

ALLA RAGIONE DINAMICA DELLA SOLUZIONE

NUOVI FATTI E CONSIDERAZIONI

DEL PROFESSORE BARTOLOMEO BIZIO

SOCIO ATTUALE

Ricevuta il 2 Maggio 1852.

§. I.

Si accenna a' primi fatti, che condussero al nuovo modo di vedere la soluzione, e si ricorda il rilevantissimo del Person, concernente il così detto da lui calorico di diluizione.

Messomi nell'anno 1842 con pesato riflesso a considerare il fatto volgare, e perciò notissimo della calce che, quando sciolta nell'acqua se indi si esponga al libero contatto dell'aria, passa a condizione di carbonato, con questo di aggregarsi in pellicole o croste alla superficie del liquido, presi partito di farmi a indagare sperimentalmente, se tutta, o solo in parte, quivi si adunasse a qualità di sale. Dato adunque di piglio all'esperienza, e variatone in più guise il modo, sempre conforme all'intendimento di vedere, se realmente le molecole muovessero per sè dal basso in su, rinvenni in fatto che la calce usciva tutta dall'acqua a quella volta, rendendosi a forma di sale alla superficie, e ne diedi in luce i risultamenti in opuscolo pubblicato l'anno 1845 (1). Da questo io era condotto a vedere un corpo sciolto, in opera della propria forza ripulsiva, riuscire in grembo al liquido, effettivamente in condizione mo-

(1) Yegg. l'Opuscolo pubblicato coi torchi Cecchini Naratovich, Venezia 1845, intitolato: *Sopra l'azione della calce entro l'acqua condotta a raversare in che consiste la soluzione.*

lecolare e quindi elastica, e in tal forma spargersi dentro al solvente a guisa di un vapore in uno spazio definito. Di qua io escludeva tra il liquido e il corpo da sciogliersi l'affinità, ammessa come indispensabile perchè si sciolga, avvegnachè non si tenga a legge veruna di chimica proporzione, nè a regola di effetti, che fedelmente si accompagnano a' vincoli di combinazione: talchè, ove il discorso non si torca stranamente ad arguire dalla diversità degli effetti conformità di causa, la soluzione de' corpi non poteva giammai scriversi a chimica operazione, come in fatto da essa punto non procede.

Posata questa idea dinamica della soluzione, mi faceva ad avvalorarla colle gravi considerazioni del Gay-Lussac. Questo distinto chimico in un suo lavoro intitolato: *Considerazioni sopra le forze chimiche e quindi sopra la coesione* (1), condotto dal filo de' suoi argomenti riuscì col discorso alla solubilità dei corpi, e quindi alla soluzione. Trovò egli che la soluzione di un corpo avviene senza verun rispetto allo stato in che il corpo si trova, cioè se solido o liquido, onde la coesione non influisce menomamente sopra il cangiamento, che i corpi quivi incontrano. Trovò in contrario che la solubilità è strettamente legata colla temperie; talchè la soluzione di un sale saturato ad una data temperie, quando si raffreddi per un certo numero di gradi, abbandona una proporzionata quantità del sale sciolto; onde concludeva avvenire *della soluzione de' corpi quel medesimo che della elasticità de' vapori, la quale varia colla temperie*. Si faceva quindi a comparare *la soluzione colla vaporizzazione*, dichiarando « che non si potrebbe non ammettere, così egli, « che nella soluzione, come nella vaporizzazione, il prodotto « sia essenzialmente limitato a ciascun grado di temperie pel « numero delle molecole, che possono esistere in una porzione « data di solvente. Esse si separano per la cagione medesima, « onde le molecole elastiche precipitano, cioè per un abbassamento di temperie ». Crede che la compressione, come

(1) Vegg. *Annales de Chimie et de Physique*; Tom. LXX, anno 1830.

obbliga a precipitare le molecole elastiche de' vapori, così faccia delle molecole saline sciolte. Ricorda, che come le molecole de' vapori precipitano per la riduzione dello spazio, così del pari le molecole sciolte de' sali quando si menoma il volume del solvente; del che, per così dire, la cotidiana esperienza ci chiarisce, anche quando facessimo, dopo la svaporazione di parte del solvente, di ricondurre la temperie della soluzione a quel preciso termine a che fu operata la saturazione. Finalmente richiama l'attenzione alla conformità del fenomeno con che si opera la *soluzione* e la *vaporizzazione*, cioè del freddo che si accompagna ad entrambe queste tramutazioni de' corpi di uno in altro stato. Vero è ch'egli, lontano dal riconoscere in questa operazione fisica la parte efficiente che tiene la forza ripulsiva molecolare, si die' a scriverne l'effetto alla chimica affinità; conciossiachè gli bisognasse una forza perchè molecole solide o liquide si spargessero per entro un solvente; sicchè nella ignoranza della naturale, operante, ammise la fittizia e disacconcia a dichiarazione degli effetti.

Quando il celebre Gay-Lussac fermava tutti questi punti di analogia esattissima tra la soluzione e la vaporizzazione, l'esperienza non ci aveva per anche fornito l'ultimo anello, che valesse a legare queste due operazioni fisiche così strettamente fra sè che niente restasse a desiderare; ch'era il vedere a mano de' fatti, se, come un vapore che satura uno spazio dato, quando si conduce a spargersi in uno spazio più grande, per la rarefazione che siegue, produce freddo, così del pari i sali sciolti, messi a diffondersi in una copia maggiore di solvente, a similitudine de' vapori, rendessero anch' essi un abbassamento di temperie. Il primo cenno che apriva la via alla verificazione di questo fatto rilevante, senza però il menomo intendimento, che fosse per valere al più fedele riscontro della soluzione colla vaporizzazione, io il rinveniva nel *Rapport annuel* dell'anno 1846, in che il Berzelius ci divide brevemente alcuni risultamenti sperimentali del Person intorno alla soluzione del cloruro sodico, ne' quali l'autore si preffisse

di determinare la quantità del calorico assorbito nello sciogliersi di questo sale. Quivi è detto: « Il Person attirò l'attenzione « sopra la seguente particolarità del sal marino: Quando si « scioglie un grammo di questo sale in 50 grammi di acqua, « esso assorbe 22 unità di calorico, mentre quattro grammi di « questo medesimo sale fatto sciogliere nella stessa quantità « di acqua, non assorbe che 10 unità di calorico. Che se poi « si scioglie un grammo di sal marino in una soluzione, la « quale contenga $\frac{1}{6}$ di sale, essa non ne assorbe che 3 unità. « Ne siegue da ciò che, quando si aggiunga dell'acqua ad una « soluzione di sal marino, la temperie si dee abbassare, e ciò « avviene effettivamente (1). »

Dichiaratoci nel modo allegato il predetto singolare avvenimento, facendosi il medesimo autore quattro anni appresso, cioè nell'anno 1850, a cercare il calorico specifico delle soluzioni e il latente di soluzione, leggiamo nei *Compts Rendus* del detto anno queste parole: « *A priori* saremmo condotti a credere che la quantità di calore che si rende necessaria per « isciogliere un sale, dovesse essere minore di quella che bisogna per fonderlo; perocchè l'azione chimica fra il sale e « l'acqua suscita una quantità di calorico, che ci toglie porzione dell'effetto sensibile di quello assorbito a cagione del « passaggio dallo stato solido al liquido; ma il fatto siegue in « opposto alla predizione. Quarantanove calorie bastano per « fondere un grammo di azotato o nitrato potassico, e ne occorrono sessantanove per iscioglierlo. Io suppongo che la soluzione si faccia con cinque parti di acqua; e se si aumenti « la proporzione dell'acqua, avvegnachè in tal caso l'azione « chimica fornisca senza dubbio una quantità maggiore di calorico, pur nondimeno la misura che ne abbisogna è vie più « grande; conciossiachè occorran allora ottanta calorie per « isciorre il sale in venti parti di acqua. Ne viene da ciò evidentemente che la semplice diluizione in una quantità di

(1) Vegg. Rapport annuel, 31 Marzo 1846, pag. 16.

« acqua più grande assorbe una quantità considerabile di calorico. Si può verificare questo fatto direttamente; e si trova che il medesimo sal marino rende latente più calorico nell'atto che si allunga la soluzione, che non quando fu sciolto il sale. Ne siegue da ciò che s'ingannerebbe colui, il quale stimasse, che il freddo osservato, quando si scioglie un sale, fosse dovuto semplicemente al cangiamento dello stato di solido in liquido: in questo passaggio non è assorbita che sola una parte di quel calorico che scompare. Un'altra parte, sovente più ragguardevole che la prima, conferisce alle molecole già divenute liquide una modificazione, che non conosciamo, ma senza della quale le predette molecole non si spargono nel solvente. Di qua siamo condotti a riconoscere un calorico latente di diluizione, e quindi non ce ne ammi-riamo che la quantità del calorico, che si rende necessaria per la soluzione torni più grande che per la semplice fusione. »

Prima di formare le considerazioni nostre sopra il calorico di diluizione, ci sembra dover osservare, che alla somma del freddo che si palesa quando si scioglie un sale, non esserne da aggiungere quantità alcuna maggiore per quel calorico, che si presuppone suscitato dall'operamento chimico di soluzione, che verrebbe a toglierci una porzione dell'effetto del freddo prodotto dal cangiamento di stato. Tutti i chimici fin qui, lasciando d'occhio le grandi difficoltà che si contrappongono, ammettono che la soluzione venga per un atto chimico del solvente verso il corpo che si scioglie, ma nessuno ha immaginato che, quando il corpo che si scioglie sia in condizione idrata, v'abbia produzione di calore; onde attenendosi al fatto visibile, e al solo fornitoci dall'esperienza, si diedero piuttosto a credere, darsi operazioni chimiche, le quali, anzichè accompagnarci al fenomeno del calore, si accompagnino a quello del freddo. Stimiamo adunque doverci ritenere che il freddo prodotto nell'atto in che un sale idrato si scioglie, sia l'indicazione dell'effetto intero e preciso del cangiamento di stato incontrato dal corpo.

Ma se attenendoci alle attitudini del *calorico* veduto nelle sue qualità di un *imponderabile*, abbiamo facile ragione del freddo quando un sale si scioglie, perchè ha assorbimento di calorico quando un corpo di solido viene liquido, e di liquido si conduce a condizione elastica; onde avviene poi che il sale già messo in istato liquido, seguitando a tenersi nello stato in che si trova, atteso il solo accidente che la soluzione si allunghi, rende di bel nuovo una manifestazione di freddo? Il Person ci soggiugne, che *questa porzione di calorico si fa ad imprimere alle molecole, già divenute liquide, una modificazione sconosciuta, ma senza della quale le predette molecole non si spargerebbono nel solvente*. E noi soggiungiamo per qual cosa quando si sono sparse la prima volta nel solvente, giusta il consentimento de' Chimici e del Person medesimo, che stimò eziandio consentirvi producimento di calore, fu reputata operazione chimica, non è poi operazione chimica anche lo spargimento secondo? E s'è operazione chimica, perchè rende freddo, anzichè calore? Noi crediamo che, per dilucidare questo nuovo arcano che ci è dato innanzi dall'esperienza, sia da richiamarci, come abbiamo detto a principio, lo stretto legame divisatoci dal Gay-Lussac tra la vaporizzazione e la soluzione, e scorgere quindi nel fatto, messoci innanzi dal Person, l'ultimo esattissimo riscontro, ch'è quando un vapore saturante uno spazio dato, conducendolo a spargersi in uno spazio più grande, produce freddo, come le soluzioni producono freddo quando si diluiscono.

§. II.

Sperienze comprovanti la generalità del fenomeno del freddo, che si produce quando si allungano le soluzioni.

Ora fermatomi col pensiero nella rilevanza di questo fatto al tutto acconcio ad avvalorare l'idea dinamica della soluzione, in che il corpo che si scioglie è veduto a guisa di un vapore condursi in condizione elastica dentro il solvente, che torna il mezzo in cui le molecole venute elastiche si tengono librate,

trovai debito il cercare se rispondesse così al cimento di più maniere di sali sciolti da potersi avere quale successo in ogni contingenza sicuro e immancabile. Siccome il fine propostomi quello era di raffrontare la soluzione a un vapore saturante uno spazio, così, nello istituire le mie ricerche, stimai bene di partire costantemente da una soluzione satura a una data temperie, come quella che mi rappresentava per punto lo spazio saturato di vapore a quel termine termometrico. Le diverse soluzioni salinee, ch'io ho cimentate, furono condotte a saturazione tra $+ 8^{\circ}$ e $+ 12^{\circ}$ del R. Indi avuta dentro i limiti accennati la soluzione satura, di che io cercava di conoscere il freddo che fosse stato per prodursi nel diluirla, prendeva quelle tante misure eguali in volume di acqua con che divideva di allungarla, esempigrazia, due, tre, quattro e fino a cinque, e condotta l'acqua diluente alla precisa identica temperie della soluzione da sperimentarsi, faceva a un tratto la mescolanza, badando attentamente alla misura del freddo, che il termometro m'indicava al tramescolarsi dell'acqua colla soluzione; non senza portare pianamente il bottone del termometro ne' strati differenti del liquido tramescolato, e tenerlo quivi finchè si metteva al tutto in quiete. Non ommisi neppure di tener conto, avvegnachè non rilevasse essenzialmente al mio proposito, del freddo prodotto nel primo tempo in che il sale era aggiunto all'acqua per apparecchiare la soluzione satura; badando altresì alla misura di questo freddo di soluzione, per iscorgere se al più o al meno di esso, fosse legata una qualche relazione col freddo successivo solito prodursi quando si mesce l'acqua.

Tenutomi in ogni sperienza all'osservanza esatta di queste norme, il primo sale a che io posi mano, fu il sal marino o cloruro sodico, come quello, che nelle mani del Person, valse a fornire questo novello lume alla scienza. La prima quantità del sale infuso nell'acqua, era in peso poco meno di quello domandato alla sua saturazione ne' limiti di temperie in che operava; e ciò io faceva appunto per conoscere la misura del

freddo rendutomi all'atto della soluzione; al qual proposito mi piace osservare, che il freddo prodotto da un dato sale nel punto in che si scioglie, è legato così alla rapidità della sua soluzione da potersi notare una differenza, se prima più o meno renduto in polvere sottile.

Preso adunque un volume di acqua, che corrispondeva sempre a cento parti in peso, ci aggiungeva, operando una rapida agitazione, la predetta quantità di sal marino o cloruro sodico e ne aveva un abbassamento di temperie al termometro di R. di -2° . Fatto ciò, come il sale era dileguato compiutamente, ne rimetteva successivamente altre piccole porzioni, finchè coglieva il preciso termine della saturazione, indicatomi dall'ultima piccola presa, che, o non si scioglieva, o si scioglieva solo in parte. Allora separata con ogni sicura diligenza la soluzione satura del poco sale residuo, prendeva tre tanti di acqua in rispetto al volume prima saturato, e conduceva l'acqua da infondersi e la soluzione alla precisa identica temperie; al che non mi bisognò in ogni sperienza meno dello spazio di ventiquattr'ore. Conseguita l'eguaglianza di temperie, versai l'acqua nella soluzione, rimescolando il liquido col bottone medesimo del termometro, e, come quietò, ebbi un freddo uguale a -1° . Onde, essendo aggelati, compresa l'acqua della soluzione, quattro tanti di acqua che dianzi, ne segui un freddo corrispondente a -4° , cioè il doppio di quello avuto nella soluzione del sale: senza fare nessuna stima del sale sciolto, ch'è da comprendersi col liquido nella massa raffreddata di un grado.

Rifeci l'esperienza con aggiugnere alla soluzione quattro volumi di acqua, e ne venne un freddo totale di -5° . Finalmente iterata la medesima pruova con cinque volumi di acqua, ne segui un freddo di -6° , cioè triplo di quello avuto nella soluzione.

Verificato il fenomeno, per altra via conseguito dal Person, stimai di farmi coll'esperienza al cloruro ammonico, sale che si scioglie nell'acqua con possente gagliardia. Il freddo, venutomi

nella soluzione, fu $-10^{\circ} \frac{1}{2}$. Fermato il pensiero nel freddo notevole prodotto da questo sale nello sciogliersi, mi parve bene di menomare per la prima volta l'acqua da aggiungersi, onde ne presi solo un doppio volume; e condotta, come dianzi, a egualità di temperie, feci la mescolanza; e non senza grande sorpresa, vidi seguirne nessuna indicazione di freddo. Allora rifeci la pruova con aggiungere tre volumi di acqua, e ne venne un abbassamento di $\frac{1}{2}$ di grado, che corrisponde ad un'aggezzazione di tutta la massa di solo $\frac{1}{2}$ grado. Iterai l'esperienza con l'aggiunta di quattro volumi, e n'ebbi una manifestazione di freddo uguale a $\frac{3}{10}$, che torna a $-1^{\circ} \frac{1}{2}$ dell'intera massa. E per ultimo rifatta un'altra volta la medesima sperienza con cinque volumi di acqua, il termometro si abbassò di $-\frac{4}{10}$ o $\frac{2}{5}$, che corrisponde ad una somma di freddo seguito ne'sei volumi di acqua, uguale $-2^{\circ} \frac{4}{10}$ o $\frac{2}{5}$, che torna all'incirca il solo quinto del freddo avuto nella soluzione del sale. Gli sperimenti instituiti sopra questo sale, come sopra altri sali diversi, furono ripetuti più volte; onde i risultamenti, ch'io do, sono o i più prossimi, o i realmente conformi avuti in più sperienze.

Veduto il procedimento di questo sale gagliardamente solubile, avvisai di metter mano al cloruro calcico cristallizzato, sale, non che solo solubilissimo, ma in eccesso deliquescente. Attesa appunto la deliquescenza grande di questo sale, parendomi difficile il cogliere il punto della saturazione, reputai per questo sale di variare il modo sperimentale in questa guisa: Sciolsi una statuita quantità di cloruro cristallizzato in un peso eguale di acqua. Ne segui un freddo, o un abbassamento di temperie di -10° , il quale sarebbe stato vie più grande, se io avessi adoperata una maggiore quantità di acqua; conciossiachè col poco di acqua adoperata rendendosi la soluzione prontamente densa, le ultime quantità del sale passano in istato liquido assai lentamente, e quindi poco o niente contribuiscono a quel producimento del freddo, ch'è opera del primo mettersi del sale nel solvente. Avuta questa soluzione densa, ne pigliai parti cento in peso, e parti trecento di acqua, e,

condotte entrambe a egualità di temperie, feci la mescolanza, ma non ne seguì la menoma produzione di freddo. Veduta questa nullità di effetto, deliberai di servare questa medesima soluzione allungata per istituire un' altra pruova con aggiungermi altre duecento parti di acqua. Guardate le consuete cautele, feci l'aggiunta, e la temperie mi venne abbassata di $\frac{1}{4}$ di grado; il qual freddo, essendosi fatto in tutta la massa, che in questa sperienza monta a parti seicento, se n' ebbe un freddo eguale a $-1^{\circ} \frac{1}{2}$. Scorto questo piccolo effetto, mi parve bene di rifare la pruova, prendendo, come dianzi, le cento parti di soluzione, e aggiungermi a un tratto le cinquecento parti di acqua. Così operando ne seguì un abbassamento di $\frac{2}{10}$, ovvero di $\frac{1}{5}$ di grado, che rapportato a tutta la massa ne viene il freddo di $1^{\circ} \frac{1}{5}$, cioè poco più di un quinto del freddo di soluzione, ch'è in una concordanza pressochè esatta co' risultamenti avuti dianzi, sperimentando il cloruro ammonico.

Indagata la predetta attitudine ne' mentovati sali aloidi, che si risolvono in meri composti binarj, passai agli ossisali, cioè a' composti ternarj, e tra questi per primi scelsi il nitrato potassico od azotico come il secondo de' sali in che il Person fermò il singolare fenomeno del freddo di *diluizione*. Messo mano a sperimentare anche questo sale nel modo già divisato, e fattomi ad apparecchiare la soluzione satura, ne seguì un freddo di soluzione di -7° . Per questa prima volta feci pruova di allungarla con tre volumi di acqua e ne venne un abbassamento di $-\frac{1}{2}$ grado, che torna a -2° in tutta la massa. Rifeci l'esperienza coll'aggiunta di quattro volumi, e il freddo venutomi fu di $-\frac{3}{4}$ di grado, che, riferito alla totalità della massa, torna di $-3^{\circ} \frac{3}{4}$. Per ultimo fattomi ad aggiungerne cinque volumi, n' ebbi un abbassamento di $-\frac{1}{2}$ grado, che rende un freddo totale di -3° , sicchè il massimo freddo avuto in opera di *diluizione* col nitrato potassico, fu coll'aggiungere alla soluzione satura quattro volumi di acqua; e questo sommo di freddo non valse che la metà scarsa del freddo di soluzione.

Verificato nel modo anzidetto nel nitrato potassico il freddo di *diluizione* veduto dal Person per altra via, mi feci a provare il nitrato calcico. Siccome questo sale è deliquescente all'incirca alla maniera del cloruro calcico, quindi vedendo difficile il poter cogliere il preciso termine di saturazione, divisai di prendere un volume d'acqua in peso parti cento, e quivi sciogliere una statuita quantità di questo sale. Ne sciolsi adunque parti quaranta in parti cento di acqua; ed attesa la predetta deliquescenza, non avendo potuto avere il sale in condizione idrata, trasandai il freddo di soluzione, che non valeva a significarmi che il solo eccesso sopra il calore predetto nella idratazione del sale: il che niente nuoceva al fine della ricerca, che si faceva solo a verificare la generalità del freddo di *diluizione*, come fenomeno di correlazione allo spargersi dei vapori in ispazio più capace. Avuta adunque nella proporzione allegata la predetta soluzione, c'infusi dapprima tre volumi di acqua, e ne segui un abbassamento di $-\frac{1}{2}$ grado, che risponde a -2° di tutta la massa. Iterai la medesima sperienza coll'aggiunta di quattro volumi, e del pari l'abbassamento si tenne a $-\frac{1}{2}$ grado, che rende in tutto un freddo di $-2^\circ \frac{1}{2}$.

Da questo sale passai al nitrato baritico, dotato di poco gagliarda attitudine a sciogliersi. Fattomi adunque ad apparecchiare la soluzione satura, nell'opera prima solvente ne segui il solo abbassamento di $\frac{8}{10}$ di grado. Adoperate le consuete cautele, feci prima l'aggiunta di tre volumi d'acqua, onde ne segui un freddo di $-\frac{2}{10}$, ovvero di $\frac{1}{5}$, che, per tutta la massa raffreddata di quel tanto risponde a $-\frac{1}{5}$. E rifatta con quattro volumi, n'ebbi un freddo totale di $-1^\circ \frac{1}{5}$; e con cinque di $-2^\circ \frac{1}{5}$.

Fattomi ora a un altro genere di sali, cioè a' solfati, diedi di piglio al solfato sodico, del quale nell'apparecchiarmi la soluzione satura, segui un freddo di -7° . Nel primo cemento aggiunti tre volumi, la temperie venne abbassata di $-\frac{1}{2}$, che rende un freddo totale di -2° . Nel secondo fatto l'aggiunta di quattro volumi, l'aggelazione totale seguitane fu di $-3^\circ \frac{1}{2}$,

e non mi venne trovata differenza sensibile col più di cinque volumi aggiunti.

Per fare esperienza di un altro sale di questo genere, posi mano a sciogliere il solfato magnesico, del quale ne seguì un freddo di soluzione uguale a $-4^{\circ} \frac{1}{2}$. Ed aggiunti dapprima tre volumi di acqua, ne tornò una minorazione totale di tem- perie uguale a -1° ; indi con quattro $-2^{\circ} \frac{1}{2}$; e con cinque soli -3° , che non rende il freddo di soluzione, come nè anche il precedente solfato.

Stimato bene di fare qualche piccolo saggio anche co' fos- fati, mi diedi a sciogliere il fosfato sodico, e nello scioglierlo mi segnò un freddo di -2° . Indi aggiunti alla soluzione sa- tura tre volumi di acqua, ne tornò un abbassamento totale di -2° , cioè il preciso freddo di soluzione; e con quattro volumi un aggelazione di $-3^{\circ} \frac{1}{4}$.

Poscia, per far pruova altresì di qualcuno de' carbonati solubili, elessi il carbonato sodico, che mi diede un freddo di soluzione uguale a $-5^{\circ} \frac{1}{2}$. Aggiunti tre volumi di acqua, il freddo totale avutone fu di -2° , e con quattro di $-2^{\circ} \frac{1}{2}$.

Per comprendere in queste ricerche anche qualche sale od acido organico, sciolsi l'acetato calcico, il quale perchè in condizione anidra, non mi lasciò avere il freddo di soluzione, che niente però rileva al fine delle mie sperienze, addirizzate unicamente all'investigazione di quel freddo, che costantemente viene nell'allungare la soluzione coll'acqua. Aggiuntivi adun- que prima tre volumi, n'ebbi il solo freddo totale di $-\frac{1}{2}$, ed iterata l'esperienza con l'infusione di quattro volumi non ne seguì nessuna maggiore indicazione di freddo.

Fin qui i sali sperimentati non uscirono dal novero dei sali neutri; onde sembrandomi non doversi trascurare di porre alla pruova qualche sale in che l'acido vantaggiasse la propor- zione della neutralità, mi feci per primo al bborato sodico, o borace. Nell'apparecchiarmi la soluzione di questo bisale non mi venne fatto di notare che il solo esiguo abbassamento di $-\frac{1}{2}$ grado. Attenendomi alla misura consueta dell'aggiunte

dell'acqua, ne infusi dapprima tre volumi, e ne tornò un freddo totale di -2° , cioè quadruplo dal freddo di soluzione. E $-2^\circ \frac{1}{2}$ con l'aggiunta di quattro volumi, e $-2^\circ \frac{2}{3}$ con cinque volumi.

Indi mi apparecchiai una soluzione satura di quadriosalato potassico. Il freddo venutomi nella soluzione fu di $-2^\circ \frac{1}{2}$; ed aggiunti primieramente tre volumi di acqua, n'ebbi un abbassamento totale di -1° , e con quattro di $-2^\circ \frac{1}{2}$.

Siccome in questi brevi saggi io mirava di passare da' sali consistenti nella più semplice composizione a' quelli della composizione più implicata, così volendo sperimentare anche un sale quadernario, sciolsi l'allume, o solfato alluminico-potassico. Il freddo di soluzione venutomi fu lieve tanto da non aver potuto notare che il solo abbassamento di $\frac{1}{2}$ di grado, e con la prima aggiunta di tre volumi di acqua nessuna visibile variazione di temperie. Iterata poi la prova con aggiugnerne quattro volumi, ne venne un abbassamento totale di $-1^\circ \frac{1}{2}$; sicchè anche questo sale, lentissimo a sciogliersi, non lasciò di rendermi un apprezzabile freddo di diluizione; onde mi sembra di poter concludere, che il fatto in generale debba tenersi per immancabile.

§. III.

Considerazioni intorno agli esposti risultati sperimentali.

Condotti noi, come abbiamo detto dapprincipio, a vedere la soluzione di un corpo in un liquido, quale la risoluzione del corpo in istato molecolare, e quindi elastico, operata dalla intrinseca forza ripulsiva delle molecole, onde il corpo si gitta nel liquido a similitudine di un vapore saturante uno spazio definito ad una determinata temperie, mi parve assai rilevante il fatto del *calorico di diluizione* ad avvalorare questo presupposto della soluzione, che si aggiusta acconciamente a tutti gli accidenti, che alla soluzione medesima si accompagnano. Tra questi gravissimo è certamente quello notatoci dal Person, che siegua un abbassamento di temperie pel solo fatto che si al-

lungli la soluzione. L'autore ci afferma, come dicemmo, che *quel calorico assorbito conferisce alle molecole già divenute liquide una modificazione sconosciuta, ma che senza della quale le predette molecole non si spargerebbono nel solvente*. Lasciando da parte questo nuovo bujo, che il progresso sperimentale gitta nel campo della scienza, non è poi piccola cosa, che per esso rovini una delle leggi attenentesi al cangiamento dello stato de' corpi in relazione al *calorico*. Non è adunque più vero che vi abbia assorbimento di calorico, quando i corpi si tramutano di uno in altro stato, ma anche senza che cessino di tenersi in quello stato in che sono, solo che si diradino, come esempigrizia, un corpo liquido si obblighi, per così dire, a rendersi più liquido o meno denso, ha assorbimento di calorico? È vero che anco questa specialità di avvenimento potrebbe appoggiarsi alle conosciute condizioni del *calorico*, con farci coll'occhio al gas e ai vapori quando rendono freddo perchè rarefatti, o si rarefanno. Ma quando si voglia mettere in accordo le soluzioni che si allungano coi vapori che si diradano, bisogna convenire di necessità che la soluzione sia tale quale è per noi divisata. Fu appunto per questa rilevanza, ch'era da noi veduta essere nell'osservazione del Person, che, trovata per lui ristretta a soli due sali, cioè al cloruro sodico e al nitrato potassico, abbiamo stimato bene estenderla a un numero bastevolmente diverso in generi e specie di sali, sì che bastasse a condurci a ritenere immancabile la generalità del fatto.

La quantità poi maggiore o minore del freddo di *diluzione*, non sarebbe per noi, attenendoci alla ragione dinamica, che l'espressione della gagliardia più o meno grande, onde le molecole elastiche istantaneamente si spargono in uno spazio più grande nel che, colla pressione in contrario, incontrando vie maggiormente le molecole circostanti, e con ciò abbassandone i tremiti vibratorj ripulsivi, rendono il fenomeno del freddo (1). Siccome poi la quantità di un dato corpo, che si

(1) Vegg. *Dinamica chimica*; Tom. 1^o, pag. 425.

scioglie in una posta misura di solvente, è sempre in relazione, come un vapore che si tiene in uno spazio dato, colla temperie, quindi essendo evidente che al crescere della temperie, cresce altresì il numero delle molecole saline, che si sospingono in condizione elastica nel predetto spazio, ne viene conseguentemente che deggiono quivi riuscire in una tensione maggiore; onde nell'atto dell'allungamento doversi gittare in quello spazio più grande con più veemenza; d'onde un freddo più notevole. Da questa considerazione ne siegue, che se in luogo di sperimentare ne' limiti di temperie in che noi abbiamo sperimentato, che sono tra gli otto ai dodici gradi sopra il zero, s'istituissero le medesime sperienze alle temperie ordinarie più elevate, porteremo opinione, che il freddo di allungamento fosse per riuscirci maggiore. In fatti conducendo a saturazione un posto volume di liquido, esempigrazia, ad una temperie doppia che dianzi, che potrebbe essere tra i gradi venti e ventiquattro sopra il zero, avremmo a proporzione un più gran numero di molecole elastiche obbligate a tenersi dentro lo stesso spazio, onde fatta ad esse libertà di spargersi in ispazio maggiore, deggiono gittarvisi a più grande impeto, e quindi, crederei, doverci rendere un freddo maggiore.

Notai altresì il freddo di soluzione, avvegnachè non facesse direttamente al fine delle mie ricerche; e mi venne fatto di riconoscere, tenersi sì strettamente legato all'atto repente dello spargersi delle molecole saline nel solvente, che, intervenendo cagioni ritardatrici, scema il freddo, che alla soluzione si accompagna. Al qual proposito mi sembra avvenimento degno di considerazione, che due sali, tra i non pochi sperimentati, la cui tendenza alla soluzione perchè in eccesso grande, quali il cloruro ammonico e il calcico, mentre rendono un freddo di soluzione notevole, danno un lievissimo abbassamento di temperie in opera della *diluizione*; e in contrario alcuni sali, il cui freddo di soluzione è poco, tra' quali pochissimo quello rendutoci dal bborato sodico e dal solfato alluminicopotassico, pur nondimeno allungandone le soluzioni, ce ne torna

un freddo a proporzione grande. Pare adunque evidente, che le molecole di que' sali, ne' quali è una grande tendenza a sciogliersi perchè a ragione della piccolezza molecolare e della grande forza ripulsiva degli elementi in che consistono, sono dotati di molta gagliardia allo espandersi, entrino di primo tratto in quella misura di rarefazione, che loro prossimamente compete, sicchè pochissima virtù resti a un dilatarsi successivo alle giunte dell'acqua; dove quelle de' sali, che per la propria condizione lievemente si espandono al primo atto del mettersi ne' liquidi, serbino l'attitudine a un più largo spargersi appresso, che si confarebbe per punto coll'idea dinamica della soluzione. Ma dove pure non piaccia badare a queste particolarità conferenti al caso nostro, ci basta solo che sia fermata l'attenzione nel fatto comprovatissimo, che le soluzioni rendono freddo quando si allungano, ch'è il solo di che avevamo mestieri per metterle esattamente a fronte de' vapori, che a una posta temperie saturano uno spazio.

Qui adunque non estimiamo debito il farci a notare a ragione di grandezza molecolare le differenze incontrate nel freddo di soluzione relativamente al freddo di *diluizione* in ogni singola sperienza, che sarebbe opera di tedio e troppo minuziosa, ma non crediamo di pretermettere di richiamar l'attenzione ai due capi estremi, che sarebbe, come ho accennato dianzi, il cloruro ammonico e gli altri sali aloidi paragonati al solfato alluminico-potassico. Ne' primi la grandezza molecolare è in eccesso piccola, e grandissima in opposto nel predetto ossisale; sicchè ove non si voglia avere l'occhio che alla sola forza ripulsiva universalmente proporzionale alle grandezze molecolari, è veduta la ragione del molto freddo di soluzione rendutoci dai cloruri calcico ed ammonico, e del molto di *diluizione* del cloruro sodico, come del pari del pochissimo avvertone e in un caso e nell'altro del mentovato sale quadernario. Avvegnachè la relazione delle grandezze molecolari non si tenga esatissima che alla dichiarazione de' fenomeni che si accompagnano all'azione chimica, e non possa mai crederci

bastevole a mostrarci la ragione delle qualità specifiche dei corpi; pur nondimeno, quando una qualità generale unisca insieme un numero più o men grande de' corpi, com' è della solubilità, essa ci si fa scorta sicura a svelare in essi i temperamenti diversi della qualità stessa.

§. IV.

Fatto convalidante, non essere la soluzione de' corpi che la tramutazione loro in condizione molecolare e quindi elastica dentro a' solventi, che sono i mezzi in che le molecole elastiche si librano.

Il fatto del freddo, che si produce quando le soluzioni si allungano, e che noi ci siamo studiati a mano dell' esperienza di certificarci se fosse per tenersi, come si tiene a valore di successo generale e costante, mette la condizione de' corpi sciolti così a petto de' vapori in ogni particolare, che non saremmo lontani dal farci a credere, che alla ragione dinamica della soluzione, fosse per esserle accordato un generale accoglimento. Tuttavia, per quel grande inciampo, che ognora si attraversa al riceversi quelle novità, che si mettono a stravolgere le idee ricevute e saldamente radicate al discorso e alla ragione comune de' fisici, non crediamo disutile di afforzare l' argomento presente colla allegazione di un fatto, in che un corpo insolubile diviene ad occhi vigenti solubile solo perchè si rende in condizione elastica. Questo corpo è il fosforo idrico solido, che ci viene in forma di una polvere di elegante color giallo. Questa polvere è insolubile nell' acqua e nell' alcoole; pur tuttavia quando si stemperi o nell' uno o nell' altro di questi liquidi, e si lasci che posi e che dia quietamente a fondo, e quindi si esponga a' raggi diretti del sole, non tarda guari a scomparire la residenza, spargendosi nel liquido a forma di corpo sciolto, in quel modo medesimo che qualunque altro corpo, il quale sia solubile e nell' acqua e nell' alcoole; onde i chimici affermano, che sotto l' influsso de' raggi solari il

fosfuro idrico diviene d'insolubile solubile. Qui ci resterebbe a sapere, che cosa facciano in questo corpo i raggi solari, che vagliono a conferirgli la solubilità. Per noi sarebbe la luce, che, come materia eminentemente dinamica e ripulsiva, ferendo in esso, vi partecipa una cotal misura di movimento vibratorio ripulsivo, onde siegue una rarefazione molecolare sufficiente alla risoluzione del corpo in istato molecolare od elastico, nella qual forma si sparge nel liquido, come in suo mezzo, e vi si tiene librato senza ajuto alcuno di chimica affinità. Quale altro discorso terrebbe l'universale de' chimici e de' fisici? Eglino si accorderebbono certo ad ammettere, che la luce, o come luce, o come misura delle ondulazioni dell'etere, o come calore che vi si accompagna, suscita una rarefazione nelle molecole del fosfuro, sicchè elle bastano a spargersi nel solvente, con quell'ajuto qualunque che porge loro l'affinità; perocchè senza la rarefazione indotta dall'operamento della luce, la sola affinità lasciava il corpo nella sua qualità di corpo insolubile: dunque l'affinità non è cagione efficiente della solubilità dei corpi, dove in contrario veggiamo essere o non essere solubili, secondochè, in un modo o nell'altro, possono o non possono condursi in condizione elastica in grembo di un liquido. Questa elasticità adunque che per altri argomenti stringentissimi fu per noi veduta ne' corpi sciolti, ci è anche mostrata visibilmente in questo fosfuro idrico che solo a mano di essa d'insolubile si rende solubile, il che solo si facciamo a considerare, senza por mente alla sua scomposizione, ch'è successiva all'atto in ch'è renduto solubile.

§. V.

Se i corpi sciolti sono quivi a condizione di vapore, siccome i vapori si mostrano altresì con certe qualità specifiche, attentesi a' corpi da cui derivano, potrà anche avvenire che alcune soluzioni si rendano nel colore preciso del vapore spettante al corpo sciolto.

Quando ci venisse fatto d'incontrare nel corpo sciolto salde e immutate le qualità specifiche del vapore che al corpo appartiene, non altro certamente ci resterebbe a inferire, se non che in quel mezzo qualunque che diciamo menstruo o solvente, ha quel vapore medesimo, che in opera della temperie si leva dal corpo stesso o in grembo all'aria, o nel vuoto secondo che piace a noi di operare. Vero è che questo non sarebbe se non una qualità di più tra quelle tutte, che, spettando a' corpi in istato di solidità o liquidità, veggiamo in essi altresì costantemente mantenersi dopo condotti a condizione di corpi sciolti in uno od altro liquido. In fatti se il corpo è dolce, o amaro, o agro, o austero o salato prima che si sciogla, tale immutabilmente resta anche dopo sciolto; che solo doveva bastare a svolgere i Chimici dall'idea di qualsivoglia operazione chimica di affinità, che fosse per aver mano ne' corpi che si sciogliono e nella quale pur seguito a tenersi l'illustre Gay-Lussac. Senza che al vedere le soluzioni non istare a governo di proporzioni definite dovea da un pezzo in qua averneli tolti d'inganno. Pur nondimeno posciachè per noi i corpi sciolti sieno veduti a forma di un vapore, tratti dalla propria forza ripulsiva molecolare a spargersi e tenersi in un mezzo, crediamo utile di avvalorare l'assunto col metterli altresì al riscontro di un vapore, che, tale quale ci viene veduto nell'aria o nel vuoto, ci si appalesa altresì in grembo a' solventi. Questo vapore è quello dell'iodio, che, atteso l'elegante color violetto in che ci viene, è in tutto acconcio a far pruova sopra qualsivoglia altro vapore, come il solo che si rende in una

tinta sì vaga e speciale da non potersi in verun modo confondere con temperamenti di altro colore. Le soluzioni più ordinarie, in che ci riesca questo metalloide, sono di un colore giallognolo, variante nella intensità secondo i liquidi diversi in che si sparge. Qui non è il luogo in che fermarci a dichiarare, perchè uno stesso corpo in liquidi diversi, ed anche in uno stesso liquido messo in circostanze differenti, ci venga o possa venire in colori diversi, bastandoci di provare che quel medesimo iodio che ordinariamente si scioglie in color giallo, si scioglie altresì in quel preciso, elegantissimo color di viola, in che sempre e costantemente ci si mostra il suo vapore.

Alcune soluzioni violette d'iodio ci erano date a vedere anche prima delle ingegnose e delicate ricerche instituite a tal fine dal chiarissimo Prof. Selmi, ma queste ci pajono sovra le prime rilevanti al proposito nostro, e quindi degne che più specificatamente si ricordino. Questa soluzione violetta d'iodio il nostro autore la ottiene nell'acido solforico monoidrato a questo modo: Egli mesce in un bicchiere di forma conica arrovesciata una certa quantità di acido solforico monoidrato. Indi apparecchiata una soluzione allungatissima di acido iodidrico in misura un quarto dell'acido solforico preso a sperimentare, ve l'aggiugne e prestamente tramescola. Quivi, attesa l'azione vicendevole, che i due acidi tramescolati adoperano, è renduto non solo libero l'iodio, dell'acido iodidrico, ma esce in tale estremo di attenuazione, che prontamente, ajutato dal poco scaldamento che la reazione suscita, si sparge in grembo all'acido, producendo una soluzione limpidissima in elegante color di viola (1). Questo adunque è quel medesimo vapore d'iodio che ci è renduto, quando ne' cimenti fisici scaldiamo il metalloide fino al termine in che ci torna risoluto in gas. Se adunque per arguire l'identità della condizione dei corpi, non abbiamo altro argomento che l'identità degli attributi che alle diverse condizioni loro appartengono, chi oserà

(1) Vegg. Raccolta Fisico-Chimica italiana; Volume III, pag. 398.

metter dubbio, che quivi entro all'acido solforico non sia l'iodio a qualità di vapore? E se questa è soluzione vera e reale, come tutte le altre che per tali si riconoscono, sarà forse consideratezza di pesato discorso l'affermare che l'una riesca di un modo, le altre in altro? Dunque perchè del sal marino sciolto nell'acqua non ci si palesa a' sensi altra sua qualità che il sapore di salato, oseremo dire che quivi non è a forma di vapore, perchè il sapore di sale al palato non vale quello che all'occhio il colore di viola? Non credo che a questa vanità di sofismi sia per riparare i considerati cultori della scienza; pur tuttavia non reputai eccesso l'ammetterne la possibilità dell'evento, veggendo l'argomento gravissimo della soluzione, ch'è uno di tutti gli altri abbracciati dalla ragione dinamica, tenersi dopo sette anni in quella muta noncuranza a che si condannano i vaneggiamenti chimerici. Insisto adunque con questo rincalzo di pruove a fidanza, che il lume portato dal moltiplicarsi de' fatti valga a rischiarare così la ragione, onde i fatti medesimi procedono, da renderne, se non pronta, meno ritrosa o tarda l'accettazione.

Ora l'iodio si scioglie altresì in colore violetto nel solfido carbonico e nell'etere nitroso; pur nondimeno io diceva poco dianzi, riuscire vie più rilevante delle soluzioni predette, la soluzione fornitaci dal Selmi nell'acido solforico monoidrato; conciossiachè, dove le predette soluzioni restano quali sono ad ogni ordinaria temperie, quella nell'acido, attesa la gagliardia ripulsiva del mezzo e la sua forte densità, non si tiene se non quanto resta il poco scaldamento suscitato dalla reazione. In fatti il nostro autore si fece a indagare la misura della temperie occorrente a sostenere l'iodio a forma di vapore in quel mezzo, e si accertò soprattenervisi tra i $+35^{\circ}$ e i 22° della scala del R. Al disotto di questo limite il metalloide comincia a rendersi dalla forma aerea alla solida fino a condursi interamente in questo stato. Come il vapore del metalloide precipitò al tutto, il Selmi, parato il bicchierino in un bagno d'acqua, quivi pianamente lo scaldò in guisa che la temperie passo passo

risalisse al termine di scaldamento, che suscitò da prima la reazione. Come giunse a' $+25^{\circ}$ del R. osservò riapparire un avviamento di soluzione, finchè toccati i $+35^{\circ}$, l'ebbe compiuta sì da averne il vapore in tutta l'eleganza di color viola. È probabile che questa soluzione sarebbe restata quale riuscì al nostro autore per un termine di temperie molto al disopra dei $+35^{\circ}$, e forse fino al segno da averne scacciato l'iodio a condizione di gas. Ma ciò niente rilieva al caso nostro. Quello che torna molto al proposito è averci il Selmi provato a mano dell'esperienza, che la soluzione violetta d'iodio nell'acido non ha altro rispetto al tenersi, che il termine domandato dalla temperie; talchè al mettersi o al togliersi di essa, entra innanzi o si sospende la soluzione; ch'è precisamente il divisatoci dal Gay-Lussac, cioè la soluzione de' corpi governati per punto, come i vapori, a legge di temperie. In questa particolarità dell'iodio di non restare sciolto nell'acido che dentro certi limiti di temperie, ci si appalesa come la forza ripulsiva molecolare di questo metalloide, per guardarlo a condizione di vapore entro la densità di quest'acido, abbisogni il rincalzo della temperie, che ne ingagliardisca la forza elastica.

§. VI.

Se i corpi sciolti si tengono dentro il solvente a forma di vapore, dee seguirne che le molecole elastiche quivi sparse si risentono della pressione del mezzo, o liquido cerchiente.

Fino dal Febbrajo dell'anno 1845, in che io pubblicava i primi miei sperimenti e idee circa la ragione dinamica della soluzione, io divisava di qual modo le molecole elastiche del corpo sciolto dovessero risentirsi della pressione del liquido, in che la propria forza ripulsiva le conduceva a gittarsi e tenersi in condizione elastica. Mi sembrava quindi di vedere che, data una soluzione qualunque ad una posta temperie, ove si dia mano a scaldarla, fosse costantemente per verificarsi uno di questi tre casi: O che le molecole elastiche quivi sparse,

per tutta quella scala (ch'è il caso più frequente) a che il liquido monta per condursi al termine dell'ebullizione, fossero per dilatarsi così di forza da sostenere la pressione ingagliardita del liquido scaldato, senza provare una costipazione valevole ad obbligarle a rendersi in istato solido. O che questa pressione fosse per vantaggiare in tal modo la gagliardia ripulsiva delle molecole sciolte da condurle a serrarsi in condizione solida e precipitare. O che la elasticità delle molecole sciolte fosse valevole a vincere, per tutta la scala a che il liquido ascende prima di bollire, l'elaterio del liquido stesso in modo da fuggirsene prima o più facilmente ch'esso; conciossiachè raramente o forse non mai lo accompagnano nella rarefazione sì di pari passo da condursi con esso equabilmente a forma di vapore in grembo dell'aria. Messi questi temperamenti differenti, che provano le molecole elastiche de' corpi sciolti per rispetto al mezzo in che sono, io mi faceva alla dilucidazione di alcuni fenomeni palesatici dalle soluzioni, de' quali la scienza non ha modo di aggiustata dichiarazione. È noto, verbigrizia, che, ove si abbia una soluzione di calce, e si scaldi, guardata così dall'aria che non possa mettersi a sconciarne l'effetto il gas acido carbonico quivi disseminato, la soluzione si rende albiccia, torbida e finalmente precipita, se non tutta, la massima parte della calce sciolta. D'onde questo effetto? Io dico che le molecole elastiche della calce, messe in opera della soluzione dentro all'acqua, quando l'acqua si scalda per un certo numero di gradi, acquistando essa un elaterio vie più grande che le molecole della calce, punta contro esse si gagliardamente che ne rintuzza non solo parte dell'espansione, ma ne obbliga un certo numero a stringersi fra sè, fino a che adunate in aggregati visibili, offuscano il liquido e precipitano. Questo, che avviene della calce, siegue altresì di alcuni sali come toccano certi limiti di temperie, e si registrano dalla scienza quali particolarità specifiche, che si sottraggono all'indagine speculativa, se non forse i chimici quietano, facendosi a credere, che l'affinità tra il solvente e il corpo sciolto sovente cangi o si

annulli in opera di determinate misure di calore. Quanto sia da fondarsi nell'affinità, non che a dilucidare questi fatti speciali, ma a render conto in genere dell'opera solvente de' liquidi, credo di averlo bastevolmente mostrato, sì che a niuno possa mai sorgere dubbio che le soluzioni dipendano da operamenti attrattivi di affinità. In contrario veggiamo di leggerli il perchè di questi speciali successi, quando si facciamo coll'occhio della mente a considerare il necessario cangiamento di relazione, che dee mettersi tra le molecole sciolte e il solvente in opera dello scaldamento, onde non può stare che sovente non sorgano in più maniere modificati e diversi.

Ora, avendo io divisata innanzi ogn'altro la dimorfia del cloruro rameico (1), mi faceva a dichiararne la cagione a guida della predetta opera del calore verso le soluzioni. Diceva io adunque, che l'intenso color verde, in che ci riesce la soluzione di questo sale bastevolmente satura, deriva dal trovarsi quivi le molecole del cloruro fortemente compresse, atteso il gran numero in che, portate dalla propria forza ripulsiva, sono entrate a serrarsi calcate in uno spazio definito. Il colore poi azzurro in che si rende questa medesima soluzione, quando si allunga bastevolmente, io affermava procedere da una rarefazione seguita nelle molecole sciolte, atteso lo spargersi in una copia grande di liquido, che, come è detto dianzi, corrisponde al farsi de' vapori ad occupare uno spazio maggiore; sicchè, a mio avviso, le molecole del cloruro nella soluzione verde erano più dense che nella soluzione azzurra, cioè la cagione della dimorfia posava nella prefata differente densità delle molecole. Per convalidare questa dichiarazione del fenomeno, posi a riscontro dell'esperienza questa argomentazione. Se il colore azzurro della soluzione allungata viene da minore densità in che sono quivi le molecole sciolte, siccome le molecole del cloruro sono meno espansive che le molecole dell'acqua, dove io facessi di scaldare la soluzione, posciachè allora cresca l'elaterio

(1) Vegg. Annali di Fisica, Chimica ec. del Prof. Majocchi; Tom. XI, p. 282, anno 1843.

dell'acqua in una misura molto più grande che nel cloruro, dee seguire ch'essa il prema e costipi, conducendone le molecole in una densità maggiore, onde avverrà che nella medesima soluzione allungata scompaja il colore azzurro e subentri il verde. Dato mano alla pruova, come prevede il discorso, così avvenne, sicchè con solo scaldare la soluzione e quindi aggerarla, si rendeva immantinente dal color verde all'azzurro e così a vicenda. Verificata questa parte, che la dottrina ci dava da antivedere, se veramente il color verde della soluzione veniva da una pressura adoperata sovra le molecole del cloruro sciolto, onde fossero condotte in una densità maggiore, io arguiva potersi ciò fare nella soluzione allungata azzurra anche senza opera di colore, cioè con isciogliere in essa altra fatta di cloruri scoloriti non idonei a mettersi verso il cloruro rameico a qualità di cloruri doppj; conciossiachè facendosi a pigliar luogo in quello stesso spazio o misura di solvente un numero vie più grande di molecole, dovea seguirne che le preesistenti riuscissero piggiate e comprese, e perciò rendersi la soluzione di azzurra in color verde eziandio alla temperie ordinaria. Come divisai, così feci col cloruro sodico, baritico ecc. e l'effetto puntualmente seguì (1); onde scorgendo i fatti succedere per punto quali mi erano dati a vedere al semplice lume della deduzione teoretica, mi parve non potersi più aver dubbio, che le molecole sciolte in un liquido, non riescano quivi variamente comprese, secondo le modificazioni differenti a che il liquido o il mezzo soggiace, attesi tutti quegli accidenti di temperie od altro, che in esso in più modi valgono ad influire.

A più grande conferma dell'esposto fin qui sarebbe valuto assai, quale argomento di peso gravissimo, l'aver a mano dell'esperienza la sicura certificazione, che le molecole de' corpi sciolti riuscissero quivi in un volume più piccolo che

(1) Vegg. Sperimenti sopra l'azione della calce entro l'acqua conducente a ravvisare in che consista la soluzione. Tipografia Cecchini e Naratowich; Venezia 1846, pag. 19 e seguenti.

non sono in istato di solidità; perocchè le molecole de' corpi in istato solido, salvo lo schiacciamento che provano in opera dell'urto al momento dell'aggregazione o del combinarsi, niente indi resta che si faccia a serbarle nella costrizione primitiva, nè ha mai in giro una pressione che si tenga a stringerle e a serrarle equabilmente per tutto intorno. Di qua avviene, che veggiamo sovente corpi solidi venuti a principio in una cotal forma di aggregazione, indi per sè rilevarsi e mettersi in altra a solo impulso della propria forza ripulsiva molecolare, che non cessa di operare il suo effetto rarefacente nemmeno dopo che le molecole furono legate fra sè a mano della coesione. Dunque, attesa questa attitudine rarefacente, che rimane sempre nelle molecole de' corpi solidi, e dalla quale veggiamo seguirne effetti visibili di tramutato aggruppamento molecolare, saremmo condotti *a priori* a dedurre, che le molecole de' corpi solidi fossero in generale per tenersi in un volume più grande che ne' corpi sciolti, cioè in istato di liquidità; conciossiachè quivi debbano risentirsi, com'è detto, per tutto intorno dell'opera premente del liquido o del mezzo in che si gittarono in forma elastica. Abbiamo già con ispecificata considerazione svelate le grandi difficoltà, che si attraversano all'esatta determinazione de' volumi molecolari de' corpi; onde si pare come per al presente lo estendere le cognizioni nostre fino a un cotal limite, si risolva in un desiderio a che la scienza aspira, senza speranza di vicina verificazione (1). Tuttavia, dove non si tratti della determinazione rispettiva de' volumi molecolari de' singoli corpi, ma solo di sapere in genere, se le molecole solide sieno in un volume più o men grande che le sciolte o liquide, senza veruna relazione di quantità, stimiamo che il lume fornitoci dall'esperienza debba aversi per sicura e immancabile scorta alle nostre deduzioni.

Ora, i Signori Plafair e Joule nell'anno 1846 istituirono un numero grande di sperienze coll'intendimento di determinare

(1) Vegg. *Dinamica chimica*; Tom. I, pag. 60. *Il lavoro di Joule nel 1846* (1)
Tomo XXV. P.^{te} II.^a

il volume molecolare de' corpi in istato di soluzione, comparativamente a quello in che sono allo stato solido, e trovarono costantemente, che il volume delle molecole in istato solido è più grande che in istato di soluzione, anzi secondo loro la relazione sarebbe :: 11 : 9. Noi, senza fare assegnamento veruno del valore numerico delle cifre allegate, sentiamo di non poterci astenere dalla accettazione del fatto, preso nella semplice significanza del più e del meno in volume delle molecole dei corpi nelle due condizioni diverse. Nel che stimiamo di doverci tenere vie più immobili, conciossiachè nello stesso tempo, essendosi dato il Signor Holker alla medesima investigazione, giunse, per rispetto alla predetta differenza de' volumi delle molecole dallo stato solido a quello di soluzione, agl' identici risultamenti, cioè che le molecole solide sono in un volume più grande che le sciolte (1). Ora questo lume fornitoci dalla materialità del fatto sperimentale, tenendosi in perfetto accordo cogli attributi di elasticità e quindi di compressibilità, in che per noi furono vedute le molecole de' corpi sciolti, e con che ci siamo fatti alla dichiarazione di alcuni speciali fenomeni, che le soluzioni medesime palesano, crediamo che basti a suggellare per modo la ragione dinamica della soluzione, che al muoverne più oltre dubbio sia tolta ogni via di considerata argomentazione.

(1) Vegg. *Report Annual*; 31 Marzo 1846, pag. 15 e seguenti.