

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVI.

1909

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1909

Una volta che il tubo è giunto al vuoto catodico, lasciando continuare l'eccitazione, prima di giungere alla fusione, si hanno altre variazioni di colore la cui entità varia da sostanza a sostanza. Ciascuna di queste variazioni di colore comincia sempre bruscamente in una piccolissima area in corrispondenza al centro della zona colpita dal fascio di raggi catodici e si va poi gradatamente estendendo a tutta la superficie mentre in mezzo compare la nuova colorazione; riporto qui alcuni esempi, avvertendo che la colorazione scritta in corsivo corrisponde alla fusione della sostanza:

Antracene	verde	rosso-bruno	verde	<i>giallo-bruno</i>
Fenantrene	bianco	celeste-verdastro	<i>violetto</i>	—
Fluorene .	celeste	<i>violetto</i>	—	—
Retene .	bleu scuro	rosso	celeste-verdastro	<i>bleu scuro</i>
α -Naftolo.	rosa-violaceo	<i>celeste</i>	—	—
Naftolo .	rosa-violaceo	celeste-verdastro	<i>violetto</i>	—

Variazioni di colore dello stesso genere vennero osservate anche ai raggi anodici; per esempio:

Antracene	rosso-marrone	rosa	—
Fenantrene	celeste	rosa	bianco
Retene .	rosso-arancio	celeste	—

Non ho potuto finora trovare la ragione di queste variazioni di colore per la difficoltà che si incontra nelle osservazioni causa l'impedimento che all'osservazione un po' minuta produce il depositarsi del vapore della sostanza sulle pareti del tubo a vuoto; questo vapore forma una patina opaca e per di più luminescente molto vivacemente per conto proprio.

Fisico-chimica. — *Tensioni di vapore a bassa temperatura* (1).

Nota di LUIGI ROLLA, presentata dal Corrispondente A. GARBASSO.

1. Per una reazione che avvenga, in un sistema omogeneo, secondo lo schema:

$$(1) \quad \nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \dots = \nu'_1 a'_1 \dots$$

la costante di equilibrio K soddisfa alla condizione:

$$(2) \quad q = -RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$$

dove q è il calore svolto, R la costante dei gas e T la temperatura assoluta. Per ciascuna sostanza che prende parte alla reazione definita dalla (1) il

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisico-Chimica dell'Università di Berlino, diretto dal prof. Nernst.

calore di vaporizzazione è dato dall'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$(3) \quad \lambda = T \frac{dp}{dT} (v - v_0)$$

che, ponendo

$$p = \xi RT \quad \text{con} \quad \xi = \frac{1}{v}$$

e trascurando v_0 , troppo piccolo in confronto a v , si trasforma nella

$$(4) \quad \lambda - RT = RT^2 \frac{d \ln \xi}{dT}$$

Ora, ammettendo che

$$(5) \quad q' = \lambda - RT = \lambda_0 + aT + bT^2 + cT^3 + \dots$$

si ha, arrestando lo sviluppo al secondo termine,

$$(6) \quad \frac{d\lambda}{dT} = a + R + 2bT = H_v - h_0 + R$$

con

$$(7) \quad H_v = \alpha + 2\beta T \text{ (calore molecolare del vapore a volume costante).}$$

$$(8) \quad h_0 = \alpha_0 + 2\beta_0 T \text{ (calore molecolare della forma di condensaz. del vapore).}$$

e quindi, per integrazione

$$(9) \quad \ln \xi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha - \alpha_0}{R} \ln T + \frac{\beta - \beta_0}{R} T + \dots + i$$

essendo i una costante.

Un ragionamento del tutto analogo, conduce ad esprimere l'integrale della (2) colla

$$(10) \quad \ln K = -\frac{q'_0}{RT} + \frac{\sum \nu \alpha}{R} \ln T + \frac{\sum \nu \beta}{R} T + \dots + I$$

dove I rappresenta la costante d'integrazione.

Il lavoro massimo della reazione isotermica e reversibile viene espresso da

$$A = RT (\ln K - \sum \nu \ln \xi)$$

e il calore svolto

$$q = q'_0 - \sum \nu (\lambda - RT).$$

Ammettendo, secondo la teoria di Nernst ⁽¹⁾ che

$$(12) \quad \lim_{T=0} \frac{dA}{dT} = \lim_{T=0} \frac{dq}{dT},$$

⁽¹⁾ Gött, Nachr. Heft I (1906); *Experim. and theoret. applications of Thermodynamics to Chemistry*, London 1907; *Theoretische Chemie* 1909, pag. 699 e segg.

si ottiene, con facili trasformazioni

$$(13) \quad \sum v_i = I.$$

La costante d'integrazione della (2) si lascia dunque esprimere mediante la somma delle costanti che risultano dall'integrazione della (3) applicata a ciascuna delle sostanze che entrano nella reazione. Questa costante ha un notevole significato nella teoria. Ad essa Nernst dette il nome di « costante chimica », e la determinazione delle tensioni di vapore viene ad assumere una importanza fondamentale.

La formula che permette di calcolare con grande approssimazione le curve di tensione di vapore viene dedotta dal Nernst integrando la (3) e ponendo

$$(14) \quad p(v - v_0) = RT \left(1 - \frac{p}{\pi} \right)$$

e

$$(15) \quad \lambda = (\lambda_0 + 3,5T - \varepsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{\pi} \right).$$

Si ha così

$$(16) \quad \log_{10} p = - \frac{\lambda_0}{4,571} T + 1,75 \log T - \frac{\varepsilon T}{4,571} + C$$

dove p indica la tensione di vapore in atmosfere alla temperatura assoluta T , e λ_0 , ε , C sono delle costanti.

La (14) è ricavata empiricamente, e in essa v è il volume molecolare del vapore, v_0 quello del liquido, e π la pressione critica. Nella (15), λ_0 è il calore di condensazione allo zero assoluto ed ε una costante. Ricordando le (5), (6), (7), (8), si ha

$$\lambda = \lambda_0 + (R + \alpha - \alpha_0) T + (\beta - \beta_0) T^2$$

e si pone

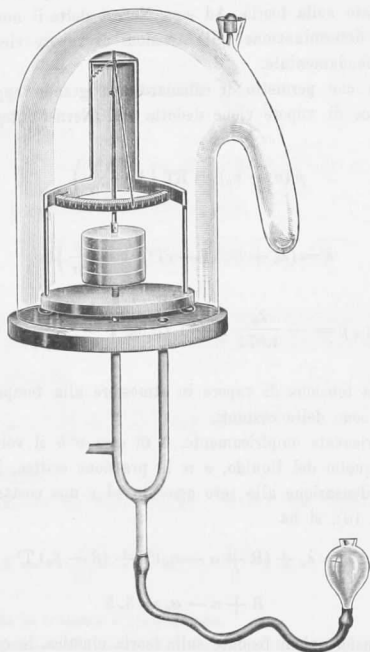
$$R + \alpha - \alpha_0 = 3,5$$

in seguito a considerazioni fondate sulla teoria cinetica, le quali portano ad ammettere che allo zero assoluto, il calore molecolare del vapore a pressione costante superi di 3,5 grammi-calorie il calore molecolare della sostanza condensata.

2. L'apparecchio che ho adoperato fu costruito nell'Istituto di Fisico-Chimica di Berlino su disegno del prof. Nernst. Esso consta essenzialmente di quattro scatole metalliche sovrapposte in comunicazione, mediante un tubo di vetro che si unisce alla più bassa, colla pompa a mercurio (fig.).

La più alta è connessa con un'asticella di ottone che finisce con un sottile filo di rame saldato con un asse mobile sopra due coltelli. Una spirale fa da contrappeso. L'asse mobile porta un ago sottile che si muove

sopra una scala, in seguito alle deformazioni elastiche delle scatolette. Una campana di vetro, la cui forma si vede chiaramente nella figura, è incollata al piano su cui posa l'apparecchio, ed è in comunicazione colla pompa. Con questa viene dunque ad essere unito un tubo ad U a cui si attacca, inferiormente, un tubo di gomma che termina in un piccolo serbatoio di mer-



curio, il quale vien posto circa un metro più basso dell'apparecchio. Mentre si fa il vuoto, il mercurio sale, e quando il vuoto è completo, si alza il serbatoio fino ad isolare le due branche del tubo ad U. Con un dispositivo facile ad immaginarsi che è stato soppresso, per semplicità, nella figura, s'impedisce che qualche bolla d'aria, diffondendo attraverso il tubo di gomma, penetri nell'apparecchio. Basta perciò saldare l'appendice del tubo ad U perpendicolarmente all'asse di un tubo di vetro più grosso e lungo pochi centimetri e diretto all'insù, il quale sia da un'estremità chiuso alla lampada e dall'altra

saldato ad un piccolo tubo a cui si attacca la gomma. In tal modo si viene ad avere una celletta, compresa fra due colonne di mercurio, dove si potrà fermare l'aria.

La sostanza da esaminare si versa nella provetta in cui termina la campana sopraricordata mediante un'apertura costituita da un piccolo tubo su cui poi viene ad adattarsi un tappo smerigliato. Un minuscolo serbatoio saldato inferiormente al tubetto, permette di chiudere col mercurio a perfetta tenuta.

Raggiunta la temperatura alla quale si ritiene che la sostanza non abbia un'apprezzabile tensione di vapore, dopo aver fatto il vuoto completo nello apparecchio si toglie la comunicazione fra la campana e la scatoletta, e si fa la lettura della scala. Dopo si porta la sostanza ad una temperatura alla quale si vuol misurarne la tensione di vapore e si conta il numero dei gradi di cui si sposta l'ago. Indi si ripetono le due letture un numero grande di volte affine di eliminare, per quanto è possibile, le cause di errore.

Ma intanto, per avvicinarsi di più al funzionamento ideale dell'apparecchio, bisogna che esso sia mantenuto completamente secco, e ciò si ottiene ponendo, tra la pompa e il tubo ad U un tubo di anidride fosforica.

La scala è divisa in 100 gradi. Per trovare la pressione espressa in millimetri di mercurio a cui corrisponde un grado, basta tarare l'apparecchio con un manometro a olio di paraffina di densità nota. Questo manometro viene saldato al braccio del tubo ad U, che comunica colla campana mediante un prolungamento munito di un sottilissimo lungo capillare volto allo insù o lateralmente e provvisto di una chiavetta. Si fa il vuoto, si isolano scatolette dalla campana, e si manda, mediante il capillare, tanta aria nell'apparecchio necessaria per far deviare l'ago di un certo numero di gradi, e poi si misura con un catetometro la differenza fra l'altezza dell'olio nelle due branche del manometro. Si ebbero per es. i seguenti valori:

Numero di gradi	Mill. di olio	Mm. Hg.	$\frac{\text{Mm. Hg.}}{\text{gradi}}$
75,6	8,7	0,565	0,00714
68,85	7,95	0,517	0,00751
52,9	6,075	0,394	0,00746
40,3	4,45	0,289	0,00717

Media 0,00730

Ciascun numero di questa tabella è la media tra parecchie osservazioni. Dunque si può ritenere che un grado della scala corrisponda a 0,00730 mm. di mercurio, e questa sensibilità si mantiene costante. Essa fu verificata spesso volte nel corso delle esperienze.

3. Le prime misure, fatte anche allo scopo di avere un controllo sulla bontà dell'apparecchio, furono eseguite sopra il ghiaccio, giacchè esistono per la tensione di vapore di questa sostanza molte determinazioni alcune delle quali recentissime e precise dovute a Scheel e Heuse (¹).

La temperatura alla quale fu determinato lo zero della scala, ossia la uguaglianza della pressione nella campana e nelle scatolette, fu di -80° centigradi, e fu raggiunta mediante una miscela, costantemente agitata, di alcool e di grandi quantità di acido carbonico solido.

Le diverse temperature poi, a cui furono fatte le misure si ottenevano pure con miscele di concentrazione variabile di alcool e CO_2 solido e venivano misurate con un termometro a pentano previamente tarato.

I risultati sono riassunti nella seguente tabella:

temperatura	tensione in mm. di Hg.
— 48,5	0,062
— 38,5	0,117
— 30,0	0,285

Dalle misure di Scheel e Heuse si ottengono, per interpolazione, i seguenti valori:

— 43,5	0,064
— 38,3	0,114
— 30,0	0,288

La concordanza è soddisfacente.

4. Ho eseguito delle misure sulla naftalina solida affine di investigare maggiormente il comportamento di questa sostanza in relazione alla tensione di vapore. È noto infatti che le determinazioni di Allen (²) e di Barker (³) portavano ad anomalie inspiegabili, essendochè solo per temperature superiori a 15° , i valori trovati concordavano con quelli teorici calcolati colla formula di *Nernst*. E precisamente le tensioni di vapore della naftalina a 0° C. e a $10^{\circ},5$ sono assai poco diverse fra di loro, tantochè la prima supera del 177% e la seconda del 24% quella teorica. Ciò poteva far supporre che il metodo dinamico seguito dai due autori citati sia in difetto quando si tratta di piccole tensioni.

La naftalina adoperata proveniva da *Kahlbaum*. Fu cristallizzata dall'alcool, lavata ripetutamente con acqua distillata e poi purificata per riscaldamento a 130° C. Per le esperienze, lo zero della scala fu posto a -20° C, e questa temperatura fu raggiunta con una miscela di cloruro sodico e ghiaccio. Il termometro adoperato era un ottimo termometro a mercurio, controllato.

(¹) *Ann. d. Physik* (1909), XXIX, 723.

(²) *Journ. Chem. Soc. Trans.* 1900, vol. 77.

(³) *Dissertation*. Berlin, 1909.

Si ebbero i risultati seguenti:

t	p. (mm. Hg.)
0,0	0,008784
15,0	0,03806

La « costante chimica » si può calcolare, secondo la teoria di Nernst, colla formula

$$C = 1,1 a$$

dove a è il coefficiente della formula di Van der Waals:

$$(17) \quad \log \frac{\pi}{p} = a \left(\frac{\tau}{T} - 1 \right)$$

essendo τ la temperatura critica. Quando si pone in questa espressione $\pi = 39,2$ atmosfere e $\tau = 741,2$, si ha

$$C = 3,566.$$

Così calcolò Barker (1) la costante C della formula (16) per la naftalina, giacchè è vero che la formula (17) vale solo per i liquidi, ma il valore di C non muta per lo stato di aggregazione. Coll'aiuto della (16) si ricava, dai dati sperimentali,

$$\varepsilon = 0,00431 \quad , \quad \lambda_0 = 15710 \text{ calorie.}$$

In tal modo si trova

t	p. (calcol. in mm. di Hg.)	p. trovato
0,0	0,0083	0,00878
15,0	0,0396	0,0381

5. Fu preso in esame il bromobenzolo e l'iodiobenzolo le cui tensioni di vapore, a partire da 30° C, furono misurate con grande precisione da Joung (2).

Le due sostanze furono purificate per distillazione ripetuta. Per l'iodiobenzolo si ebbero per il punto di ebollizione 187°,5 alla pressione di 745,4 mm. di mercurio.

Le mie misure erano completamente comparabili con quelle di Joung che aveva trovato

187,5	sotto la pressione di	744,1 mm.
187,6	"	746,3 "
188,05	"	752,7 "

(1) Loc. cit., pag. 27.

(2) Journal Chem. Soc. 55, 486 (1889).

I risultati medi di misure, molte volte ripetute, sono:

temperatura	p. (trovato)
— 25,8	0,0189
— 19,8	0,0310
— 11,5	0,0701
— 8,1	0,0887.

Le temperature furono misurate con un ottimo termometro a mercurio controllato, e lo zero della scala fu posto a $-80^{\circ},0$.

Se si calcolano i valori di p dalla (16) si trova una completa concordanza tra la teoria e l'esperienza. Per il calcolo delle costanti λ_0 , ε , C si presero tre punti della curva delle tensioni di vapore e precisamente quelli corrispondenti alla temperatura $160^{\circ},0$ (Joung), $67^{\circ},46$ (interpolazione) e $-25^{\circ},08$ (Rolla). Si ebbe

$$\begin{aligned} \frac{\lambda_0}{R'} &= 2676,9 & R' &= 4,571 \\ \frac{\varepsilon}{R'} &= 0,00403 \\ C &= 2,995 \end{aligned}$$

In tal modo è possibile costruire la seguente tabella:

t	p		t	p	
	calcolato	trovato		calcolato	trovato
— 25,8	0,0189	0,0189	100,0	50,12	50,44
— 19,8	0,0312	0,0310	110,0	73,62	74,04
— 11,5	0,0667	0,0701	120,0	105,9	106,15
— 8,1	0,0898	0,0887	130,0	147,5	148,96
			140,0	204,6	204,89
30,0	1,476	1,48	150,0	276,0	276,7
40,0	2,792	2,73	160,0	367,43	367,43
50,0	5,129	4,83	170,0	479,8	480,4
60,0	8,223	8,24	180,0	618,1	619,26
70,0	13,46	13,57	190,0	787,8	787,88
80,0	21,53	21,64	200,0	984,0	986,30
90,0	33,12	33,50			

Per il bromobenzolo si ha pure una buonissima concordanza tra l'esperienza e la teoria.

Le misure furono fatte su bromobenzolo di Kahlbaum che, purificato per distillazione, bolliva a $155^{\circ},4$ sotto una pressione di 743,9 millimetri di mercurio, in completo accordo colle determinazioni di Joung. Si ebbero i seguenti valori:

t	p
— 26,1	0,0956
— 20,0	0,164
— 18,5	0,186
— 17,7	0,191

Scogliendo, dalla curva delle tensioni di vapore i tre punti corrispondenti alle temperature 140°,0 (Joung), 60°,0 (Joung), — 20°,0 (Rolla) si hanno i seguenti valori per le costanti:

$$\frac{\lambda_0}{R} = 2513,6$$

$$\frac{\varepsilon}{R} = 0,004612$$

$$C = 3,227$$

$$R' = 4,571$$

Dunque si può calcolare la seguente tabella:

t	p		t	p	
	calcolato	trovato		calcolato	trovato
— 26,1	0,0957	0,0956	100,0	141,5	141,23
— 20,0	0,164	0,164	110,0	199,8	199,26
— 18,5	0,1875	0,186	120,0	275,2	275,26
— 17,7	0,210	0,191	130,0	372,1	373,02
			140,0	496,02	496,02
30,0	5,76	5,67	150,0	645,2	651,0
40 0	10,06	10,00	160,0	836,8	840,8
50,0	16,89	16,92	170,0	1048,5	1071,6
60,0	27,59	27,54	180,0	1310,9	1349,3
70,0	43,25	43,31	190,0	1620,2	1679,9
80,0	66,46	66 01	200,0	1961,4	2070,1
90,0	97,86	97,80			

6. La grande sensibilità dell'apparecchio di Nernst e la precisione dei risultati che con esso si ottengono è dimostrata dalle misure soprariportate e si può ritenere che esso possa portare dei grandi vantaggi per la determinazione sperimentale degli equilibri coi soli dati termici. D'altra parte la formula proposta da Nernst per il calcolo delle tensioni di vapore ha ricevuto una nuova e brillante conferma.

Io desidero ringraziare il prof. Nernst per l'ospitalità gentile che egli mi ha accordato nell'Istituto di Berlino, e soprattutto per i benevoli consigli e l'amoroso interessamento di cui volle onorarmi.

Fisica. — *Sulle osservazioni sismiche.* Nota del dott. ANTONINO LO SURDO, presentata dal Socio RÒITI.

Chimica. — *Composti del rame coll'albumina d'uovo.* Nota di ALBERTO SCALA e GIUSEPPE BONAMARTINI, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.