'acido capronico), il passaggio dal gruppo C_3H_7O al gruppo C_4H_9O porta un aumento di 0,91, quello da C_8H_{10}

a C_8H_{12} un aumento di 0,82; negli esteri poi della serie $C_nH_{2n}O_2$ il passaggio da un termine al successivo porta un aumento medio di solo 0,56.

Noterò infine che nei tre gruppi C_3H_8O , C_3H_7Br , C_3H_7J gli aumenti che subisce σ per il passaggio da un gruppo al successivo stanno fra di loro precisamente come gli aumenti nel peso molecolare.

Osservazioni e confronti. Come è noto alla costante b dell'equazione di stato di Van der Waals si suole attribuire il valore $b = 4N \frac{\pi}{6} \sigma^3$ od uno differente da questo solo per un fattore costante; è chiaro allora che per quei corpi per i quali b è più grande deve essere maggiore anche σ . Di qui un modo per confrontare i risultati da me ottenuti con quelli che si deducono dai valori di b . Nella tabella che segue sono raccolti i valori di b e quelli di σ (quali risultano dalle mie misure) per alcuni composti ¹⁾:

{	Acido acetico	$b = 0,0047$ (Young)	$\sigma \cdot 10^8 = 5,30$
	Formiato di metile	0,0089	4,60
{	Butirrato di etile	$b = 0,0086$ (Nadejdine)	$\sigma \cdot 10^8 = 7,70$
	Isobutirrato di etile	0,0084	7,53
{	Acetato di etile	$b = 0,0060$ (Nadejdine)	$\sigma \cdot 10^8 = 6,86$
	Propionato di metile	0,0060	6,86
{	Etilbenzolo	$b = 0,0074$ (Altschul)	$\sigma \cdot 10^8 = 7,37$
	Xilolo orto	0,0078	7,68
	Xilolo meta	0,0079	7,88
	Xilolo para	0,0081	7,88
{	Propilbenzolo	$b = 0,0091$ (Altschul)	$\sigma \cdot 10^8 = 8,88$
	Isopropilbenzolo	0,0090	8,69
	Mesitilene	0,0088	8,00

¹⁾ Mi sono dovuto limitare a quelli per i quali esistono determinazioni di b di uno stesso autore per tutti i termini di uno stesso gruppo riportati.

{	<i>Alcool propilico</i>	$b = 0,0046$	(Nadejdine)	$\sigma \cdot 10^8 = 5,70$
{	<i>Alcool isopropilico</i>	$0,0044$	»	$5,49$
{	<i>Propionato di etile</i>	$b = 0,00721$	(Nadejdine)	$\sigma \cdot 10^8 = 6,96$
{	<i>Acetato di propile</i>	$0,00723$	»	$7,03$
{	<i>Formiato di isobutile</i>	$0,00659$	»	$6,90$

Da questi esempi risulterebbe una concordanza perfetta fra i due modi di classificare i vari composti appartenenti ad uno stesso gruppo di isomeri a seconda del diametro della sfera d'azione. I seguenti esempi invece mostrerebbero una contraddizione:

{	<i>Acetato di metile</i>	$b = 0,0050$	(Young)	$\sigma \cdot 10^8 = 6,30$
{	<i>Formiato di etile</i>	$0,0049$	»	$6,59$
{	<i>Formiato di amile</i>	$b = 0,0077$	(Nadejdine)	$\sigma \cdot 10^8 = 8,28$
{	<i>Acetato di isobutile</i>	$0,0082$	»	$7,53$
{	<i>Valerianato di metile</i>	$0,0082$	»	$8,02$

Come è noto secondo la legge di Mossotti-Clausius la frazione v di un volume gassoso, realmente occupata dalle molecole, è legata alla costante dielettrica K del gas dalla relazione $v = \frac{K-1}{K+2}$ ossia, con buona approssimazione $v = \frac{K-1}{3}$; oppure, chiamando con n l'indice di rifrazione (per $\lambda = \infty$), $v = \frac{n^2-1}{3}$. Le misure di K e di n per i vapori non sono molto numerose e quelle concernenti i corpi che ci interessano si riducono alle seguenti:

{	<i>Formiato di etile</i>	$n_D = 1,001199$	$K = 1,0083$	$(\sigma \cdot 10^8 = 6,59)^1)$
{	<i>Acetato di metile</i>	$n_D = 1,001189$	$K = 1,0073$	$(\sigma \cdot 10^8 = 6,30)$
{	<i>Acetato di etile</i>	$n_D = 1,00158$	$(\sigma \cdot 10^8 = 6,86)$	
{	<i>Propionato di metile</i>	$n_D = 1,00147$	$(\sigma \cdot 10^8 = 6,86)$	

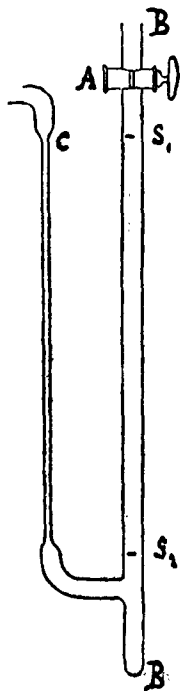
¹⁾ I valori di σ in parentesi sono quelli dedotti dalle mie misure.

dalle quali si vede che nel primo caso si ha una corrispondenza perfetta fra i due modi di confrontare le dimensioni molecolari, mentre non si ha nel secondo.

III. Misure di attrito interno.

Per controllare i risultati ottenuti con le misure di diffusione ho proceduto alla determinazione del coefficiente di attrito interno di alcuni di questi vapori.

Metodo. Il metodo usato è quello del tubo capillare nella forma semplice datagli dal Pedersen: trattandosi di un apparecchio già descritto e dal Pedersen e dal Rappenecker, mi limito a riportarne una figura e a riferire le dimensioni di quello usato da me. Lunghezza totale $AB = 50$ cm.; lunghezza del capillare $CD = 35,5$ cm.; diametro del tubo $BB' = 0,3$ cm.; diametro medio del capillare $= 0,033$ cm.; distanza fra i due segni $S_1 S_2 = 36$ cm.; distanza fra le due branche del tubo ad $U = 1,5$ cm. Poichè nel mio caso si trattava di misure di paragone, non mi sono curato di accertare la forma e la costanza della sezione del tubo capillare; l'esperienza si conduceva semplicemente così: si introduceva nel tubo largo AB una certa quantità (circa 1 cm.³) della sostanza il cui vapore si voleva studiare, e la si faceva scendere fino in B ; si disponeva quindi l'apparecchio verticalmente nel riscaldatore (costituito da un doppio tubo di vetro contenente internamente il viscosimetro con un termometro, e nell'intercapedine dell'acqua), e si effettuava il riscaldamento. La difficoltà più grande in queste misure è di mantenere la temperatura costante per tutta la lunghezza dell'apparecchio e per tutta la durata dell'esperienza; causa la mancanza di mezzi appropriati, mi sono dovuto contentare di compiere le misure ad un'unica temperatura, quella di circa $99,8$ ottenibile nel-



l'apparecchio a mia disposizione con l'acqua bollente, e quindi la ricerca dovette forzatamente limitarsi a quei composti che hanno un punto di ebollizione inferiore ai 100°. Iniziatò il riscaldamento, si apriva il rubinetto A e poi, quando circa $\frac{2}{3}$ della sostanza era passata allo stato di vapore, lo si chiudeva di modo che il vapore, che continuava a svolgersi, fosse obbligato a passare per il capillare; in tal modo tutta l'aria contenuta primitivamente nell'apparecchio si poteva ritenere scacciata. Si disponeva quindi sopra il rubinetto A una certa quantità di mercurio, diligentemente pesata, si apriva il rubinetto, il mercurio discendeva e si misurava con un contasecondi il tempo impiegato a percorrere la porzione di tubo compresa fra i due segni S, S₂. Prima e dopo ogni esperienza con un vapore, si ripeteva la misura con l'aria atmosferica asciutta ¹⁾).

Chiamando η il coefficiente di attrito interno del vapore, d la densità del mercurio a 0°, g l'accelerazione della gravità, r il raggio del capillare in cm.; l la lunghezza in cm. del capillare stesso, P la pressione del vapore nel tubo, p la pressione esterna, t la durata dell'efflusso in secondi, v il volume in cm.³ del vapore effluito nel tempo t , abbiamo:

$$\eta = \frac{\pi g d r^4 P^2 - p^2}{16 l v} t .$$

Se noi chiamiamo p' l'altezza in cm. della colonna di mercurio che funge da stantuffo pesante ²⁾), la formola precedente può scriversi così:

$$\eta = A m p' t$$

¹⁾ Naturalmente, dopo ogni misura con un determinato vapore, si procedeva alla pulitura dell'apparecchio lavandolo con acido nitrico, con alcool, con acqua distillata e infine asciugandolo con una corrente di aria calda e secca. La pulitura del mercurio necessario per esercitare, dal lato del tubo più largo, la sovrappressione motrice del vapore avveniva nel solito modo; lo si riscaldava però sempre, prima di usarlo, per un certo tempo a 150°, onde averlo ben secco.

²⁾ Fu sempre la stessa in tutte le esperienze ed eguale a cm. 5,24, in media, lungo tutto il percorso S, S₂.

avendo posto:

$$A = \frac{\pi g d r^4}{16 l v} \quad m = \frac{p}{p + p'} + 1 .$$

Allora, se con le lettere senza indice designamo le quantità corrispondenti ad una misura effettuata sull'aria atmosferica, e con le lettere con l'indice le stesse quantità relative a una misura sul vapore, abbiamo ¹⁾:

$$(II) \quad \frac{\eta_i}{\eta} = \frac{m_i t_i}{m t} .$$

Per η_i , coefficiente di attrito interno dell'aria atmosferica, alla temperatura di 99°,8, venne assunto il valore: $\eta = 0,0002205$. I risultati ottenuti sono i seguenti:

Composto	t	$\eta_{99,8}$	$10^6 D_{99,8}$	Composto	t	$\eta_{99,8}$	$10^6 D_{99,8}$
{ Bromuro di propile	99°,8	121	0,157	{ Etere etilico	99°,8	99	0,158
{ Bromuro di isopropile	99,8	124	0,166	{ Trimetilcarbinolo	99,8	103	0,160
{ Alcool propilico	99°,9	94	0,180	{ Butilamina	99°,8	83	0,151
{ Alcool isopropilico	99,8	111	0,190	{ Isobutilamina	99,8	89	0,157
				{ Dietilamina	99,9	93	0,162

Composto	t	$\eta_{99,8}$	$10^6 D_{99,8}$
{ Acetato di metile	99°,8	99	0,153
{ Formiato di etile	99,8	93	0,144
{ Propionato di etile	99°,9	89	0,128
{ Formiato di isobutile	99,8	94	0,129
{ Propionato di metile	99°,8	95	0,133
{ Acetato di etile	99,8	97	0,136
{ Formiato di propile	99,9	93	0,129

¹⁾ m può cambiare da una misura all'altra per il cambiamento della pressione esterna.

Per confronto ho calcolato, nel modo già ricordato, il valore del coefficiente di diffusione relativo alla temperatura di $99^{\circ},8$ per questi vapori; i valori così calcolati sono quelli indicati con $D_{99,8}$ e inseriti nella tabella precedente. Dai valori di $\eta_{99,8}$ mediante la (II) e da quelli di $D_{99,8}$ mediante la (I_a) ho calcolato L, tenendo conto che la velocità molecolare Ω varia con la temperatura secondo la legge ¹⁾

$$\Omega_t = \Omega_0 (1 + \alpha t),$$

e che il valore di L relativo all'aria, varia con la temperatura secondo la legge ²⁾:

$$L = L_0 \frac{1 + \frac{119}{273}}{1 + \frac{119}{T}}.$$

I valori di L ottenuti per queste due vie sono raccolti qui appresso:

Valori di L 10⁶ relativi alla temperatura di 99°8.

	L 10 ⁶ dedotto da η	L 10 ⁶ dedotto da D
{ Bromuro di propile	4,93	4,47
{ Bromuro di isopropile	5,06	4,91
{ Butilamina	3,41	3,78
{ Isobutilamina	3,65	4,03
{ Dietilamina	3,82	4,25
{ Alcool propilico	4,26	4,84
{ Alcool isopropilico	5,03	5,31
{ Propionato di metile	3,55	3,23
{ Acetato di etile	3,63	3,34
{ Formiato di propile	3,48	3,08

¹⁾ α = coefficiente di dilatazione dei gas.

²⁾ Sutherland loc. cit.

	L 10° dedotti da η	L 10° dedotti da D
{ Etere etilico	4,04	4,11
{ Trimetilcarbinolo	4,20	4,20
{ Acetato di metile	4,04	3,89
{ Formiato di etile	3,79	3,54
{ Propionato di etile	3,09	3,14
{ Formiato di isobutile	3,27	3,19

Potremo quindi concludere che, se pure i valori di L sono diversi da colonna a colonna, cosa ben spiegabile in confronti di questo genere, rimane però sempre il fatto che i valori hannò lo stesso andamento da termine a termine di uno stesso gruppo e resta così fornita una prova dell'attendibilità dei risultati ottenuti con le esperienze di diffusione.

Appendice. — Se si determina la velocità con la quale si raffredda un termometro il cui bulbo è immerso in un involucro contenente i vapori di diverse sostanze a pressione molto ridotta, si può, senz'altra misura, almeno ordinarli a seconda della loro conducibilità termica maggiore o minore. Se θ_0 è la temperatura del termometro al tempo $t = 0$, e $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$ sono le temperature corrispondenti ai tempi t_1, t_2, \dots, t_n , la velocità media v di raffreddamento è data da:

$$v \log e = \frac{n \log (\theta_0 - \theta) - \sum_1^n \log (\theta_r - \theta)}{\sum_1^n t_r}$$

dove θ è la temperatura costante alla quale viene mantenuto l'involucro esterno durante il raffreddamento.

A completare le ricerche su riferite ho effettuato delle misure di questo genere su alcuni composti precedentemente studiati.

L'apparecchio da me usato (in vetro molto sottile) era munito di un termometro a bulbo cilindrico ed aveva le seguenti dimensioni:

Lunghezza del bulbo termometrico	cm.	3,62
Diametro	»	»
Lunghezza dell'involucro esterno	cm.	14,00
Diametro	»	»

I risultati ottenuti con tale apparecchio e che qui sotto riporto, si riferiscono ad una temperatura media di 80° e alla pressione di circa 1 cm. di mercurio; i numeri rappresentano $v \log e$:

{ Alcool propilico	0,0036	{ Etilbenzolo	0,0042
{ » iso »	0,0042	{ Xilolo o	0,0041
{ Bromuro di propile	0,0039	{ » m	0,0040
{ » iso »	0,0041	{ » p	0,0040
{ Etere etilico	0,0039	{ Cloruro di benzile	0,0041
{ Alcool butilico	0,0036	{ Clorotoluolo o	0,0038
{ » iso »	0,0038	{ » m	0,0034
{ Trimetilcarbinolo	0,0040	{ » p	0,0033
{ Butirrato di etile	0,0033	{ Butilamina	0,0037
{ Iso » » »	0,0036	{ Isobutilamina	0,0037
		{ Dietilamina	0,0038

Da questi numeri si deduce che l'ordine di conducibilità termica crescente in ogni gruppo di isomeri, coincide con quello di L crescente (quale si ha dalle misure di diffusione); questo fatto, ammessa la relazione fra conducibilità termica e cammino medio molecolare fissata dalla teoria cinetica dei gas, riesce di conferma interessante ai risultati precedentemente esposti.