

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Ora nella tavola precedente troveremo gli argomenti $l + l'$ più prossimi a questi, nelle righe quarta e sesta; con questa cognizione e cogli argomenti $l' - l$ avremo dalla *tavola base* le correzioni $- 30$ e $+ 80$ in centesimi, quindi sarà:

$$\text{Micr. I } 1606 - 3.0 = 1603 \quad \text{e} \quad \text{Micr. II } 1096 + 8.0 = 1104.$$

Per avere i secondi della distanza zenitale dovremo dividere la somma di questi due numeri per 4 e per 10 ed avremo:

$$67''.7 = 1' 7''.7 \quad \text{e finalmente} \\ z = 30^\circ 33' 7''.7.$$

Lo stesso risultato è stato da me ottenuto colla tavola dei coefficienti C che tengo sempre in uso.

Astronomia pratica. — *Sulla correzione di run alle letture dei cerchi graduati fatte col microscopio micrometrico.* Nota di G. SILVA, presentata dal Socio MILLOSEVICH.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica-chimica. — *Sul punto di fusione dell'arsenico* ⁽¹⁾. Nota di LUIGI ROLLA, presentata dal Corrisp. A. GARBASSO.

Lo studio delle leghe di arsenico e di antimonio, fatto recentemente da Parravano e De Cesaris ⁽²⁾, ha stabilito che, conformemente alla regola generale enunciata da Tammann, l'esistenza di un supposto arseniuro di formola Sb_2As è senz'altro da escludersi, perchè i due elementi, invece, danno luogo a una serie continua di cristalli misti. Quanto all'altro arseniuro, al quale spetterebbe la formola SbAs_3 , la cui esistenza pareva che le ricerche anteriori rendessero assai probabile, il diagramma di fusione non permette di affermar nulla, perchè la volatilità dell'arsenico impedisce di aver leghe contenenti più del 40 % in peso di questo elemento.

Ora, Landolt ⁽³⁾ e Mallet ⁽⁴⁾ credettero di poter fissare il punto di fusione dell'arsenico (a pressione ordinaria) fra 630° e 970° ; e Crookes ⁽⁵⁾

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Genova

⁽²⁾ Gazz. chim. it. (1912), I, 341.

⁽³⁾ Chem. Jahrb. (1859), 181.

⁽⁴⁾ Ibid., 1872, pag. 210.

⁽⁵⁾ Nature (1905), 595.

credette di poter dimostrare che esso avrebbe dovuto essere a 615°. Questo valore è, certamente, troppo basso.

Jonker ⁽¹⁾, scaldando l'arsenico cristallino, in un tubo chiuso, fino a 800°, non osservò alcuna traccia di fusione; ma recentemente Goubau ⁽²⁾ trovò 817°; e prima di lui, con metodo eguale, Jolibois ⁽³⁾, 850° [$\pm 10^\circ$].

L'esistenza delle *curve di frequenza atomica* ⁽⁴⁾ dà modo di avere un criterio per stabilire, almeno approssimativamente, quale sarebbe, alla pressione ordinaria, il grado di temperatura al quale l'ampiezza delle oscillazioni degli atomi dell'arsenico diventa dello stesso ordine di grandezza della distanza interatomica. E, per la definizione di Lindemann ⁽⁵⁾, coincide col punto di fusione.

Consideriamo, per esempio, le leghe:

[I]	Sb: 79,40 % As: 29,60 "	} P. F. 615°
[II]	Sb: 83,25 " As: 16,75 "	} P. F. 612°
[III]	Sb: 94,44 " As: 5,56 "	} P. F. 623°

La [I] corrisponde, approssimativamente, alla composizione del composto Sb_2As ; la [II] corrisponde al punto di minimo della curva di fusione; la [III] rappresenta una soluzione solida *diluita* di arsenico nell'antimonio.

Si avrà, per tutte, una differenza tra il calore specifico trovato e quello calcolato colla regola del miscuglio: e, precisamente, si troverà per tutte un calore specifico più grande di quello che si calcola.

Col calorimetro a blocco di rame di Koref ⁽⁶⁾, ebbi i seguenti numeri ⁽⁷⁾:

⁽¹⁾ Zeit. f. anorg. ch., 62, 89 (1909).

⁽²⁾ Compt. rend., 158, 121 (1914).

⁽³⁾ Compt. rend., 152, 1767 (1907).

⁽⁴⁾ Rend. dei Lincei, seduta del 5 aprile 1914.

⁽⁵⁾ Phys. Zeit., IV (1909), 609.

⁽⁶⁾ Ann. d. Phys., 36 (1911), 49.

⁽⁷⁾ Nella tabella, t_0 significa la temperatura iniziale, in gradi centigradi, della sostanza; t la temperatura finale, corretta, del blocco di rame; g il peso in grammi; E l'effetto calorifico.

Le leghe sono quelle stesse che servirono a Farravano e De Cesaris per tracciare il diagramma di fusione.

LEGA [I].

t_0	t_1	g	E	Cal. spec.	
— 191°,2	— 88°,3	25,02	1,313	0,0525	} media: 0,0520
— 189,6	— 88,2	"	1,296	0,0518	
— 189,4	— 88,6	"	1,288	0,0515	
— 189,8	— 88,2	"	1,306	0,0522	
0	— 75,1	"	1,338	0,0535	} media: 0,0541
0	— 74,9	"	1,371	0,9548	
0	— 74,2	"	1,351	0,0540	

LEGA [II].

— 190°,4	— 87°,4	24,36	1,181	0,0485	} media: 0,0492
— 190,6	— 88,2	"	1,213	0,0498	
— 191,1	— 88,4	"	1,201	0,0493	
0	— 75,3	"	1,340	0,0550	} media: 0,0541
0	— 75,6	"	1,301	0,0534	
0	— 76,1	"	1,313	0,0539	

LEGA [III].

t_0	t_1	g	E	Cal. spec.	
— 189°,9	— 89°,2	28,1	1,259	0,0448	} media: 0,0463
— 188,7	— 88,7	"	1,323	0,0471	
— 190,3	— 88,1	"	1,320	0,0470	
0	— 77,1	"	1,394	0,0496	} media: 0,0501
0	— 76,8	"	1,441	0,0513	
0	— 77,3	"	1,388	0,0494	

Per i metalli puri che servirono per preparare le leghe, si ebbero, in buon accordo con quelli di Richards e Jakson (¹), i seguenti valori:

Antimonio.

t_0	t_1	g	E	Cal. spec.	
— 188°,7	— 84°,5	23,25	1,023	0,0440	} media: 0,0446
— 189,1	— 85,0	"	1,048	0,0451	
— 190,5	— 88,4	"	1,039	0,0447	
0	— 76,4	"	1,128	0,0485	} media: 0,0480
0	— 75,9	"	1,097	0,0472	
0	— 76,6	"	1,123	0,0483	

(¹) Zeit. für phys. Chemie, 70, 414 (1910).

Arsenico (cristallino).

t_0	t_1	g	E	Cal. spec.	
-190°,6	-84°,6	22,42	1,569	0,0700	} media: 0,0701
-191°,2	-83°,9	"	1,589	0,0709	
-188°,1	-85°,2	"	1,586	0,0694	
0	-75°,1	"	1,699	0,0758	} media: 0,0756
0	-75°,9	"	1,675	0,0747	
0	-74°,3	"	1,711	0,0763	

Col calorimetro a toluolo, tipo Fabre e Silbermann, descritto da Schottky (1), fra le temperature di 25°,0 [$\pm 0,1$] e 0°, ebbi i seguenti risultati (valori medi):

	g	E	Cal. spec.
Lega [I]	14,32	0,825	0,0576
Lega [II]	16,17	0,900	0,0557
Lega $\frac{2}{3}$ [III]	15,43	0,805	0,0522
Antimonio	18,1	0,898	0,0496
Arsenico	19,41	1,578	0,0813

Quando con C_{sp} si indichi il calore specifico della lega; con g_1, g_2 il peso dei componenti; e con c_1, c_2 i loro calori specifici; con la formola

$$C_{sp} = \frac{c_1 g_1 + c_2 g_2}{g_1 + g_2}$$

si calcola:

	Temperatura assoluta media	Cal. specifico
Lega [I]	137	0,0514
	234	0,0538
	285	0,0561
Lega [II]	137	0,0489
	134	0,0526
	285	0,0549
Lega [III]	137	0,0460
	234	0,0495
	285	0,0514

Se ora ammettiamo la relazione

$$(1) \quad \frac{v'}{v} = \sqrt{\frac{\theta'}{T_1}}$$

(1) Phys. Zeit., X (1909), 634.

dove ν' è la frequenza atomica dell'arsenico nella lega di punto di fusione assoluto θ' , e ν ne è la frequenza atomica allo stato puro, in cui fonde a T_1 gradi (assoluti), possiamo, coi dati sperimentali, ricavare T_1 .

Si ha

$$C_{as} = \frac{C_{sp}(g_1 + g_2) - g_1 C_{sb}}{g_2},$$

dove con C_{as} , C_{sb} si indica il calore specifico dell'arsenico e dall'antimonio nella lega, e con C_{sp} il calore specifico, sempre a pressione costante, della lega.

Senonchè, il calore specifico dell'antimonio, nelle leghe considerate, è praticamente eguale a quello dell'antimonio puro, perchè il punto di fusione del metallo e delle leghe differisce assai poco. Allora, moltiplicando C_{as} per il peso atomico dell'arsenico, si ha il calore atomico C dell'arsenico, e, da questo, il valore di ν' con l'equazione

$$C = \frac{3}{2} R \left[\frac{\left(\frac{\beta\nu'}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu'}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu'}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu'}{2T}\right)^2 e^{\left(\frac{\beta\nu'}{2T}\right)}}{\left(e^{\frac{\beta\nu'}{2T}} - 1\right)^2} \right],$$

quando si supponga che il calore specifico a pressione costante non differisca apprezzabilmente da quello a volume costante. Questo fatto si verifica con migliore approssimazione a temperatura bassa. Dal calore specifico del metallo puro, alla stessa temperatura, si calcola ν : e così, nella (1), è tutto noto, meno che T_1 .

Per la lega [I], alla temperatura assoluta media di 137 gradi, si calcola

$$T_1 = 1250;$$

e per la lega [II], alla stessa temperatura,

$$T_1 = 1154.$$

Come media, dunque, $T_1 = 1202$. Il valore così calcolato non differisce molto da quelli trovati da Goubau e Jolibois, e, data l'approssimazione delle ipotesi accettate, il risultato presenta un notevole interesse. Tanto più che anche le considerazioni di Biltz (1), sopra la classificazione degli elementi in base alla variazione periodica delle frequenze atomiche, sembrano confermarlo.

(1) Zeit. für Elektr., XVII (1911), 670.