

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCLXXXIX.
1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

2° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

tali che ogni loro punto è coniugato armonico di ξ_i rispetto agli ulteriori punti in cui esse tagliano Φ_P sono rette tangenti cinque-punto di questa superficie; epperò ne concludiamo che fra le rette tangenti nel punto triplo alla superficie Φ_P ve ne sono otto che hanno in esso un contatto cinque-punto. Del resto, questo fatto risulta anche da che, essendo l'ulteriore sezione di C_P con Φ_P , oltre di quella data dalle a_k una curva dell'11° ordine; questa, giacendo sopra un cono del 3° ordine, dovrà passare con 8 rami per P; e le tangenti in questi rami sono precisamente le rette b_k .

* 6. È da osservarsi che ogni equazione $\mathcal{G}(x_1, x_2, x_3) = 0$ di una curva nel piano ν , per mezzo della sostituzione $\frac{x_1}{\mathfrak{S}_1} \frac{x_2}{\mathfrak{S}_2} \frac{x_3}{\mathfrak{S}_3}$ si muta nell'equazione $\mathcal{G}(\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2, \mathfrak{S}_3) = 0$ del cono che dal punto triplo proietta quella curva; è così, p. e., che, immaginando effettuata tale sostituzione in A, si ha in $A = 0$ l'equazione del cono tangente nel punto triplo, ecc. *.

Fisica. — *Sulle tensioni di vapore delle soluzioni di zolfo e di fosforo nel solfuro di carbonio.* Nota di G. GUGLIELMO (1), presentata dal Socio BLASERNA.

* In una serie di esperienze sulla tensione dei vapori nel vuoto e nei gaz (delle quali spero poter fra breve pubblicare i risultati) ho usato come liquido che forniva il vapore soluzioni di zolfo nel solfuro di carbonio, collo scopo d'impedire le perturbazioni prodotte dal condensarsi del vapore sulle pareti (2).

(1) Lavoro eseguito nel Gabinetto fisico dell'Università di Sassari.

(2) È noto che Regnault attribuì a questo fatto le differenze, talora non piccole, tra la tensione massima del vapore d'un corpo nel vuoto e nei gaz. Egli riteneva che, per effetto d'una adesione fra le pareti ed il vapore, questo si liquefacesse e ne conseguisse una diminuzione della tensione; d'altra parte il liquido formatosi, scorrendo lungo le pareti per effetto della gravità, lasciasse queste in condizione da poter continuare a produrre l'effetto indicato. Tale spiegazione è evidentemente inesatta, giacchè supporrebbe la possibilità del moto perpetuo e di un trasporto di calore dal liquido dove avverrebbe l'evaporazione e quindi la temperatura sarebbe un po' al disotto di quella dell'ambiente, alle pareti dove avverrebbe liquefazione e quindi la temperatura sarebbe un po' superiore a quella dell'ambiente, e ciò con produzione di energia. D'altra parte nel 1887 dimostrarai con esperienze decisive che la spiegazione data da Regnault non basta a spiegare le differenze da lui osservate.

Ciò non toglie però che la liquefazione del vapore sulle pareti non sia dannosa, poichè per causa delle impurità, variamente volatili, della sostanza la parte che se ne condensa sulle pareti ha la composizione e quindi la tensione sensibilmente diversa dal resto, e l'omogeneità assoluta non si ristabilisce che lentamente.

« Siccome la conoscenza della tensione di vapore delle soluzioni ha acquistato una speciale importanza per effetto della legge di Raoult, e della relazione che essa tensione ha colla pressione osmotica, e col peso molecolare della sostanza disciolta, ho creduto opportuno di estendere un poco tali misure della tensione e determinare anche quella del solfuro di carbonio di cui m'ero servito per preparare le soluzioni.

« Ho eseguito due serie di esperienze, una a 0°, l'altra alla temperatura ambiente, con un apparecchio diverso.

« Nelle esperienze a 0°, per misurare la tensione di vapore delle soluzioni facevo uso di una pompa di Sprengel, la quale comunicava con un tubo a T rovescio, contenente la soluzione e circondato di ghiaccio, e con un tubo lungo 60 cm. ed avente 16 mm. di diametro pescante nel mercurio e che serviva da manometro.

« Facendo agire la pompa veniva estratta l'aria con una proporzione sempre crescente di vapore; ed intanto il mercurio saliva nel tubo manometrico, ed una volta scacciata tutta l'aria, la differenza tra l'altezza barometrica e quella della colonna sollevata nel manometro dava la tensione cercata.

« Il tubo a T rovescio che conteneva la soluzione ed il tubo che serviva da manometro, non erano saldati alla pompa ma vi si adattavano perfettamente mediante superfici smerigliate, e l'entrata dell'aria dalle congiunzioni era impedita da uno spesso strato di mercurio.

« La soluzione riempiva per un po' più della metà il tratto orizzontale del tubo T, ed in essa galleggiava un tubetto di vetro, chiuso e contenente delle sbarrette d'acciaio magnetizzate. Con una calamita a ferro di cavallo imprimevo al tubetto un movimento di va e vieni e producevo così nella soluzione una viva agitazione che facilitava l'equilibrio di temperatura col ghiaccio e rendeva completa l'omogeneità del liquido.

« Dopo estratta l'aria e prima di effettuare la misura della tensione lascio l'apparecchio a sè per parecchie ore, agitando solo di tanto in tanto la soluzione per rendere più rapido lo sviluppo dell'aria disciolta; poi facevo nuovamente agire la pompa per due o tre minuti che erano sufficienti perchè l'aria già sviluppatasi spostata dal vapore che si formava, venisse scacciata.

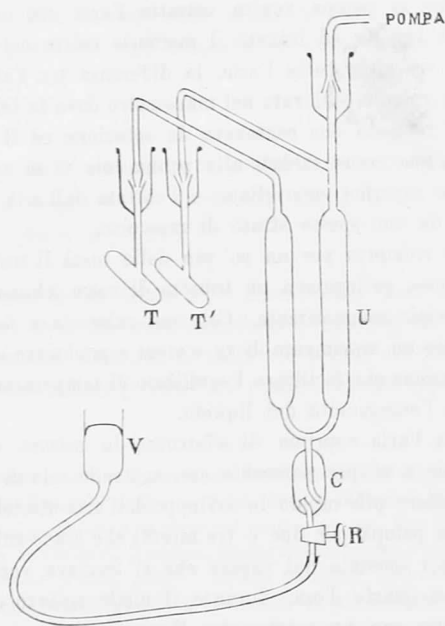
« Dopo circa un quarto d'ora, durante il quale agitavo continuamente la soluzione, misuravo con un catetometro Perrault, l'altezza della colonna di mercurio nel manometro e misuravo l'altezza barometrica.

« Essendo la temperatura rigorosamente costante, essendo il liquido affatto omogeneo, le pareti prive di liquido condensato e il mercurio pure asciutto e nitido la determinazione poteva esser fatta facilmente ed esattamente.

« Tolto dalla pompa il tubo a T, prendevo una parte della soluzione, la pesavo, ne facevo evaporare il solfuro di carbonio per mezzo d'una pompa ad acqua o anche per mezzo d'una debole corrente d'aria, e pesavo lo zolfo residuo.

- Per le esperienze alla temperatura ambiente la quale è diversa da un giorno all'altro, credetti più sicuro operare con un apparecchio del quale mi servivo pure per le esperienze cui ho accennato in principio della presente Nota e col quale potevo misurare direttamente la differenza di tensione del solvente puro e della soluzione.

- Tale apparecchio constava di una pompa di Sprengel, non rappresentata nella figura, che pompa faceva il vuoto in un tubo ad U alle estremità del quale erano adattati come si vede nella figura due tubi a T rovescio, contenenti il più vicino alla pompa la soluzione e l'altro il solvente puro. Nel mezzo della curvatura del tubo ad U era saldato un tubo con robinetto R, in cui s'adattava un tubo di gomma che terminava all'altra estremità con una vaschetta contenente mercurio, V. Una disposizione facile ad immaginare rappresentata nella figura in C impediva all'aria, che per avventura si fosse



svolta dal tubo di gomma, di penetrare nel tubo ad U. La camera C doveva rimanere sempre piena o quasi piena di mercurio.

- I due tubi a T erano provvisti di galleggianti con sbarrette magnetizzate per l'agitazione di due liquidi; essi tubi erano immersi in un bagno d'acqua con termometro e agitatore. Il termometro era di Baudin diviso in decimi di grado, un altro termometro compagno collocato accanto ma fuori del bagno dava la temperatura dell'ambiente. Regolavo la temperatura del bagno in modo che essa fosse di 2 a 3 decimi di grado inferiore a quella

dell'ambiente; in tal modo essa si manteneva lungamente costante senza che sulle pareti dell'apparecchio avvenisse liquefazione del vapore.

« Volendo fare una determinazione ponevo nel tubo a T più lontano della pompa una quantità conveniente di solfuro di carbonio (puro e distillato due volte) e nell'altro tubo a T, di cui era noto il peso, ponevo un peso noto di zolfo puro ed una quantità conveniente di solfuro di carbonio.

« Abbassavo la vaschetta finchè il mercurio scendeva al disotto del tubo ad U, chiudevo il robinetto R e producevo colla pompa un'aspirazione per effetto della quale veniva estratta l'aria con una proporzione crescente di vapore, e finalmente vapore senz'aria. Poteva rimanere però tuttavia un po' d'aria nel tubo contenente la soluzione in modo che la tensione di vapore di questa, più la tensione dell'aria residua, fosse uguale alla tensione di vapore del solvente. Occorreva perciò aprire il robinetto, lasciar entrare un po' di mercurio nel tubo ad U poi richiudere e ricominciare l'aspirazione che agiva solo nel tubo contenente la soluzione e così l'aria veniva estratta e sostituita dal vapore.

« Occorreva anche lasciare per parecchie ore che l'aria disciolta potesse svilupparsi agitando di tanto in tanto i due liquidi per accelerare lo sviluppo, e facendo poi agire la pompa, per pochi minuti, per scacciare l'aria che si era sviluppata.

« Finalmente aperto il robinetto R, regolata l'altezza della vaschetta, agitando continuamente sia l'acqua del bagno che i due liquidi nei tubi, misuravo col catetometro la differenza di livello del mercurio nei due rami del tubo ad U ossia la differenza fra le tensioni di vapore del solvente e della soluzione. Misurando poi la differenza di livello del mercurio nel ramo del tubo ad U più lontano dalla pompa e nella vaschetta e sottraendo dall'altezza barometrica, avevo la tensione di vapore del solfuro di carbonio.

« Nell'intervallo di tempo richiesto da queste misure col catetometro la temperatura rimaneva quasi affatto costante, ma la pressione variava più o meno, e tali variazioni, benchè piccole, avevano grande importanza perchè la quantità che specialmonte importava di misurare era anch'essa piccola. Per evitare ciò una volta persuaso d'aver raggiunto l'uguaglianza di temperatura e di composizione, osservavo il barometro, chiudevo il robinetto R ed effettuavo le misure anzidette; in tal modo le variazioni della pressione atmosferica erano senza azione sui livelli del mercurio e specialmente in quelli del tubo ad U che maggiormente importavano.

« Effettuata la misura delle tensioni, staccavo dalla pompa il tubo contenente la soluzione e lo pesavo; sottraendo dal suo peso quello del vetro, avevo il peso della soluzione che conteneva un peso di zolfo già determinato in principio. Aggiunto poi un po' di solfuro di carbonio, potevo ripetere l'esperienza con una soluzione più diluita della precedente.

« Nella seguente tabella sono indicati i risultati delle due serie di espe-

rienze a 0° col primo apparecchio ed alla temperatura ambiente col secondo apparecchio. Con p è indicato il peso di zolfo in 100 di soluzione, con h la differenza fra la tensione di vapore del solvente e quella della soluzione con la temperatura. La soluzione più concentrata fra quella a 0° era satura.

t	p	h	H	$100 \frac{h}{H}$
10°,80	2,762	1,62	199,2	0,818
10°,23	"	1,57	193,9	0,814
11°,46	7,393	4,24	204,3	2,08
0°	8,60	3,06	126,80	2,41
11,15	10,06	6,05	201,7	2,995
11,90	14,744	8,60	208,4	4,13
12,54	"	8,79	213,8	4,11
0°	19,00	6,74	126,80	5,31
13,80	22,82	13,91	225,3	6,18

• Prendendo come ascisse i valori di p e come ordinate i valori corrispondenti di $100 \frac{h}{H}$, i punti che risultano sia dalla prima serie di esperienze che dalla seconda, si trovano approssimativamente su di una linea retta che passa per l'origine; le deviazioni di alcuni punti da questa retta sono piccole affatto irregolari e paiono quindi dovute a piccoli errori nelle determinazioni, p. es. il 1° e 3° punto a partire dall'origine, i quali si trovano un po' al disopra di questa retta, dipendono entrambi da una sola e medesima determinazione della quantità di zolfo.

• Invece i due ultimi punti che corrispondono alle soluzioni più concentrate, accennano che la retta per soluzioni più concentrate si curverebbe verso l'asse delle ascisse.

• Risulta dunque che per soluzioni non troppo concentrate (p. es. fino al 20 %) il rapporto $\frac{h}{H}$ è proporzionale al peso di zolfo in 100 di soluzione ed indipendente dalla temperatura e dal valore di H.

• Dalla retta così costruita, che riunisce i risultati delle due serie di esperienze, ho dedotto i valori riferiti nella successiva tabella. In essa trovansi anche per le varie soluzioni i pesi di soluzione e di zolfo contenuti a 13° in 1 cm.³ dedotte dalla determinazione della densità del solfuro di carbonio e di due soluzioni; questi 3 dati forniscono 3 punti quasi assolutamente in linea retta e da questa ho dedotto gli altri valori. Essi non vanno pienamente d'accordo con una tabella del Chemiker-Kalender di Biedermann, ma senza dubbio s'applicano meglio alle soluzioni su cui ho sperimentato.

• Finalmente nell'ultima colonna trovasi la densità di vapore dello zolfo

nell'ipotesi che esso anche in soluzione segua la legge dello stato aeriforme, e che la sua tensione in questo stato sia uguale alla tensione osmotica della soluzione per una membrana permeabile al solo solfuro di carbonio.

« Con un noto ragionamento si trova che l'altezza osmotica h_1 nelle condizioni ora indicate è uguale all'altezza d'una colonna di vapore di solfuro di carbonio che, avendo dappertutto la stessa temperatura ed essendo in equilibrio sotto l'azione della gravità, ha una tensione H alla base ed H' alla sommità. Si ha dunque in metri:

$$h = \frac{0,76.13,6 (\log H - \log H')}{0,001293,273,0,4343 \delta}$$

dove δ è la densità di vapore del solfuro di carbonio, H la sua tensione di vapore ed H' quella della soluzione.

« La pressione osmotica di questa sarà dunque $\frac{hd}{13,6}$ dove d è la densità del solfuro di carbonio. Si dovrebbe invece intendere per d la densità della soluzione, qualora si volesse la pressione osmotica di quella parte di liquido che nell'endosmometro sta in basso accanto al diaframma; quella parte invece che trovasi alla sommità dell'endosmometro e che si suppone abbia la tensione di vapore H' è per effetto della gravità un po' più diluita ed ha una pressione osmotica espressa nel modo suindicato.

« Se ora supponiamo che la sostanza in soluzione segna la legge dello stato aeriforme, e in base a questa legge calcoliamo il peso della sostanza in soluzione contenuto in cm.^3 ad una pressione uguale alla pressione osmotica e ad una temperatura qualunque, chiamando d il peso in 1 cm.^3 del solvente puro e d_1 quello del corpo disciolto in 1 cm.^3 di soluzione, e chiamando δ e δ_1 le densità di vapore del solvente e della sostanza disciolta si trova

$$\frac{\delta_1}{\delta} = \frac{0,4343}{\log \frac{H}{H'}} \frac{d_1}{d}$$

« Da questa formula, che non richiede altra limitazione che quella che il corpo disciolto segna la legge dello stato aeriforme, ho dedotto i valori di δ_1 riportati nell'ultima colonna.

p	$\log \frac{H}{H'}$	d	d_1	δ_1
0	—	1,273	0	—
5	0,00630	1,298	0,065	9,33
10	0,01269	1,323	0,132	9,39
15	0,01909	1,348	0,202	9,51
20	0,02466	1,373	0,275	10,1

• La densità di vapore dello zolfo, quale risulta da queste esperienze e nell'ipotesi premessa al calcolo della medesima, indicherebbe che lo zolfo allo stato di soluzione ha le molecole composte di 8 o 9 atomi; a causa sia del gran numero di atomi che del modo indiretto (sul quale altre circostanze oltre quelle considerate possono influire) col quale il valore di δ_1 fu calcolato, rimane un po' d'incertezza fra i due valori. Le soluzioni più diluite farebbero credere ad una molecola di 8 atomi.

• Ho eseguito anche alcune esperienze a 0° sopra alcune soluzioni di fosforo; esse però sono un po' incerte per quanto riguarda la ricchezza in fosforo della soluzione. Feci evaporare il solfuro di carbonio talora per mezzo d'una pompa ad acqua, talora per mezzo d'una corrente d'anidride carbonica, ma credo di non aver escluso del tutto la possibilità che un po' di fosforo venisse trascinato col vapore di solfuro di carbonio, o che un po' d'ossigeno venisse assorbito.

• Ecco ora i risultati di una serie di esperienze:

p	$\log \frac{H}{H'}$	d	d_1	δ_1
3,43	0,00917	1,308	0,0449	4,35
8,91	0,01936	1,336	0,119	5,47
12,15	0,02664	1,350	0,164	5,48
46,50	0,05159	1,470	0,683	11,8

• La densità di vapore del fosforo in istato di soluzione nell'ipotesi suindicata risulta per soluzioni diluite uguale, con molta approssimazione, a quella determinata coi metodi ordinari sul fosforo realmente allo stato di vapore, ed indicherebbe che la molecola di fosforo è composta di 4 atomi così nello stato di vapore che in quello di soluzione a 0° nel solfuro di carbonio. Per soluzioni più concentrate, ammesso che si verifichi ancora la stessa ipotesi, il numero di atomi di cui si compone la molecola andrebbe aumentando •.

Fisica. — *Sopra un nuovo tipo d'igrometro.* Nota di G. AGAMNONE e F. BONETTI, presentata dal Socio BLASERNA.

• Il principio sul quale è fondato quest'igrometro è stato accennato da uno di noi ⁽¹⁾ già fin dal 1885. Si tratta cioè di raffreddare fino ad una determinata temperatura un noto volume dell'aria umida da studiare. Abbassando la temperatura fino a che una parte del vapore precipiti, e mantenendo

(1) *Contributo alla storia ed allo studio dell'igrometria.* Memoria dei dott. G. Agamnone e A. Cancani. Ann. dell'Uff. Centr. Met. Ital. Ser. 2ª vol. VII, Parte I, 1885, pag. 24 e 34.