

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

almeno in parte al crescere della ionizzazione con l'aumentare della diluizione. Infatti il grado di ionizzazione  $\alpha$  delle soluzioni di solfato di rame va crescendo da 0,17 per le 2-N. fino a 0,34 per quelle N/10.

Riassumendo, i risultati principali delle nostre esperienze sono:

1. La formazione di due setti distinti, osservata da Buscaglioni e Purgotti, allorchè le due soluzioni diffondentisi possono dare due precipitati, è confermata.

2. L'interpretazione secondo cui questo fatto sarebbe determinato dalla migrazione indipendente degli ioni non appare accettabile.

3. La spiegazione del fatto suaccennato deve cercarsi piuttosto, con grande verisimiglianza, nei fenomeni di soprassaturazione.

4. Si è accertato che le esperienze di diffusione in gelatina si prestano assai bene a dimostrare la idrolisi di sali colorati.

5. La ipotesi secondo cui i singoli ioni procederebbero con velocità inversamente proporzionale alla radice quadrata del loro peso non è accettabile, essendosi trovati vari casi, che stanno con essa nettamente in contraddizione.

6. L'osservazione di B. e P. che la velocità di migrazione è pressochè indipendente dalla concentrazione è confermata.

7. Sono pure confermate le esperienze di B. e P, intorno allo spostamento che subiscono i setti formati nella gelatina.

**Fisica.** — *I potenziali esplosivi ad alte pressioni.* — *Legge di Pachen* <sup>(1)</sup>. Nota dei dott. L. CASSUTO e A. OCCHIALINI, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

1. Secondo le moderne teorie sopra la scarica per scintilla dovrebbe esistere una notevole relazione fra il potenziale esplosivo, la pressione del gas e la lunghezza della scintilla supposta determinata in un campo uniforme.

Secondo il Townsend <sup>(2)</sup> la scarica nell'ipotesi suespressa sarebbe determinata simultaneamente dai joni positivi e da quelli negativi che urtando sopra le molecole neutre, provocherebbe la dissociazione di queste ultime; inoltre essa avverrebbe quando fra il numero  $\alpha$  dei joni prodotti da un jone positivo mentre percorre un centimetro e quello  $\beta$  dei joni prodotti da un jone negativo nello stesso percorso passa la relazione

$$(1) \quad \alpha - \beta \varepsilon^{(\alpha-\beta)a} = 0$$

dove  $\varepsilon$  è la base dei logaritmi neperiani e  $a$  è la distanza fra le lastre che servono da elettrodi.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica di Pisa diretto dal prof. A. Battelli.

<sup>(2)</sup> Phil. Mag. 6, 598, 1903.

Ora il Townsend osserva che il numero  $\alpha$  dei joni prodotti da un jone positivo durante il percorso di un centimetro, dipende naturalmente dall'intensità del campo  $\frac{V}{a}$  esistente fra le lastre e dalla densità  $d$ ; ora se si aumenta la densità  $d$  in maniera da farla diventare  $kd$ , il numero degli urti diventerà  $k$  volte maggiore che nel caso precedente; però contemporaneamente la strada libera di ogni jone diventa  $k$  volte minore e quindi anche l'energia posseduta da ogni jone nel momento dell'urto, diminuirebbe nel rapporto  $k$  se non si accompagnasse l'aumento di densità con un aumento nello stesso rapporto dell'intensità del campo fra gli elettrodi.

Ne consegue che  $\alpha$  è tale funzione di  $\frac{V}{a}$  e di  $d$ , che moltiplicando  $\frac{V}{a}$  e  $d$  per uno stesso numero anche  $\alpha$  rimane moltiplicato per questo numero: in altre parole  $\alpha$  è funzione omogenea di primo grado in  $\frac{V}{a}$  e  $d$ , ossia  $\frac{\alpha}{d}$  è funzione omogenea di grado zero nelle stesse variabili e quindi si può scrivere

$$\frac{\alpha}{d} = f\left(\frac{V}{a.d}\right).$$

Analogamente si ha

$$\frac{\beta}{\alpha} = \varphi\left(\frac{V}{a.d}\right).$$

Ora dalla (1) ricaviamo  $a$ :

$$a = \frac{1}{\alpha - \beta} \log \frac{\alpha}{\beta}$$

e sostituiamo per  $\alpha$  e  $\beta$  i valori trovati precedentemente; si ha

$$a = \frac{1}{d} F\left(\frac{V}{a.d}\right)$$

ossia

$$V = \Phi(a.d)$$

cioè: *per un dato gas il potenziale esplosivo in un campo uniforme dipende unicamente dal prodotto della densità del gas stesso per la distanza fra gli elettrodi.*

Questa legge è stata scoperta sperimentalmente dal Pachen (1) e porta il suo nome.

2. Risulta di qui che lo studio del potenziale esplosivo ad alte pressioni ha una importanza teorica assai rilevante; giacchè le legge di Pachen offre

(1) Wied. Ann. 37, 79, 1889.

un mezzo molto semplice per sottoporre a una prova sperimentale indiretta le ipotesi ora generalmente accettate sopra il meccanismo della scarica.

Le ricerche da questo punto di vista non sono numerose perchè, a parte le ricerche classiche del Pachen già citate e quelle del Carr (<sup>1</sup>), nessun'altra contribuzione è stata portata sopra questo argomento. Infatti non sono da classificare fra queste le indagini intraprese da diversi sperimentatori per stabilire la relazione fra la lunghezza della scintilla e il potenziale esplosivo, oppure fra quest'ultimo e la pressione, perchè queste ricerche non forniscono elementi bastanti per stabilire la dipendenza del potenziale esplosivo dalla densità e insieme dalla distanza. Di più essendo in generale eseguiti con elettrodi sferici mancano alla condizione esplicita posta a base della legge di Pachen.

Gli studi sperimentali del Pachen sono stati fatti al disotto della pressione atmosferica, quelli del Carr furono spinti fino alla pressione di 5 atmosfere e ambedue trovarono la legge verificata con grande approssimazione.

Le determinazioni del Carr, fatte non solo fra limiti estesi di pressione ma variando anche molto le distanze degli elettrodi, mostrano che la forma della curva che esprime  $V$  come funzione di  $a.d$  è assai prossimamente una iperbole avente gli assintoti paralleli agli assi coordinati, di modo che, per valori sufficientemente piccoli di  $a.d$ , i valori del potenziale  $V$  crescono rapidamente e finiscono per disporsi sopra una retta parallela all'asse delle ordinate.

4. Data l'importanza di queste ricerche, ci accingemmo ad estendere gli studi del Carr a pressioni molto elevate. Per questo costruimmo un apparecchio che essenzialmente era costituito da un robusto recipiente di ferro, nel quale si facevano scoccare le scintille fra due elettrodi piani e che è rappresentato dalla fig. 1.

Uno degli elettrodi  $E$  è attaccato a un'asta d'acciaio  $A$ , che dopo aver attraversato una serie di dischi di cuoio  $B$  sovrapposti dentro la cavità praticata su un pezzo pure di acciaio  $C$  e fortemente compressi dal premistoppa  $D$  per mezzo del dado  $F$ , si avvita su quest'ultimo.

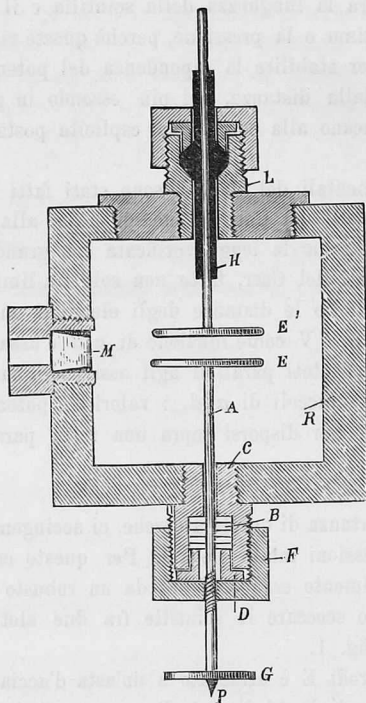
Il pezzo di acciaio  $C$  è poi avvitato sul recipiente; così l'elettrodo  $E$  è in comunicazione con la massa di quest'ultimo e si può muovere avanti e indietro girando il volano  $G$  posto all'estremità opposta dell'asta  $A$ .

L'altro elettrodo  $E'$ , invece, è fisso ed isolato; esso attraversa un bastone di ebanite  $H$  secondo l'asse ed è masticiato a questo con ceralacca. Il bastone di ebanite porta verso la metà della sua lunghezza un ingrossamento e può essere stretto a tenuta nella cavità del pezzo di acciaio  $L$  col solito premistoppa.

(<sup>1</sup>) Proc. Roy. Soc. 71, 374, 1903.

Sulla parete laterale del recipiente e di fronte agli elettrodi è praticato un foro chiuso da un tappo di quarzo M, che permette di vedere nell'interno le scintille.

Per stabilire il campo uniforme nel quale doveva scoccare la scintilla, si usarono dapprima due dischi piani; ma in questo caso si notò che le scin-



tille avvenivano di preferenza sugli orli dei dischi. Cercammo di eliminare questo inconveniente verniciando con un sottile strato isolante i dischi e lasciando scoperta solamente la regione centrale, ma questo non servì a nulla; d'altra parte un rivestimento con un grosso strato isolante se era sufficiente per obbligare le scintille a scoccare fra le regioni centrali, impediva l'avvicinamento dei dischi oltre un certo limite e rendeva complicate le misure della loro distanza.

Si ebbero invece ottimi risultati facendo gli elettrodi alquanto ricolmi nel centro e verniciando gli orli. In questo caso le scintille scoccarono sempre fra i centri e nulla impediva di avvicinare gli elettrodi fino a portarli a contatto.

Inutile dire che questi elettrodi furono accuratamente centrati e che il movimento di quello mobile avveniva esattamente lungo la linea dei centri. Il diametro degli elettrodi era di 4 centimetri e lo spostamento massimo dell'elettrodo mobile era di 6 centimetri. Ma noi, come vedremo, abbiamo utilizzato solamente una piccola frazione di questo spostamento.

4. Per rendere regolari le scintille, abbiamo rinchiuso nel recipiente un pezzo di pechblenda; la macchina elettrica usata era una grande Holtz a due dischi; le esperienze furono fatte nell'aria compressa da una pompa capace di raggiungere 200 atmosfere.

Il potenziale esplosivo era determinato mediante un elettrometro del Rigbi, la pressione mediante un ordinario manometro metallico; in quanto alla distanza fra i due elettrodi fu misurata nel seguente modo: disposto lo spinterometro verticale, si mirava con un catetometro una punta P posta sull'estremità dell'asta che porta l'elettrodo mobile, e si faceva la lettura quando gli elettrodi erano a contatto e quando erano alla distanza da determinarsi.

Per portare gli elettrodi a contatto, dapprima guardavamo attraverso al tappo di quarzo le scintille che avvenivano fra gli elettrodi e avvicinavamo quello mobile all'altro fino a farle sparire; allora giudicavamo che il contatto era avvenuto.

Però trovammo più sicuro adoperare per questa operazione una pila, i poli della quale si mettevano in comunicazione con gli elettrodi dello spinterometro attraverso a un galvanometro. L'avvicinamento degli elettrodi si faceva cautamente fino al momento in cui il galvanometro accusava, con una violenta deviazione, il contatto.

La misura della distanza degli elettrodi fatta con questo metodo riusciva della massima precisione, e ogni osservazione isolata era affetta da un errore medio che non superava il  $\frac{1}{100}$  di millimetro.

Il catetometro usato è un ottimo apparecchio costruito dal Nöe e permette la lettura fino al  $\frac{1}{200}$  di millimetro.

5. Il procedimento generale delle esperienze era il seguente: l'elettrodo posto in comunicazione con la massa del recipiente, veniva messo a terra, mentre l'altro elettrodo si manteneva in comunicazione con un polo della macchina elettrica, di cui l'altro polo era al suolo.

Così disposte le cose si comprimeva l'aria nel recipiente fino alla pressione di 100 atmosfere circa e si regolava la distanza degli elettrodi in modo da lasciare scoccare le scintille: letto il potenziale corrispondente, si lasciava sfuggire da un rubinetto l'aria per diminuire la pressione, poi si allontanavano gli elettrodi finchè il potenziale esplosivo non era ritornato uguale a quello della lettura precedente; così si continuava per pressioni decrescenti,

variando sempre la distanza in modo da mantenere il potenziale esplosivo costante.

6. Nelle tabelle seguenti riportiamo due serie di risultati; in esse la prima colonna contiene il potenziale esplosivo  $V$  espresso in unità arbitraria (divisioni della scala), la seconda la densità  $d$  del gas, nella terza la distanza  $a$  degli elettrodi e nell'ultima il prodotto  $a \cdot d$ .

$V$	$d$	$a$	$a \cdot d$
185	102.0	0.10	10.20
185	87.0	1.12	10.44
185	70.0	0.16	11.20
185	54.0	0.20	10.80
185	46.0	0.24	11.04
185	37.0	0.28	10.36
185	23.1	0.42	9.70
185	14.1	0.76	10.43
185	1.6	6.32	10.11
		<i>media</i>	10.69

$V$	$d$	$a$	$a \cdot d$
140	92.0	0.14	12.88
140	75.0	0.18	13.50
140	63.0	0.20	12.60
140	52.0	0.24	12.48
140	42.0	0.30	12.60
140	32.0	0.34	10.88
140	16.1	0.66	10.63
140	11.1	0.90	10.35
		<i>media</i>	12.03

In queste misure non ci fu possibile ottenere grandi variazioni del prodotto  $a \cdot d$  come sarebbe stato desiderabile, giacchè a 100 atmosfere la distanza esplosiva era di  $\frac{1}{10}$  di millimetro, ossia tale da non permettere una ulteriore diminuzione. Quindi per variare fra limiti più estesi il prodotto  $a \cdot d$  non c'era altra via che diminuire l'intervallo delle pressioni, o adoperare una macchina più potente; ma il vantaggio che si sarebbe ottenuto sarebbe

stato assai discutibile, perchè nel primo caso si sarebbe diminuito il campo dell'osservazione, nell'altro si sarebbe aumentata la distanza fra gli elettrodi in modo da non rendere più ammissibile l'ipotesi che il campo elettrico fra di essi fosse costante.

7. Per giudicare della precisione delle nostre determinazioni, vediamo di quali errori sono affette le nostre misure.

La misura della pressione era fatta con l'approssimazione di  $\frac{1}{10}$  di atmosfera e quella della distanza era affetta da un *error medio* di  $\frac{1}{100}$  di mm. Il prodotto *a.d* conseguentemente è, per quanto riguarda le misure, approssimato a meno del 10 %. Per conservare nella misura dei potenziali quest'ordine di approssimazione, sarebbe bastato fare la lettura dell'elettrometro a meno di 14 divisioni della scala; ma nel fatto la misura di V era assai più precisa, perchè era approssimata a meno del 3 %. Osservando allora che i diversi valori del prodotto *a.d* dati dalle tabelle non si discostano dalla media di più del 10 %, si conclude che *la legge di Pachen nell'intervallo fra la pressione atmosferica e quella di 100 atmosfere è verificata nei limiti degli errori di osservazione.*

#### Chimica. — *Intorno all'azione della luce sopra le ossime* (1).

Nota di R. CIUSA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Ciamician e Silber studiando l'azione della luce sull'o- e p-nitrobenzalantiossima, osservarono che esse si trasformano nelle rispettive sin-ossime.

Gli stessi autori (2) avendo esposto la m-nitrobenzalantiossima sospesa in benzolo alla luce per un mese, non osservarono nessun cambiamento apparente nel contenuto del tubo, e, aperto questo, trovarono che la sostanza sospesa nel benzolo fondeva a 119°, e quella che si otteneva dalle acque madri fondeva a 118°. Il punto di fusione dell' $\alpha$ -ossima pura essendo 121°, conclusero che in questo caso non era avvenuta alcuna trasformazione.

Per rendersi conto di questo differente comportamento dell' $\alpha$ -m-nitrobenzalantiossima rispetto alla  $\alpha$ -o-nitrobenzalantiossima e  $\alpha$ -p-nitrobenzalantiossima, prepararono col metodo di Beckmann la  $\beta$ -m-nitrobenzalantiossima, per la quale trovarono 95-100° per punto di fusione, e che sospesa in benzolo ed esposta alla luce (11-26 maggio) dette un prodotto che fondeva a 118-119°.

In base a questi risultati Ciamician e Silber conclusero come segue:

« L'ossima più stabile dell'aldeide m-nitrobenzoica, la forma fumaroide, è quella che fonde a 118-119°, oppure 121°, secondo il suo grado di pu-

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica agraria dell'Università di Bologna.

(2) Rendiconti Acc. dei Lincei, XII, 2°, 532; Berichte, 36, 4270.