

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCI.
1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

1° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

in un paese dell'emisfero sud, ove i giorni più corti corrispondono anche alla maggior distanza dal sole. [I sigg.ⁱ Curie hanno tentato, per questo scopo, un confronto dell'attività a mezzogiorno e a mezzanotte ⁽¹⁾: ma con esito negativo].

Fisica. — *Relazione fra l'indice di rifrazione e la densità dell'aria*. Nota di LUIGI MAGRI, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI ⁽²⁾.

Da qualche anno ho intrapreso uno studio sopra la rifrazione dei gas considerata in dipendenza della loro densità, e per ora credo conveniente la presentazione dei risultati relativi all'aria.

La legge che esprime tale dipendenza è espressa o dalla formola di

(1)
$$\frac{n^2 - 1}{d} = \text{cost.},$$

o da quella di

(2)
$$\frac{n - 1}{d} = \text{cost.},$$

che fu proposta a titolo empirico; o da quella del Lorentz

(3)
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{1}{d} = \text{cost.},$$

che si deduce dalla teoria elettromagnetica.

Le ricerche sperimentali sull'argomento sono numerose e importanti, e furono eseguite con due metodi diversi.

Il primo è fondato sulla misura della deviazione che subisce un raggio di luce che attraversa un prisma cavo riempito del gas in istudio, e fu usato nelle note esperienze di Biot e Arago, Le Roux e Kayser e Rune.

L'altro è il metodo interferenziale, e di esso si sono serviti il Fizeau, il Jamin, il Ketteler, il Mascart, il Lorentz, il Prytz e il Perrean.

A questo metodo spettano le misure più precise.

Le prime esperienze esatte ed estese sull'argomento sono quelle eseguite dal Mascart ⁽³⁾; questi osservava le frange del Talbot in uno spettro, e così poteva studiare nello stesso tempo l'indice di rifrazione del gas e la dispersione.

Studiò numerosi gas facendo variare la temperatura fra 0° e 40° e spingendo la pressione fino a 6 metri di mercurio, e trovò che quando la densità varia per effetto della pressione (fatta eccezione per l'ossido d'azoto

(1) M.^{me} Curie, loc. cit., pag. 149.

(2) Presentata nella seduta del 24 aprile 1904.

(3) Ann. de l'Éc. Norm. sup., t. 6, pag. 9, 1877.

e l'ossido di carbonio) il valore della (2) resta sensibilmente costante; mantenendo invece costante la pressione, e facendo variare la temperatura, trovò che il valore di n al crescere di t va diminuendo più rapidamente di quanto esiga la relazione

$$(n-1)(1+\alpha t) = n_0 - 1.$$

Risultato in contraddizione con quello trovato prima da Von Lang ⁽¹⁾ per l'aria che aveva riscontrato che il valore di n al crescere di t diminuisce meno rapidamente di quanto vorrebbe la legge teorica. Il Benoit ⁽²⁾ invece trovò verificata la legge suddetta pure per l'aria. Il Walker ⁽³⁾ recentemente riconfermò per l'aria il risultato di Von Lang estendendolo all'idrogeno, mentre per l'anidride carbonica e per l'anidride solforosa ritrovò le conclusioni del Mascart.

Del resto le esperienze del Lorentz ⁽⁴⁾, del Prytz ⁽⁵⁾ e del Bleckrode ⁽⁶⁾ mostrano che nessuna delle relazioni citate è esattamente verificata dall'esperienza, quantunque la seconda sia quella che più si accordi con questa.

Invece Chappuis e Rivièrè ⁽⁷⁾ sperimentando sull'aria e sull'anidride carbonica fino alla pressione di 20 atm. e di 29 atm. rispettivamente, trovarono che la formula di Gladstone e Dale è verificata dentro i limiti degli errori sperimentali; e ad una conclusione identica è arrivato recentemente il Gale ⁽⁸⁾ sperimentando sull'aria fino alla pressione di 19 atmosfere.

Come si vede, uno studio esteso sull'argomento offre un grande interesse per definire le controversie sopra alcuni punti. In particolare gioverà spingere le esperienze fino a pressioni molto alte e a temperature molto lontane dall'ordinaria, per decidere fino a qual punto le leggi teoriche concordano con i risultati sperimentali.

A tale scopo ho messo insieme un apparato che mi permette di misurare l'indice di rifrazione e la densità dei gas. Descriverò brevemente l'una e l'altra parte dell'apparato.

Misura degli indici. — Ho fatto montare nell'officina di questo Istituto un robusto rifrattometro di Jamin, con la disposizione ordinaria. Gli specchi avevano uno spessore di cm. 2,5, talchè i due fasci interferenti erano distanti l'uno dall'altro di circa 2 cm. Sul cammino di questi fasci era posto il vasetto contenente l'aria compressa.

⁽¹⁾ Pogg., Ann., 153, pag. 448, 1874.

⁽²⁾ Journ. de Phys., t. 8, pag. 451, 1889.

⁽³⁾ Phyl. Trans., 201, 435, 1903.

⁽⁴⁾ Wied., Ann., 11, pag. 70, 1880.

⁽⁵⁾ Wied., Ann., 11, pag. 104, 1880.

⁽⁶⁾ Journ. de Phys., 2 sér., t. 4, pag. 109, 1885.

⁽⁷⁾ C. R., 94, pag. 718, 1882.

⁽⁸⁾ Phys. Rev., 14, pag. 1 (1902).

Nelle presenti determinazioni ho usato due di tali vasetti di differente lunghezza; essi hanno la forma rappresentata dalla fig. 1. In un quadrello di acciaio di circa 3 cm. di lato è stato praticato un foro f/f' di un centimetro di diametro nel quale mediante la tubatura laterale l si fa penetrare l'aria compressa. Gli estremi di questo foro sono chiusi da due tappi a vite, in cui sono masticiati mediante glu marino due tronchi conici di flint termi-

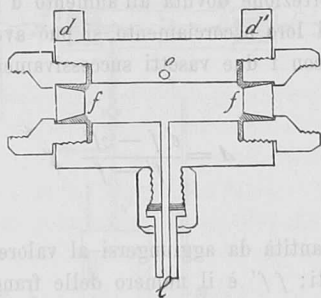


Fig. 1.

nati da due facce piane e parallele. Il diametro della base minore di questi coni è di un cm. e la lunghezza di ciascun tappo è di cm. 1,5.

Per compensare il ritardo prodotto sul raggio interferente che attraversa il vasetto dall'introduzione di questi tappi, a lato di essi su di una faccia del prisma ho posto altri due dadi pure di flint DD' dello stesso spessore e dello stesso indice di rifrazione.

Per avere la temperatura del vasetto e quindi anche quella dell'aria contenuta in esso, è praticato in o un foro che permette di introdurre un termometro nell'interno.

Ecco le dimensioni esatte dei due vasetti alla temperatura di 15° C.

Vasetto n. 1.

Lunghezza della camera d'aria. . . . cm. 0,6691

Spessore complessivo dei due tappi . . . " 2,9902

Vasetto n. 2.

Lunghezza della camera d'aria. . . . cm. 1,7852

Spessore complessivo dei tappi. . . . " 2,9902

I due vasetti differiscono fra loro solo per il blocco d'acciaio; i coni di flint masticiati nelle loro viti erano gli stessi e si potevano adattare indifferentemente all'uno e all'altro.

Per eseguir bene le misure delle variazioni della rifrazione dei gas con questo metodo, bisogna tener conto delle deformazioni che subisce il vasetto per effetto della pressione. Tali deformazioni consistono nell'allontanamento e nella compressione dei tappi di flint.

Ho istituito apposite misure per la determinazione di quest'allontanamento dei tappi, che per tutti e due i vasetti adoperati è risultato uguale e piccolissimo e cioè di cm. 0,009 per 200 atm.

Il valore della correzione dovuta all'aumento d'indice del flint che costituisce i tappi, ed al loro accorciamento, si può avere misurando gli indici di rifrazione dell'aria con i due vasetti successivamente con la formola

$$\Delta = \frac{e'f - ef'}{f' - f}$$

dove Δ significa la quantità da aggiungersi al valore delle lunghezze e, e' delle camere dei vasetti; f, f' è il numero delle frange passate coi due vasetti per la stessa variazione di pressione.

Misura della densità. — L'apparecchio per la misura delle densità è simile a quello del Gale; solo ho dovuto costruirlo in modo che servisse per alte pressioni.

Consiste in un cilindro d'acciaio di 20 cm. circa di lunghezza e 3 cm. di diametro, nel cui interno (fig. 2) è stata praticata una incameratura e pure cilindrica di 9 cm. di lunghezza e di 0,5 mm. di diametro.

Essa termina ai due estremi in due piccoli fori che possono esser chiusi a perfetta tenuta dai due maschi r, r' . Il rubinetto r toglie o stabilisce la comunicazione tra l'incameratura e il recipiente nel quale è il gas compresso di cui si suol determinare la densità; il rubinetto r' può togliere o stabilire la comunicazione col recipiente di vetro C. Per comodità di costruzione questa parte di acciaio fu fatta di due pezzi che si possono riunire a vite fra loro come mostra la figura. La tenuta era assicurata da una sottile guarnizione d'ebanite g .

Il recipiente C, nel quale si espandeva il gas contenuto nella incameratura e , era un tubo cilindrico molto robusto della lunghezza di circa 50 cm. e diametro di circa 6 cm. Gli aumenti di capacità che subiva questo cilindro per effetto della pressione erano assolutamente trascurabili, perchè per pressione di un metro di mercurio erano minori di $\frac{0,5}{10000}$ del volume totale.

Al cilindro stesso erano saldate due tubulature di vetro Q, Q' di circa un cm. di diametro interno e divise per un certo tratto.

La tubulatura superiore era unita al densimetro per mezzo di un giunto simile a quelli di Regnault, e portava un rubinetto in vetro per mezzo

del quale si poteva far sfuggire l'aria contenuta in C, o si poteva eseguirvi una rarefazione opportuna.

La tubulatura inferiore (che era lunga circa 80 cm.) era unita a un rubinetto a tre vie che stabiliva a piacere le comunicazioni tra questa camera

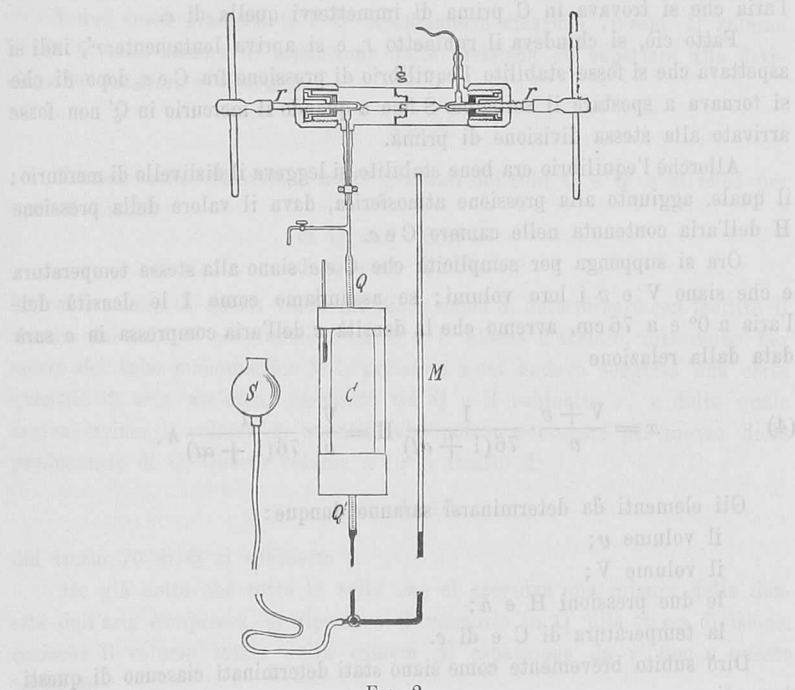


FIG. 2.

C, il serbatoio di mercurio S e il tubo manometrico M, il quale era stato scelto dello stesso diametro della tubulatura Q'.

Il serbatoio S poi era sorretto da un supporto scorrevole verticalmente, munito di un movimento a vite per i piccoli spostamenti. Il cilindro C alla sua volta era immerso in un bagno d'acqua nel quale pescava un termometro. Il blocco d'acciaio infine era circondato da un manicotto in ferro, pieno di mercurio. In questo mercurio era immerso un secondo termometro.

Ecco come si eseguiva una misura.

Si chiudevano il rubinetto r' e si apriva il rubinetto r , in modo che la camera C si riempisse dell'aria alla pressione di quella contenuta nel vasetto sperimentale. Intanto si ponevano in comunicazione tra loro la tubulatura Q', la canna barometrica M e il serbatoio di mercurio S, mediante l'apposito rubinetto a tre vie.

Si spostava poi il serbatoio S fino a che il mercurio in Q' arrivasse ad una determinata divisione, che per tutto il corso delle esperienze fu sempre la stessa. — Con un'ottimo catetometro di Nœ, il cui nonio dava il cinquantesimo di mm., si leggeva la differenza di livello tra il mercurio in Q' e in M. Questo dislivello, aggiunto alla pressione barometrica, dava la pressione h dell'aria che si trovava in C prima di immettervi quella di c .

Fatto ciò, si chiudeva il rubinetto r , e si apriva lentamente r' , indi si aspettava che si fosse stabilito l'equilibrio di pressione fra C e c , dopo di che si tornava a spostare il serbatoio S fino a quando il mercurio in Q' non fosse arrivato alla stessa divisione di prima.

Allorchè l'equilibrio era bene stabilito, si leggeva il dislivello di mercurio; il quale, aggiunto alla pressione atmosferica, dava il valore della pressione H dell'aria contenuta nelle camere C e c .

Ora si supponga per semplicità che C e c siano alla stessa temperatura e che siano V e v i loro volumi; se assumiamo come 1 le densità dell'aria a 0° e a 76 cm. avremo che la densità x dell'aria compressa in c sarà data dalla relazione

$$(4) \quad x = \frac{V+v}{v} \cdot \frac{1}{76(1+\alpha t)} H = \frac{V}{v} \cdot \frac{1}{76(1+\alpha t)} h.$$

Gli elementi da determinarsi saranno dunque:

- il volume v ;
- il volume V;
- le due pressioni H e h ;
- la temperatura di C e di c .

Dirò subito brevemente come siano stati determinati ciascuno di questi elementi.

a) Misura di v . — Ho eseguito questa misura pesando la quantità di mercurio necessaria per riempire completamente a 0° la camera c . In questa operazione ho usato disposizioni opportune per assicurarmi che dentro la camera non rimanessero incluse bolle di aria durante il riempimento e che in seguito tutto il mercurio racchiuso fra i rubinetti, e soltanto quello, uscisse per farne la pesata.

Questa operazione fu ripetuta tre volte e la media delle tre pesate è

cm³ 73,3341

che corrisponde a un volume di

cm³ 5,39384

Per avere il volume alle varie temperature, ho adottato come coefficiente di dilatazione cubica del blocco 0,0000333.

Poi ho misurato la deformazione del densimetro sotto pressione e mi sono assicurato che essa non ha influenza sui risultati.

b) Misura di V . — La determinazione del volume della camera di espansione compreso fra i due tratti graduati Q , Q' (fig. 2) fu fatta al solito modo, pesando il mercurio in esso contenuto ad una determinata temperatura.

I due tratti graduati Q e Q' comprendono ciascuno 70 mm. Il volume a 10° C. della camera di espansione dalla divisione 70 superiore alla divisione 70 inferiore è risultato:

$$\text{cm}^3 \quad 904,42$$

Furono anche calibrati i tratti graduati dei tubi Q e Q' e si ebbe per ogni divisione:

$$\text{di } Q \text{ cm}^3 \quad 0,0748$$

$$\text{di } Q' \text{ cm}^3 \quad 0,0770$$

La calibrazione di questi tratti mi diede modo di determinare con facilità il volume dei tubi di congiunzione tra Q e il blocco d'acciaio, misurando per mezzo del tubo manometrico M le pressioni a cui andava soggetta una certa quantità di aria asciutta, racchiusa tra Q e il rubinetto r , e della quale facevo variare il volume di quantità che potevo conoscere per mezzo della graduazione di Q . Questo volume a $10^{\circ},5$ risultò di

$$\text{cm}^3 \quad 14,10$$

dal tratto 70 di Q al rubinetto r .

Ho già detto che tutte le volte che si eseguiva una misura della densità dell'aria compressa, si riportava il mercurio in Q' alla stessa divisione, cosicchè il volume totale della camera di espansione da r' fino a questo tratto fu

$$V = \text{cm}^3 \quad 922,60 \text{ a } 10^{\circ}.$$

Come coefficiente di dilatazione cubica del vetro adottai il valore

$$0,00002649.$$

c) Determinazione di H e h . — Per la conoscenza di H e di h occorre misurare la pressione atmosferica, i dislivelli di mercurio fra Q' e il tubo manometrico M e le temperature del mercurio e del catetometro per le opportune correzioni.

d) Misura delle temperature nel blocco di acciaio nel vasetto del rifrattometro. — Per la misura di queste temperature ho adoperato due buoni termometri: uno di Baudin ed uno di Golaz. Essi non si trovano quasi mai alla stessa temperatura, ma differiscono sempre di quantità che al massimo arrivano a un grado.

Il valore di x dato dalla formula (4) è il valore della densità dell'aria nel blocco di acciaio la cui temperatura è t' ; per avere il valore della

densità nel vasetto del rifrattometro, che è ad una temperatura t'' , basta dedurlo dal valore di x mediante la formula

$$D = \alpha \{1 + \beta (t' - t'')\}$$

Per i valori di β mi sono servito delle tavole di Regnault e d'Amagat.

Andamento delle esperienze. — Le frangie di interferenza si osservavano per mezzo di un buon cannocchiale. Il vasetto e il densimetro erano riuniti con tubi di rame fra loro e con un robusto recipiente di acciaio della capacità di circa 3 litri, il cui ufficio era di rendere lente e regolari le variazioni di pressione quando si introduceva, o quando si lasciava sfuggire l'aria compressa; la qual cosa si poteva eseguire con la massima facilità per mezzo di due rubinetti a portata di mano dell'osservatore delle frangie. L'aria si aspirava da una torre di calce spenta e si comprimeva a 200 atmosfere in un grosso recipiente, d'onde veniva agli apparati facendola passare attraverso ad una torre con potassa caustica, dove si asciugava e perdeva le ultime tracce di anidride carbonica.

Le esperienze venivano fatte con pressioni crescenti e le letture venivano fatte ad ogni intervallo di 50 frangie o di 150, a seconda che si trattava del vasetto piccolo, o di quello grande.

Ho eseguito le prime esperienze con la luce del sodio, poi ho adoperato la luce dell'arco a mercurio nel vuoto corrispondente a una lunghezza d'onda di 0,5461 μ .

I risultati che sono la media di parecchie serie di esperienze, sono riportati nelle seguenti tabelle:

VASETTO PICCOLO.

Temp. medie	D	n	K $\frac{n-1}{d}$	$\frac{n^2-1}{n^2+1} \frac{1}{d}$
0°	1	1.0002929	5.364	0.0001953
14.6	14.84	1.0004338	5.349	0.0001947
14.2	28.52	1.008385	5.385	0.0001957
14.3	42.13	1.01241	5.393	0.0001959
14.3	55.72	1.01643	5.401	0.0001960
14.4	69.24	1.02044	5.406	0.0001961
14.4	82.65	1.02440	5.405	0.0001960
14.5	96.16	1.02842	5.410	0.0001961
14.5	109.56	1.03242	5.417	0.0001962
14.5	123.04	1.03633	5.406	0.0001956
14.6	136.21	1.04027	5.413	0.0001957
14.8	149.53	1.04421	5.413	0.0001956
14.9	162.76	1.04818	5.415	0.0001957
14.9	176.27	1.05213	5.420	0.0001954

VASETTO GRANDE.

Temp. medie	D	n	$K \frac{n-1}{d}$	$\frac{n^2-1}{n^2+1} \frac{1}{d}$
16° 3	16.67	1.004877	5.354	0.0001949
16. 3	32.12	1.009429	5.380	1954
16. 7	47.52	1.01401	5.396	1961
16. 2	62.92	1.01856	5.402	1960
16. 5	78.29	1.02311	5.403	1960
16. 6	93.64	1.02767	5.410	1960
16. 6	108.97	1.03221	5.413	1960
16. 8	124.30	1.03673	5.407	1957
16. 7	139.60	1.04128	5.405	1957
16. 9	154.78	1.04578	5.415	1956

Conclusioni. — I risultati riferiti dimostrano che l'indice di rifrazione dell'aria sotto pressione cresce più rapidamente di quando voglia la $\frac{n-1}{d} = \text{cost.}$; mentre la $\frac{n^2-1}{n^2+1} \frac{1}{d}$ sembra si mantenga sufficientemente costante, se si eccettuano i valori ottenuti al disotto di 30 atm., valori che non possono avere una grande precisione, perchè, per così piccole pressioni, il densimetro non si trova in condizioni di grande sensibilità.

Chimica. — *Sul congelamento delle soluzioni in solventi dimorfi* ⁽¹⁾. Nota di G. BRUNI e A. CALLEGARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I fenomeni di equilibrio eterogeneo che intervengono fra le differenti modificazioni di un corpo polimorfo sono state oggetto di molte ricerche sperimentali e negli ultimi tempi anche di studi teorici assai considerevoli basati sulla teoria delle fasi, cosicchè le nostre conoscenze intorno ad essi possono considerarsi come complete finchè ci si limita ai sistemi di un solo componente. Per ciò che riguarda i sistemi binari noi troviamo bensì vari importanti lavori sperimentali, come pure alcuni studi teorici molto pregevoli; tuttavia un quadro completo dei fenomeni di equilibrio eterogeneo in tali miscele manca ancora. È soprattutto da notarsi che i dati che noi possediamo si riferiscono quasi esclusivamente agli equilibri stabili di corpi enantiotropi; il caso della monotropia ed in genere il campo degli equilibri metastabili è quasi affatto trascurato.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.