

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCLXXXIX.

1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

PUBBLICATI PER CURA DEI SEGRETARI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

RENDICONTI
DELLE SEDUTE
DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 21 febbraio 1892.

Presidenza del Socio anziano D. COMPARETTI.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisica. — *Sul metodo di Cailletet e Colardeau per la determinazione del punto critico.* Nota del dott. G. P. GRIMALDI, presentata dal Socio BLASERNA.

• Nel marzo 1891 i signori Cailletet e Colardeau hanno pubblicato (1) un nuovo metodo per la determinazione del punto critico dei corpi, il quale presenta sui metodi abituali questo vantaggio, che permette di operare dentro recipienti metallici opachi.

• Tale metodo è il seguente: si racchiudono successivamente in un recipiente di volume costante diverse quantità del corpo da cimentare, e per ognuna di esse si determina la pressione necessaria a mantenere costante il volume, alle diverse temperature. Le diverse quantità di sostanza impiegate devono essere tali, che per nessuna di esse il corpo passi allo stato di vapore soprarscaldato, o sia liquefatto totalmente prima che si raggiunga la temperatura critica, ma che vi arrivi sempre allo stato di vapore saturo.

• Ciò posto, se si costruisce un diagramma, nel quale si prendono come ascisse le temperature, e come ordinate le pressioni ottenute a volume costante,

(1) Comptes rendus de l'Acad. des Sciences. T. CXII, pag. 563 (1891).

per ogni quantità di liquido impiegato si ottiene una curva. Le diverse curve, secondo gli autori, coincidono fino ad un certo punto, al di là del quale ognuna di esse prenderà una direzione particolare. L'ascissa del punto d'incontro dà la temperatura critica, l'ordinata la pressione critica.

• In una Nota successiva (1), gli autori descrivono alcune esperienze anteriormente fatte con l'acqua seguendo il metodo suesposto e danno il diagramma delle varie curve trovate. Essi dicono in proposito: « I punti che hanno servito al tracciato di questa figura sono in numero di 60 circa, e sono stati ottenuti per mezzo di sei serie di esperienze fatte con altrettante diverse quantità di acqua: le sei curve ottenute separatamente in ogni serie, coincidono fino ad un punto, che corrisponde sensibilmente all'ascissa di 360°; a partire da questa, le sei curve divergono nettamente, e ciascuna di esse prende una direzione speciale. Noi dobbiamo concludere che la temperatura critica dell'acqua, determinata dall'ascissa di questo punto di divergenza, è di 365° ».

• In una successiva edizione del detto lavoro (2), gli autori osservano che se si facesse variare fra limiti troppo grandi le quantità di liquido impiegate (esclusi sempre i casi estremi già di sopra accennati) le curve cesserebbero di separarsi sensibilmente in un punto unico: quindi l'esperienza deve essere condotta in modo che le quantità di acqua varino fra limiti sufficientemente ristretti. Essi però non dicono quali sieno stati per l'acqua tali limiti, nè danno i risultati numerici delle loro misure.

• Gli autori poi soggiungono che, per assicurarsi dell'esattezza del loro metodo, hanno voluto verificarlo sopra un corpo di cui il punto critico fosse conosciuto. Per ciò fare essi ricorsero a due esperienze di Cagniard de Latour, fatte con diversi rapporti fra la capacità del tubo e la quantità di liquido impiegato. In queste esperienze, assieme alle temperature, erano state misurate, almeno in modo approssimativo, in atmosfere, le pressioni, mediante un manometro ad aria compressa.

• Queste condizioni, dicono gli autori, sono precisamente quelle delle loro ricerche: essi hanno dunque potuto costruire, coi soli dati di Cagniard de Latour due curve, ed hanno constatato che si conservano parallele fino alla temperatura di 190° circa e divergono in seguito *della maniera la più netta*. L'ordinata del punto di divergenza corrisponde, secondo gli autori, alla pressione di 38 atm.: valori questi ammessi oggidì per la temperatura e pressione critica dell'etere.

• Poco persuaso della attendibilità di una simile verifica (3) mi è parso

(1) Comptes rendus de l'Acad. des Sciences. T. CXII, pag. 1170 (25 maggio 1891).

(2) Journal de Physique. T. X, 2^{me} série, pag. 383, 1891.

(3) Le ragioni che mi inducono a non attribuire alla verifica in parola molto peso sono le seguenti:

Gli autori non dicono quali sono le esperienze di Cagniard de Latour che hanno

però importante il sottoporre il metodo del Cailletet e Colardeau ad un controllo rigoroso e completo, per vedere fino a qual punto si può ritenere esatto il punto critico dell'acqua così determinato. Ho voluto perciò vedere se esistessero altri dati sperimentali relativi a corpi dei quali il punto critico è bene determinato, che permettessero di applicare ad essi il metodo suaccen-

servito alla costruzione delle loro curve: però dalle ricerche da me fatte risulta che i lavori del detto autore sul punto critico sono pubblicati nei T. XXI, XXII, XXIII (serie seconda) degli *Annales de Chimie et de Physique* (1822-1823): altre memorie non ho potuto rintracciare, e non sono neanche menzionate nell'accuratissima bibliografia del Pogendorff. Fra le esperienze del Cagniard de Latour pubblicate in tali volumi, due sole serie sembrano prestarsi alla verifica desiderata dai sigg. Cailletet e Colardeau e sono quelle pubblicate a pag. 411-412 del T. XXII e che qui trascrivo:

VOLUME ALLO STATO DI VAPORE O CAPACITÀ DEL TUBO 20 PARTI

Temperatura Réaumur	Pressioni quando il volume allo stato liquido è		Differenza	Temperatura Réaumur	Pressioni quando il volume allo stato liquido è		Differenza
	7 parti	3 1/2 parti			7 parti	3 1/2 parti	
80°	5,6 ^{atm}	—	—	180°	68,8 ^{atm}	63,5 ^{atm}	— 5,3 ^{atm}
90	7,9	—	—	190	78,0	66	— 12,0
100	10,6	14,0 ^{atm}	+ 3,4 ^{atm}	200	86,3	70,5	— 15,8
110	12,9	17,5	+ 4,6	210	92,3	74	— 18,3
120	18,0	22,5	+ 4,5	220	104,1	78	— 26,1
130	22,2	28,5	+ 6,3	230	112,7	81	— 31,7
140	28,3	35	+ 6,7	240	119,4	85	— 34,4
150	37,5	42	+ 4,5	250	123,7	89	— 34,7
160	48,5	50,5	+ 2,0	260	130,9	94	— 36,9
170	59,7	58	— 1,7				

Se si costruiscono graficamente le curve date dai soprariferiti valori, prendendo come ascisse le temperature e come ordinate le pressioni, si vede che le curve non sono mai parallele, ma presentano curvature diverse, ed invece di divergere nei punti corrispondenti alla temperatura di 190° c. convergono fino ai punti aventi per ascissa 210° c. dove si incontrano: ciò che del resto, indipendentemente dalle costruzioni grafiche, si può dedurre dalla semplice ispezione delle differenze delle due serie di valori. La verifica dunque darebbe un risultato contrario a quello enunciato dagli autori; ma io credo che non si debba attribuire alla medesima alcun valore, nè pro, nè contro, perchè il fatto che le curve non coincidono al disotto della temperatura critica, (neanche approssimativamente) nella qualcosa gli autori stessi convengono, basta a far rigettare qualunque conclusione basata su tali esperienze.

Del resto le ricerche di Cagniard de Latour hanno carattere più qualitativo che quantitativo; e l'autore stesso, che mostra un intuito veramente sorprendente e geniale del fenomeno, ammette che si sieno *glissés* nelle sue esperienze *quelques inexactitudes*, e dice che le sue cifre devono considerarsi come *premiers aperçus*.

Infine non è dimostrato che il volume occupato dall'etere rimanesse costante: anzi, dalla descrizione dell'apparecchio si rileva che a mano a mano che si comprimeva l'aria del manometro che misurava la pressione, lo spazio occupato dall'etere doveva aumentare

nato, ed esaminando tale questione mi sono persuaso che non occorre perciò avere delle serie di esperienze ottenute misurando sperimentalmente le pressioni prodotte a diverse temperature da varie quantità di materia, racchiuse successivamente nello stesso volume, ma che da qualunque serie di isoterme di un corpo si possono dedurre quante si vogliono curve di Cailletet e Colardeau con un procedimento molto semplice, che qui appresso descrivo.

• Supponiamo di aver tracciato l'isoterma dell'unità di massa di un corpo, ad una certa temperatura, prendendo come ascisse le pressioni e come ordinate i volumi. È chiaro che se vogliamo costruire l'isoterma alla stessa temperatura di k unità di massa del corpo, bisognerà conservare le medesime ascisse e moltiplicare per k le ordinate. Difatti, poichè lasciando costante la temperatura e la pressione, rimane costante la densità del corpo, il volume occupato dal medesimo aumenterà proporzionalmente alla sua massa. Suppongasì ora di aver costruito diverse di tali isoterme corrispondenti a quantità diverse di liquido. Se si intersecano queste curve con una retta parallela all'asse delle ascisse, corrispondente all'ordinata di un dato volume v_0 (che è quello costante che si vuol prendere come base delle misure e che corrisponderebbe al volume del recipiente adoperato dal Cailletet e Colardeau, se effettivamente si eseguissero le esperienze) le ascisse dei punti d'incontro delle diverse curve daranno le pressioni necessarie a fare occupare uno stesso volume a diverse quantità di liquido.

• Si ripeta l'operazione con le isoterme di altre temperature e si otterranno così le serie di punti necessarie a costruire le curve di Cailletet e Colardeau.

• Questo procedimento, rigoroso in principio, presenta l'inconveniente di essere troppo lungo nell'applicazione pratica; poichè richiede la costruzione di molte curve grafiche, tante quanti sono i punti che si vogliono ottenere.

• Si può però seguire il procedimento più semplice, che qui passo ad esporre.

• Suppongasì che nel percorrere l'isoterma di 1° l'unità di massa del corpo alla pressione p_0 occupi il volume v_0 , preso, anche in questo caso, come base delle misure, e supponiamo che variando la pressione fino ad assumere per esempio il valore p sia v_p il volume corrispondente. È chiaro che il rapporto inverso dei volumi $\frac{1}{\frac{v_p}{v_0}} = \frac{v_0}{v_p} = d_p$ esprimerà il rapporto fra la

densità del corpo alla pressione p e quella alla pressione p_0 , ed è facile vedere che esprimerà pure la massa del corpo necessaria per occupare alla pressione p il volume primitivo v_0 .

• Ora se si costruisce una curva nella quale, rimanendo costante la temperatura le ascisse rappresentino le pressioni, e le ordinate i valori corrispondenti di d_p si potrà conoscere la quantità di liquido necessaria per avere alle diverse pressioni il volume costante v_0 . Ripetendo la stessa operazione

per altre temperature, lasciando v_0 sempre invariato, si avrà una curva per ogni temperatura, e l'insieme delle diverse curve formerà una rete analoga a quella delle isoterme usuali.

• Se ora si cercano nelle diverse curve le pressioni corrispondenti alle diverse temperature, ad uno stesso valore di d si potranno costruire quanto si vogliano curve del Cailletet, certamente con esattezza di gran lunga maggiore di quella che si può raggiungere eseguendo direttamente la misura.

• Trovato il metodo di fare le verifiche, restava ad applicarlo ad un corpo del quale fosse noto il punto critico e si possedesse una serie particolareggiata di isoterme. Ho creduto conveniente di scegliere l'anidride carbonica, sulla quale si hanno dati sperimentali sufficienti e bene accertati. Nei miei calcoli mi sono poi servito della serie di isoterme pubblicata recentemente da Amagat (1), perchè risultante da misure molto estese, eseguite da uno sperimentatore di prim'ordine su un prodotto di grande purezza.

• Amagat nelle sue tabelle pubblica per ogni temperatura i valori dei prodotti pv alle diverse pressioni; da questi ho calcolato per ogni temperatura i valori di v_p e di $\frac{v_0}{v_p} = d_p$ alle diverse pressioni, che riporto nelle seguenti tabelle. Le pressioni sono espresse in atmosfere: l'unità di volume è quella stessa di Amagat, cioè il volume occupato dal gas a 0° ed alla pressione di una atmosfera. Per volume base v_0 ho scelto arbitrariamente e per semplicità di calcolo il volume 0,0100, che è quello che l'acido carbonico occupa alla temperatura di 40° ed alla pressione di 68^{atm}, 7.

$t = 0^\circ$

p	v_p	d_p
31	0,0288	0,4206
33	0,0215	0,4651
34	0,0204	0,4902
35	0,00214	4,673
37	0,00213	4,695
50	0,00210	4,762

$t = 10^\circ$

p	v_p	d_p
33	0,0238	0,4206
34	0,0228	0,4386
35	0,0218	0,4587
37	0,0205	0,4878
40	0,0176	0,5682
44	0,0148	0,6757
45	0,00233	4,2928
50	0,00229	4,3668

$t = 20^\circ$

p	v_p	d_p
35	0,0238	0,4202
37	0,0219	0,4566
40	0,0197	0,5076
44	0,0170	0,5882
45	0,0164	0,6097
48	0,0147	0,6802
50	0,0136	0,7352
53	0,0120	0,8334
55	0,0110	0,9091
56	0,0104	0,9616
57	0,0026	3,8461
60	0,0025	4,000
75	0,0024	4,167

(1) Comptes rendus de l'Acad. des sciences. T. CXII. (8 décembre 1890).

$t = 30^\circ$

p	v_p	δ_p	p	v_p	δ_p
37	0,0238	0,4202	65	0,00916	1,0916
40	0,0215	0,4651	68	0,00786	1,2722
45	0,0182	0,5495	70	0,00686	1,4578
48	0,0165	0,6061	71	0,00331	3,0211
50	0,0155	0,6452	72	0,00310	3,2259
53	0,0141	0,7092	74	0,00296	3,3783
55	0,0132	0,7576	75	0,00292	3,4248
60	0,0111	0,9009	78	0,00283	3,5336

$t = 32^\circ$

p	v_p	δ_p	p	v_p	δ_p
40	0,0218	0,4587	72	0,00682	1,4665
45	0,0185	0,5405	73	0,00630	1,5873
50	0,0158	0,6329	74	0,00547	1,8281
55	0,0135	0,7407	74,5	0,00456	2,1930
60	0,0116	0,8621	75	0,00357	2,8011
65	0,00967	1,0341	76	0,00328	3,0488
68	0,00850	1,1765	78	0,00303	3,3004
70	0,00771	1,2970			

$t = 35^\circ$

p	v_p	δ_p	p	v_p	δ_p
40	0,0223	0,4484	74	0,00727	1,3947
45	0,0190	0,5263	75	0,00680	1,4706
50	0,01631	0,6135	76	0,00638	1,5674
55	0,01404	0,7143	78	0,00538	1,8587
60	0,01207	0,8264	80	0,00397	2,5189
65	0,01029	0,9709	82	0,00342	2,9239
68	0,00928	1,0775	85	0,00314	3,1847
70	0,00860	1,1625	90	0,00294	3,4013

$t = 35^\circ$

p	v_p	δ_p	p	v_p	δ_p
40	0,0231	0,4329	70	0,00961	1,0406
45	0,0195	0,5128	75	0,00817	1,2240
48	0,0180	0,5556	80	0,00675	1,4849
50	0,01705	0,5882	82	0,00601	1,6639
53	0,01566	0,6369	85	0,00512	1,9531
55	0,01479	0,6757	90	0,00379	2,6386
60	0,01287	0,7752	95	0,00331	3,0212
65	0,01117	0,8929	100	0,00309	3,2362
68	0,01022	0,9804	110	0,00284	3,5211

* Per ogni temperatura ho costruito su grande scala una curva coi valori sopra riportati, prendendo come ascisse le pressioni e come ordinate i valori δ_p (nelle ascisse un'atmosfera era rappresentata da un centimetro e nelle ordinate un'unità di δ_p da 10 centimetri); dalle dette curve, che risultarono perfettamente regolari, ho ricavato le pressioni corrispondenti ad uno stesso valore di δ , alle diverse temperature, per valori di δ varianti da 1,7 a 2,7, che sono a un dipresso i limiti delle quantità di liquido che si possono impiegare, quando si vuole che l'anidride carbonica giunga alla temperatura critica, allo stato di vapore saturo.

* I risultati sono riportati nella seguente tabella:

Quantità di liquido	Pressioni necessarie per ridurre al volume costante 0,01 alle temperature di								Quantità di liquido	Pressioni necessarie per ridurre al volume costante 0,01 alle temperature di							
	di									di							
	0°	10°	20°	30°	32°	35°	40°	0°		10°	20°	30°	32°	35°	40°		
1,7	34,6	44,5	56,5	70,4	73,5	77,1	82,5	2,30	34,6	44,5	55,5	70,7	74,6	79,4	87,6		
1,8	34,6	44,5	56,5	70,5	73,9	77,7	83,6	2,35	34,6	44,5	56,5	70,7	74,6	79,6	87,9		
1,9	34,6	44,5	56,5	70,5	74,2	78,2	84,6	2,40	34,6	44,5	56,5	70,7	74,6	79,7	88,3		
2,0	34,6	44,5	56,5	70,6	74,3	78,6	85,4	2,45	34,6	44,5	56,5	70,7	74,7	79,9	88,6		
2,05	34,6	44,5	56,5	70,6	74,4	78,7	85,8	2,50	34,6	44,5	56,5	70,7	74,7	80,0	89,0		
2,10	34,6	44,5	56,5	70,6	74,4	78,9	86,2	2,55	34,6	44,5	56,5	70,7	74,7	80,1	89,3		
2,15	34,6	44,5	56,5	70,6	74,5	79,1	86,5	2,6	34,6	44,5	56,5	70,7	74,8	80,3	89,7		
2,20	34,6	44,5	56,5	70,6	74,5	79,2	86,8	2,7	34,6	44,5	56,5	70,8	74,8	80,7	90,6		
2,25	34,6	44,5	56,5	70,6	74,5	79,3	87,2										

* Se si esamina la superiore tabella, prescindendo da qualsiasi costruzione grafica, si vede che le diverse curve di Cailletet e Colardeau, ottenute con i valori ivi contenuti, non ben lungi dal separarsi in un punto unico, che dovrebbe corrispondere al punto critico. Prendendo due curve, nelle quali le quantità di liquido variano nel rapporto di 1 a 1,6, il punto d'intersezione corrisponde ad una temperatura inferiore ai 30°, circa 28°. Se si prendono invece curve corrispondenti a quantità di liquido che variano di un quarantesimo circa, il punto d'intersezione corrisponde ad una temperatura di 35° circa; tra questi due limiti, con una opportuna scelta delle curve, si può ottenere qualsiasi valore della temperatura critica.

* Il metodo di Cailletet e Colardeau applicato all'anidride carbonica riesce adunque di una approssimazione piuttosto grossolana e che lascia molto campo all'arbitrio di chi traccia le curve. Teoricamente si dovrebbero scegliere curve relative a quantità di liquido pochissimo differenti fra di loro: praticamente poi in questo caso le curve quasi coincidono, ed il loro punto netto di separazione corrisponde ad una temperatura molto più elevata della temperatura critica.

* Ne consegue una indeterminazione che lascia incerti sul valore esatto di tale temperatura, e che sembra dimostrare che la nota legge, che la tensione massima del vapore saturo ad una data temperatura è indipendente dal volume da questo occupato, non sia applicabile, in vicinanza della temperatura critica, al disotto della medesima, come il metodo di Cailletet e Colardeau richiederebbe.

* Da tali risultati, ricavati da una serie di misure tanto particolareggiata, si può concludere che per l'anidride carbonica il metodo di Cailletet e

Colardeau conduce a risultati che lasciano una incertezza di $\pm 10\%$ circa; ed è più che probabile che per altri liquidi nei quali il passaggio dei due stati diversi ad uno stato unico avvenga meno bruscamente, si ottengano risultati meno approssimati.

• D'altra parte, osservando attentamente il diagramma descritto da Cailletet e Colardeau per l'acqua, si vede che le diverse curve, specialmente in vicinanza e al disotto del punto d'incontro, distano notevolmente dai punti sperimentali: quindi il farli riunire in un punto piuttosto che in un altro, rimane, fra certi limiti, arbitrario.

• L'indeterminazione in questo caso sembra dover essere almeno $\pm 5^\circ$, vale a dire che la temperatura critica dell'acqua rimane circoscritta dalle misure di Cailletet e Colardeau a un dipresso fra i medesimi limiti che risultano dalla deduzione di Strauss (370°) e dalle misure indirette di Nadeydeine (358°).

• Con queste osservazioni non ho voluto contestare la grande importanza che ha il lavoro di Cailletet e Colardeau, per quel che riguarda la determinazione della curva della tensione massima del vapor acqueo. Ho voluto soltanto dimostrare che per la determinazione del punto critico il loro metodo, rigorosamente applicato, conduce a risultati pochissimo precisi; e tale dimostrazione parmi tanto più necessaria dopo che il sig. Hinrichs attribuisce in una recente Nota ⁽¹⁾ tal grado di precisione al metodo di Cailletet e Colardeau da riprodurre fotograficamente le curve ingrandite per trovare che il punto d'incontro avviene a 364° anziché a 365° !.

Chimica. — *Sull'idrogenazione dell'1fenil3-5dimetilpirazolo* ⁽²⁾,
Nota di G. MARCHETTI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

• Nella Nota, presentata all'Accademia nella seduta del 15 novembre 1891 sullo stesso argomento, accennavo che insieme al dimetilpirazolo ottenevo un olio, che un esame superficiale mi fece ritenere allora per fenildimetilpirazolo inalterato. Ho ripreso ora lo studio di questa idrogenazione, adoperando maggiori quantità di prodotto, ed ho potuto constatare che mentre una porzione di esso dà origine al dimetilpirazolo, un'altra porzione addizionale 4 atomi di idrogeno per formare un corpo, che per la composizione apparirebbe al gruppo dei pirazolidini, ma per le reazioni e per il complesso delle proprietà mi sembra un fenildimetilpirazolo in cui 4 atomi di idrogeno si sono addizionati al gruppo fenilico.

• Eseguendo l'idrogenazione nelle condizioni descritte nella mia Nota sopracitata, osservavo, che mentre nella prima operazione un quarto circa del

⁽¹⁾ Zeitschrift für Physik. Chemie. Bd. VIII, s. 680. 1891.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico di Roma.