

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

duceva *sempre* porta-conidii di *Cladosporium*, che uscivano ordinariamente dagli stomi, spesso dei concettacoli microconidiferi (spermogonii) a tipo di *Phoma*, piccoli, a breve collo, che si sviluppavano sotto l'epidermide.

« I microconidi di questi concettacoli, coltivati in liquidi nutritizi in cellule o in camere umide diedero un micelio, che a seconda delle condizioni di vita, produceva il *Cladosporium*, l'*Hormodendron* od il *Dematium*, più frequentemente il secondo.

« Gli stessi microconidii coltivati sulle foglie cotte, portativi direttamente o già germinati, davano un micelio che penetrava nell'interno svolgendo un micelio entofito, dal quale si svolgevano quando i conidii del *Cladosporium*, quando i concettacoli microconidiferi, quando l'uno e gli altri successivamente.

« Nelle mie colture non ottenni la formazione di concettacoli a tipo di *Septoria* o di ascofori.

« Riassumendo pertanto, dalle mie ricerche risulta: 1° che il *Cladosporium herbarum* può sviluppare forme più evolute (concettacoli microconidiofori) non solamente allo stato di vita parassitaria, ma anche in quello di vita saprofitica; 2° che i concettacoli microconidiferi possono provenire direttamente dai conidi del *Cladosporium*; 3° che i microconidii dei detti concettacoli possono sviluppare, a seconda delle condizioni, il *Dematium*, il *Cladosporium* e l'*Hormodendron*.

« Il *Cladosporium herbarum* entra dunque nel ciclo di sviluppo di un ascomicete pirenomicete (*Leptosphaeria*), il quale può presentare cinque forme di conidii, cioè tre sorta di ife conidiofore (*Cladosporium*, *Hormodendron*, *Dematium*), e due sorta di concettacoli conidiofori (*Phoma*, *Septoria*) ».

**Chimica fisica.** — *Coefficiente critico in relazione colla formula*  
 $\frac{n-1}{d}$ . Nota del Corrispondente RAFFAELE NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Fisica.** — *Intorno ad una modificazione della legge di Raoult sulla tensione di vapore delle soluzioni* (1). Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio BLASERNA.

« Avendo in parecchie serie di esperienze (2) determinata la tensione di vapore di molte soluzioni piuttosto concentrate, non credetti giustificato nè utile l'uso della legge di Raoult per dedurne il peso molecolare del corpo disciolto, perchè essa, come è noto, non vale che per soluzioni diluite.

« Considerando però che nel caso delle soluzioni diluite tale legge si

(1) Lavoro eseguito nel Gabinetto fisico della Università di Cagliari.

(2) Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, 1892, 1° sem. p. 242, 294; 2° sem. p. 210.

deduce dall'ipotesi che il corpo disciolto segua la legge dello stato aeriforme. (purchè si prenda come pressione d'esso corpo la pressione osmotica della soluzione), e che nel calcolo relativo si fanno varie semplificazioni che sarebbero assolutamente erronee nel caso di soluzioni più concentrate, credetti non privo d'interesse il calcolare il peso molecolare del corpo disciolto seguendo rigorosamente l'ipotesi suddetta.

« Fui condotto così ad una formula poco più complicata di quella di Raoult, e che mentre diviene equivalente ad essa nel caso di soluzioni molto diluite, si adatta meglio nel caso di soluzioni più concentrate.

« Si può dubitare che siccome l'ipotesi che serve di base ad entrambe le formule non vale che nel caso di soluzioni molto diluite e che in questo caso entrambe le formule si equivalgono, divenga superflua la modificazione da me seguita.

« Però è da notare che nel caso di soluzioni non troppo diluite seguendo la formula di Raoult (considerata come una deduzione dalla ipotesi indicata) si va incontro ad un doppio errore, cioè che l'ipotesi fondamentale non si verifica più così esattamente come nel caso di soluzioni molto diluite e che le semplificazioni mediante le quali essa formula fu dedotta sono meno esatte. Ora, se il primo errore è inevitabile perchè inerente alla natura della soluzione considerata, il secondo può essere evitato e ciò si ottiene appunto colla formula modificata. In tal modo si ha altresì il vantaggio che qualora i valori con essa ottenuti per il peso molecolare siano diversi da quelli ottenuti per altra via, dato che questi valgano con certezza anche nel caso del corpo disciolto, avremo una misura di quanto l'ipotesi fondamentale si discosta dal vero. Riassumo brevemente come si deduce questa formula.

« Considerando un tubo, chiuso in fondo da un diaframma permeabile alle molecole del solvente e non a quelle del corpo disciolto, contenente una soluzione e pescante nel solvente puro; supponendo raggiunto lo stato d'equilibrio, si ha che la differenza di livello  $h$  del liquido all'interno ed all'esterno del tubo deve essere uguale (affinchè vi sia equilibrio) all'altezza d'una colonna di vapore del solvente che abbia alla base la tensione massima  $H$  del solvente puro, ed alla sommità quella  $H'$  della soluzione. Quindi applicando la formula barometrica per l'altezza d'una colonna di gaz si avrà in millimetri:

$$h = \frac{760. 13,6 (\log H - \log H') T}{0,001293. 0,4343 \delta}$$

dove  $\delta$  è la densità di vapore del solvente e  $T$  la temperatura assoluta.

« La pressione osmotica della soluzione sarebbe  $\frac{h D}{13,6}$ , essendo  $D$  la densità d'essa soluzione, se questa nell'interno del tubo fosse omogenea; invece siccome la densità per effetto della gravità va crescendo dall'alto al basso, la pressione osmotica va pure similmente crescendo, e per quella parte

della soluzione che trovasi in alto e che ha per tensione di vapore  $H'$ , essa ha per valore  $hd \mid 13,6$  dove  $d$  è la densità del solvente puro.

« Se ora supponiamo che il corpo disciolto segua la legge dello stato aeriforme, purchè si prenda come pressione la pressione osmotica della soluzione, si potrà calcolare il peso  $d_1$  di esso corpo contenuto in  $1 \text{ cm.}^3$  di soluzione colla solita formola che serve per calcolare il peso di  $1 \text{ cm.}^3$  di vapore e sarà

$$d_1 = 0,001293 \frac{H}{760} \frac{273}{T} \delta_1$$

dove  $H$  è la pressione osmotica, e  $\delta_1$  è il rapporto fra il peso del corpo contenuto in  $1 \text{ cm.}^3$  di soluzione ed il peso di  $1 \text{ cm.}^3$  d'aria alla stessa temperatura e ad una pressione uguale alla pressione osmotica;  $\delta_1$  quindi non differisce dalla solita densità di vapore se non perchè il corpo anzichè allo stato di vapore trovasi disciolto, e per sua pressione s'è presa la pressione osmotica. Se sostituiamo a  $H$  il suo valore, calcolato precedentemente e si effettuano le numerose riduzioni rimane la relazione molto semplice:

$$(1) \quad \frac{\delta_1}{\delta} = \frac{0,4343}{\log H - \log H'} \frac{d_1}{d}$$

dove come è già stato dichiarato  $\delta_1$  è la densità di vapore del corpo disciolto, nel modo ora definito,  $\delta$  la densità di vapore solita del solvente,  $d_1$  la densità del corpo disciolto, nella soluzione, (ossia il peso di esso contenuto in  $1 \text{ cm.}^3$  di soluzione),  $d$  la densità del solvente ed  $H$  e  $H'$  le tensioni di vapore del solvente e della soluzione.

« Siccome, essendo  $D$  la densità della soluzione e  $p_1$  e  $p$  i pesi del corpo disciolto e del solvente in  $p_1 + p$  di soluzione, si ha  $d_1 = p_1 D \mid (p + p_1)$  così si può anche scrivere:

$$(2) \quad \frac{\delta_1}{\delta} = \frac{p_1}{p + p_1} \frac{0,4343}{\log H - \log H'} \frac{D}{d}$$

« Invece la legge di Raoult può essere espressa da:

$$\frac{\delta_1}{\delta} = \frac{p_1}{p} \frac{H'}{H - H'}$$

« Raoult nelle sue prime Memorie, e vari autori anche adesso, pongono nel numeratore del 2° membro  $H$  invece di  $H'$ .

« Se nel ragionamento precedente si calcola l'altezza della colonna di vapore supponendo che la tensione sia una funzione lineare di questa altezza si trova:

$$\frac{\delta_1}{\delta} = \frac{p_1}{p + p_1} \frac{H + H'}{2(H - H')} \cdot \frac{D}{d}$$

e se inoltre si prende  $p_1 + p = p$  e  $D = d$  si ottiene una relazione che è la media delle due formole trovate da Raoult.

« Importa notare che di cinque semplificazioni necessarie per dedurre col

ragionamento di Svante Arrhenius la legge di Raoult, due producono errori che si compensano esattamente e due altre, errori che si compensano in parte, ciò che giova molto a diminuire le differenze fra i risultati forniti da essa e dalla formula modificata.

« A proposito del precedente ragionamento si possono fare due osservazione importanti:

« L'una si è che il diaframma semipermeabile non è necessario; il tubo contenente la soluzione può esser chiuso in basso da un fondo impermeabile e l'equilibrio dopo un tempo non breve si stabilirà ugualmente, poichè essendo la tensione di vapore del solvente puro maggiore di quella della soluzione, il vapore distillerà dal solvente per condensarsi sulla soluzione fintantochè la diminuzione di tensione causata dal corpo disciolto non sia uguale a quella causata dall'altezza.

« In tal modo si potrebbe determinare la diminuzione di tensione per soluzioni estremamente diluite. Si potrebbe senza difficoltà usare un sifone a braccia disuguali terminanti in basso con un bulbo cilindrico orizzontale; in fondo ad uno dei rami lungo p. es. parecchi metri, dovrebbe essere contenuto il solvente puro, in fondo all'altro ramo lungo pochi centimetri (e quindi situato parecchi metri più in alto del solvente puro) dovrebbe esser contenuta la soluzione. Per affrettare il raggiungimento dello stato d'equilibrio è utile che la soluzione sia di tale concentrazione da essere prossima a tale stato, e che tanto il solvente che il liquido siano agitati per uguagliare la temperatura e per evitare che la soluzione si ricopra d'uno strato di solvente puro, che rallenterebbe la distillazione. Questa agitazione si ottiene facilmente mediante una calamita agente su tubetti galleggianti orizzontalmente nei liquidi e contenenti sbarrette magnetizzate. Occorrerà pure che detto sifone sia collegato con una pompa di Sprengel per togliere l'aria che renderebbe pressochè infinita la durata dell'esperienza, e che solvente e soluzione siano rigorosamente alla stessa temperatura p. es. a 0°. La differenza di tensione del solvente e della soluzione sarà uguale al peso della colonna di vapore compresa fra i due livelli.

« Ho eseguito con questo metodo parecchie esperienze per dimostrare che la tensione di vapore dipende dalla forma della superficie, usando un sifone di cui un ramo era capillare e l'altro no; però, sebbene abbia ottenuto il risultato che nel tubo capillare il livello saliva o s'abbassava a seconda che la differenza di livello nei due rami non comunicanti era minore o maggiore dell'altezza dovuta alla capillarità, tuttavia la mancanza di ghiaccio m'impedì di operare a temperatura rigorosamente costante, e quindi siccome i due rami si trovavano alla temperatura dell'ambiente, non è completamente escluso dubitare che tale risultato sebbene ottenuto ripetutamente possa essere casuale.

« L'altra osservazione è che tanto il ragionamento sovra esposto come quello di Van t'Hoff, con ciascuno dei quali si deduce la legge di Raoult, possono rendersi facilmente applicabili al caso in cui anche il corpo disciolto

sia volatile. Basta supporre che il tubo contenente la soluzione a poca distanza dalla superficie del liquido sia chiuso da un diaframma permeabile solo alle molecole del vapore del solvente e non a quelle del corpo disciolto. In tal modo questo diventa praticamente fisso, perchè le molecole del suo vapore non potendo attraversare il diaframma nè quindi diffondersi impediscono una ulteriore evaporazione del corpo disciolto. Per conseguenza sussistono anche in questo caso le conseguenze che si deducono dai suddetti ragionamenti ossia la formula di Raoult e quella modificata; solo che per  $H'$  bisognerà prendere, non la tensione totale dei vapori della soluzione, ma solo quella parziale dovuta ai vapori del solvente (1).

Nella seguente tabella trovansi riferite le densità di vapore di alcuni corpi in istato di soluzione ottenute colla formula di Raoult e colla formula modificata (2). Nella 1<sup>a</sup> linea trovansi i pesi di corpo disciolto per 100 di soluzione; nella 2<sup>a</sup> le densità di vapore calcolate colla formula di Raoult; nella 3<sup>a</sup> quelle calcolate colla formula modificata. Ho creduto superfluo trascrivere i dati che hanno servito per calcolare questi valori, poichè essi trovansi nelle Note citate.

Soluzioni di etere  
nel solfuro di carbonio

$p$	5	15	25	40	50
$d_1$	2,83	3,62	2,96	3,96	3,95
$d'_1$	2,65	2,94	2,77	2,17	1,91

Soluzioni di solfuro di carbonio  
nell'etere

$p$	10	20	35	50	60	75	85	95
$d_1$	2,96	2,84	3,00	3,42	3,70	4,09	—	—
$d'_1$	2,60	2,61	2,72	2,88	2,88	2,66	2,38	1,76

Soluzioni di benzina  
nel solfuro di carbonio

$p$	5	10	20	30	40	50
$d_1$	3,06	3,09	3,16	3,35	3,45	3,55
$d'_1$	2,87	2,79	2,55	2,38	2,14	1,92

Soluzioni di solfuro di carbonio  
nella benzina

$p$	10	20	30	40	50
$d_1$	1,93	2,36	2,67	2,94	3,12
$d'_1$	1,93	2,28	2,47	2,55	2,53

Soluzioni di cloroformio  
nell'etere

$n$	5	10	20	30	40	50
$d_1$	3,88	3,80	3,68	3,06	2,73	2,35
$d'_1$	3,81	3,73	3,58	3,07	2,71	2,38

Soluzioni di etere  
nel cloroformio

$n$	10	20	30	40	50
$d_1$	2,59	2,26	1,95	1,72	1,40
$d'_1$	2,49	2,05	1,66	1,41	1,14

Soluzioni di solfo  
nel solfuro di carbonio

$p$	2,76	5	10	15	20
$d_1$	9,20	9,53	9,83	10,3	11,2
$d'_1$	9,11	9,33	9,39	9,51	10,1

Soluzioni di fosforo  
nel solfuro di carbonio

$p$	3,43	8,91	12,15	46,5
$d_1$	4,37	5,31	5,60	18,10
$d'_1$	4,35	5,47	5,48	11,8

« Appare da questi risultati che nella massima parte dei casi usando la formula modificata, si ottengono valori che s'accostano a quelli ottenuti per soluzioni più diluite, ed a quelli che richiede la teoria molto più che non avvenga usando la legge di Raoult. La differenza sarebbe ancor maggiore qualora si usasse la forma più antica d'essa legge.

« Siccome la formula modificata fornisce valori minori di quelli ottenuti colla legge di Raoult, questa si applica meglio (almeno apparentemente) solo in quei casi rari nei quali aumentando la concentrazione diminuisce il valore di  $\delta_1$ .

« Riassumendo: La modificazione della legge di Raoult corrisponde ad un tentativo per estendere tale legge al caso di soluzioni non troppo diluite. Ritengo l'uso di tale modificazione raccomandabile dal lato teorico, perchè essa elimina l'influenza di inesattezze assolutamente non necessarie. Dal lato pratico risulta che nella massima parte dei casi considerati, tale modificazione fornisce valori meno discosti da quelli forniti dalle soluzioni più diluite e richiesti dalla teoria. Per poter applicare tale formula occorre conoscere le tensioni di vapore e le densità del solvente e della soluzione. ».

**Fisica.** — *Coefficiente negativo di temperatura per la conducibilità elettrica delle soluzioni eterree.* Nota del prof. CARLO CATTANEO, presentata dal Socio BLASERNA.

« Riservandomi di esporre in seguito (in uno studio già da tempo intrapreso sulla conducibilità elettrica dei sali in diversi solventi) con maggior estensione e cogli opportuni particolari tutto quanto riguarda la parte bibliografica e la sperimentale dell'argomento in generale e della ricerca che forma oggetto della presente comunicazione, credo opportuno però sin d'ora rendere noto un interessante risultato ottenuto collo studio dell'etere etilico per le cui soluzioni ho trovato (contrariamente alla legge generale) che la *conducibilità elettrica diminuisce al crescere della temperatura.*

« Il metodo seguito nelle misure di resistenza è quello di Kohlrausch, coll'impiego delle correnti alternate e del telefono; le resistenze di paragone sono preparate e controllate con grande cura, e durante le misure si tiene sempre conto delle loro variazioni al variare della temperatura dell'ambiente. Il tubo di resistenza per le soluzioni titolate è formato da un recipiente cilindrico di vetro nel quale, dopo aver versato sino ad altezza opportuna la soluzione da studiarsi, viene introdotto un sistema di due lamine parallele di platino platinato, della sezione di circa 8 cm. q. ognuna, distanti fra loro di circa 2<sup>mm</sup> e sostenute da due grosse bacchette di platino ben isolate l'una dall'altra e fissate rigidamente nel tappo di ebanite che chiude il recipiente a perfetta tenuta. La capacità di resistenza del tubo (resistenza che vi avrebbe presentato il mercurio a 0°) è in media di 0,000001, deter-