

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

zioni è divenuta sufficiente per continuare la scarica, la quale procede senza che il fenomeno esplosivo si ripeta.

Nelle mezze oscillazioni che seguono la prima, l'eccitazione va continuamente diminuendo, quindi vanno via via associandosi e assottigliandosi le immagini dovute alle righe di alta eccitazione, finchè si raccolgono intorno al catodo e si manifestano solo verso i massimi di scarica, per poi scomparire del tutto. Ciò, ci vien rivelato dallo specchio rotante.

Se la scarica è di periodo lungo e con notevole autoinduzione nel circuito, allora la forte eccitazione si ha in modo ragguardevole soltanto nella pilota (che per la sua breve durata non contiene vapori), e — quasi sempre — intorno al massimo della prima mezza oscillazione; ma diminuisce poi rapidissimamente nelle successive, per restare apprezzabile solo nei massimi della corrente e in vicinanza del catodo. Il vapore metallico allora potrà emettere queste luci di alta eccitazione soltanto nella prima mezza oscillazione (durante la quale non sempre avrà potuto allontanarsi notevolmente dagli elettrodi) e nelle successive in vicinanza del catodo. È così che col crescere dell'autoinduzione le regioni che emettono queste righe, si vanno riducendo sempre più sottili nell'interno della scintilla e sempre più vicine agli elettrodi; mentre poi i vapori nel loro moto, attraversando una molto estesa atmosfera caldissima e ionizzata, seguiranno ad emettere per lungo tempo e abbondantemente luci di più debole eccitazione. L'esame nello specchio rotante conferma pienamente tutto ciò che ora si è detto, e con questi lenti periodi, si vede facilmente come nelle successive oscillazioni il vapore metallico venga riaccesso in vicinanza del catodo per le radiazioni di alta eccitazione con un procedimento analogo a quello delle righe d'aria, e cioè istantaneo nello stabilirsi e istantaneo nello spegnersi.

Chimica — Sulle densità delle soluzioni di trimetilcarbinolo e fenolo. Nota del Socio E. PATERNÒ e di A. MIELI.

In un lavoro precedente ⁽¹⁾ abbiamo considerato la curva di equilibrio fra soluzioni di acqua e trimetilcarbinolo e la fase solida corrispondente, ed inoltre abbiamo esaminato le densità e le viscosità delle suddette soluzioni. Ci siamo ora proposti di completare con alcune determinazioni di densità il lavoro già fatto da uno di noi sulle soluzioni di trimetilcarbinolo e fenolo ⁽²⁾. In questo furono determinate diverse temperature crioscopiche delle suddette soluzioni; i diversi valori ottenuti allora vengono ora qui riportati in un dia-

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, vol. 16, II (1907), pag. 153; Gazzetta Chim., vol. 37, II (1907), pag. 330.

⁽²⁾ Paternò e Ampola, Gazz. Chim., vol. 27, I (1897), pag. 519.

gramma temperatura-composizione (fig. 1). Data la natura delle esperienze allora fatte non possiamo, come già fu rilevato a suo tempo, garantire l'esattezza assoluta delle cifre ottenute che dovevano servire solamente a scopo orientativo; l'andamento delle curve però che ora disegniamo è perfettamente sicuro. Queste curve, come si vede, oltre i due punti estremi, presentano due massimi che dovrebbero corrispondere a due individui chimici, ed inoltre tre minimi corrispondenti a tre eutectici. Era interessante vedere se determina-

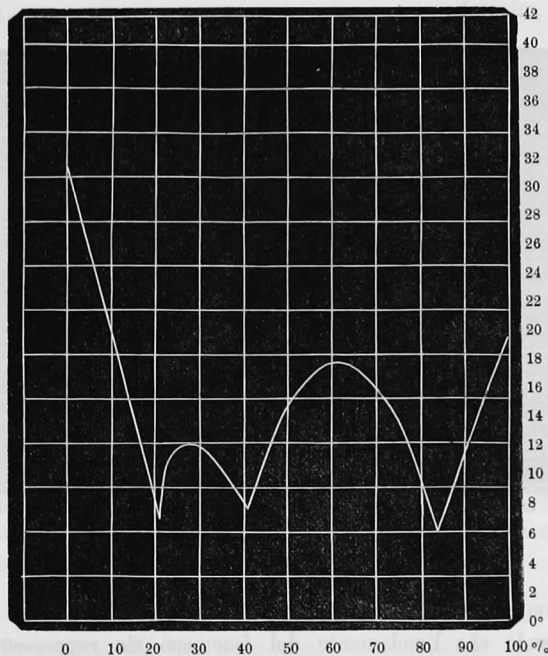


FIG. 1.

zioni di densità potevano in qualche modo far rilevare queste particolarità; nel caso del trimetilcarbinolo ed acqua infatti avevamo potuto riconoscere una certa corrispondenza fra densità e formazione di nuovi composti.

Le misure della densità sono state condotte con lo stesso metodo già descritto nel lavoro precedente. I valori ottenuti sono riportati nella tabella seguente (tab. I).

		TABELLA I.	
Trimetilcarbinolo	Fenolo	DENSITÀ	
		a 25°	a 46°
0,00	100,00	—	1,04546
20,37	79,63	1,0032	0,9852
51,75	48,25	0,9105	0,8918
70,77	29,23	0,8571	0,8375
75,13	24,87	0,8442	0,8238
100,00	0,00	0,78248	0,7561

I dati per il trimetilcarbinolo puro sono quelli già trovati nel lavoro precedente, quello per il fenolo a 46° è quello dato dalle tabelle del Landolt-Bornstein.

Se riportiamo i valori della tabella I su un diagramma densità-composizione, otteniamo una curva che si avvicina assai ad una retta che unisce i punti che danno le densità dei due prodotti puri (fig. 2). Nella figura la linea tratteggiata è appunto questa retta; quella continua è la linea che passa per i punti misurati.

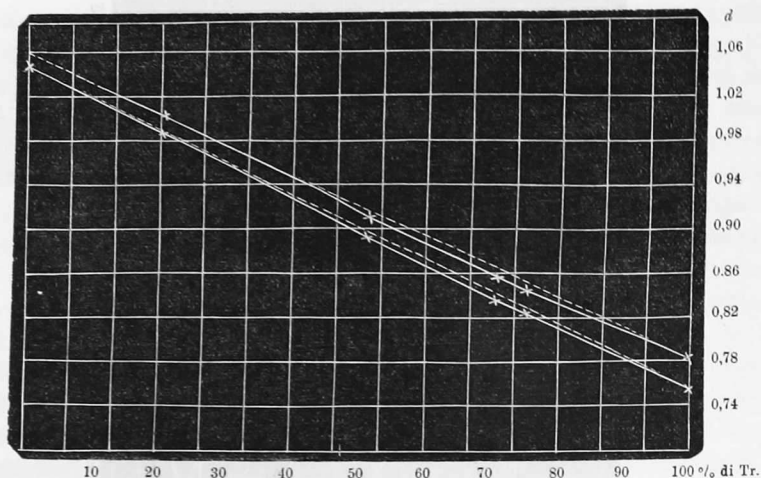


FIG. 2.

Possiamo anche calcolare i valori che si dovrebbero avere per le densità supponendo che l'andamento del fenomeno sia rappresentato da una retta. Abbiamo infatti che per la temperatura di 46° l'equazione di questa retta è

$$0,7561 x + 1,04546 (100 - x) = 100 d$$

dove x rappresenta la percentuale di trimetilcarbinolo.

Si ha allora:

$$d = 1,04546 - 0,0028936 x$$

Per la temperatura di 25°, non essendo possibile determinare il valore per il fenolo solo, si può prendere come base il punto che corrisponde ad una composizione del 20,37% di trimetilcarbinolo, e da questa estrapolare il valore per il fenolo solo. Abbiamo così per questo valore (y):

$$0,78248 \cdot 20,37 + y \cdot 79,63 = 100,32;$$

donde si ottiene

$$y = 1,0499.$$

Di qui si calcola subito per la retta delle densità a 25° la formola
 $0,78248 x + 1,0499 (100 - x) = 100 d$;

donde si ricava

$$d = 1,0499 - 0,002674 x.$$

Calcolando con queste due formole i valori per d e confrontandoli con quelli ottenuti sperimentalmente, otteniamo i risultati riuniti nella tabella II.

TABELLA II.

x Trim. %	DENSITÀ					
	a 25°			a 46°		
	calc.	trov.	diff.	calc.	trov.	diff.
0,00	1,0499	—	—	(1,04546)	1,04546	—
20,37	(1,0032)	1,0032	—	0,9865	0,9852	0,0013
51,75	0,9105	0,9105	0,0000	0,8957	0,8918	0,0039
70,77	0,8607	0,8571	0,0036	0,8407	0,8375	0,0032
75,13	0,8490	0,8442	0,0048	0,8279	0,8238	0,0041
100,00	(0,78248)	0,78248	—	(0,7561)	0,7561	—

È da notarsi come le differenze, abbastanza piccole, siano tutte positive, ossia come la densità trovata contrariamente a quello che avviene ordinariamente, sia minore di quella calcolata supponendo la densità stessa funzione lineare della composizione percentuale. Questo fatto del resto si manifesta chiaramente nella figura, nella quale si ha che la curva della densità si trova inferiormente alla retta che unisce i punti estremi.

Il fatto ora citato poteva far supporre che ci si trovasse davanti a soluzioni che formandosi dai loro componenti non subiscono variazioni di volume, o magari anche una dilatazione. Alcuni di questi casi, furono già studiati da uno di noi (1) in soluzioni di alcuni liquidi (2) per i quali si poteva escludere che si formassero nuovi individui chimici.

Nel nostro caso però si deduce che ciò non si è verificato. Siccome però è interessante avere la misura della contrazione (dilatazione negativa) che subiscono queste soluzioni quando si formano dai loro componenti, riportiamo i dati relativi a questa indagine nella tabella III.

Se il liquido nel formare la soluzione non si fosse dovuto dilatare nè positivamente nè negativamente, si sarebbe dovuto avere la relazione

$$pv = p'v' + p''v'',$$

(1) Paternò e Montemartini, Gazz. Chim., vol. 24, II (1894), pag. 179.

(2) Benzina con gli alcoli metilico, etilico, isopropilico, isobutilico e caproico e con l'acido acetico.

dove p, p', p'' e v, v', v'' sono rispettivamente le quantità e le densità della soluzione del primo componente (trimetilcarbinolo) e del secondo (fenolo). Nel nostro caso, essendo p 100 ed x la percentuale del trimetilcarbinolo, abbiamo

$$v = v' x + v'' (100 - x).$$

Di qui, sapendo che la densità è l'inverso della voluminosità, si ha subito per il valore della densità, supposto nullo il cambiamento di volume,

$$d = \frac{d' d''}{d' + x (d'' - d')}.$$

Mettendo i valori opportuni si hanno le seguenti formole per calcolare i valori che dovrebbero avere le soluzioni di trimetilcarbinolo e di fenolo ove si supponga la conservazione del volume:

$$d_{25} = \frac{82,1525}{78,248 + 0,2674 x}$$

$$d_{46} = \frac{79,046}{75,61 + 0,2893 x}.$$

I valori calcolati con queste formole e le differenze delle densità trovate si trovano nella tabella III, nella quale sono anche segnate le dilatazioni, ossia le differenze fra la voluminosità calcolata con l'ipotesi suddetta e quella effettivamente trovata.

TABELLA III.

x Trim. %	DENSITÀ			DILATAZIONE
	calcolata	trovata a 25°	differ.	
0,00	(1,0499)	—	—	—
20,37	0,9816	1,0032	— 0,0216	— 0,0219
51,75	0,8921	0,9105	— 0,0184	— 0,0227
70,77	0,8454	0,8571	— 0,0117	— 0,0162
75,13	0,8354	0,8442	— 0,0088	— 0,0125
100,00	(0,78248)	0,78248	—	—
0,00	(1,04546)	1,04546	—	—
20,37	0,9698	0,9852	— 0,0154	— 0,0161
51,75	0,8726	0,8918	— 0,0192	— 0,0247
70,77	0,8231	0,8375	— 0,0144	— 0,0207
75,13	0,8120	0,8238	— 0,0118	— 0,0176
100,00	(0,7561)	0,7561	—	—

Da questo lavoro si può dedurre soltanto che, fra la curva di equilibrio delle soluzioni di trimetilcarbinolo e fenolo e le fasi solide corrispondenti e l'andamento della curva delle densità di queste soluzioni, non vi è alcuna correlazione.