# ATTI

DELLA

# REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

# RENDICONTI

**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

**VOLUME II.**

2° SEMESTRE

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

# DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI


*Seduta del 17 dicembre 1893.*

A. Messedaglia Presidente

## MEMORIE E NOTE
## DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Fisica.** — *Sulla tensione massima dei vapori dell'anidride carbonica liquida.* Nota del Socio Pietro Blaserna.

« I signori Landolt e Börnstein hanno pubblicato in questi giorni una seconda edizione, notevolmente ampliata, delle loro tabelle fisico-chimiche (1), che sono un pregevole contributo allo studio della fisica e della fisico-chimica. Essi vi hanno riprodotto le classiche ricerche di Regnault sulla tensione dei vapori, fra cui figurano quelle sull'anidride carbonica, sul protossido d'azoto, sull'anidride solforosa e su altri corpi, i quali nelle condizioni ordinarie di temperatura e di pressione esistono allo stato gassoso.

« Fra questi diversi corpi, l'anidride carbonica liquida merita una speciale menzione. Le belle esperienze di Regnault sulla tensione massima dei vapori furono eseguite negli anni 1860-1861, quando io avevo l'onore di essere suo allievo e di prender parte ai suoi lavori. L'anidride carbonica liquida si distillava da un apparecchio di Thilorier in un forte recipiente di ghisa diviso in due concamerazioni disuguali, comunicanti fra di loro, e contenenti una sufficiente quantità di mercurio. La maggiore delle concamerazioni conteneva l'anidride carbonica liquida, la minore era messa in comunicazione

(1) *Physikalisch-chemische Tabellen* von Dr. H. Landolt und Dr. R. Börnstein. Berlin, 1894.

con un lungo manometro ad aria compressa. Tutto il recipiente era collocato in un bagno, di cui si faceva variare la temperatura fra — 25° e + 42° gradi.

« Quando Regnault eseguiva queste esperienze, il concetto della temperatura critica, dovuto ad Andrews, non esisteva ancora. Le misure si spinsero quindi al di là di questa temperatura (30°, 92) e si fermarono poco al di là di 42° per mere considerazioni pratiche. Ma ad uno sperimentatore dell'abilità e dell'esattezza di Regnault non poteva sfuggire l'anomalìa, che presentava l'anidride carbonica da 31° in su. Descrivendo nel volume II della classica sua opera (2) le esperienze ed i risultati riguardanti l'anidride carbonica, a pag. 624 così si esprime:

« J'ai calculé une formule d'interpolation à deux exponentielles... Mais « j'ai bientôt reconnu que, pour appliquer une formule de ce genre, il était « nécessaire de faire subir une correction considérable à $F_4$, c'est-à-dire, à la « force élastique qui correspond à la plus haute température. La cause de « cette anomalie se manifestait clairement sur la courbe graphique que j'ai « tracée sur les observations elles-mêmes. Cette courbe a l'aspect ordinaire, « depuis — 25° jusqu'à + 25°; mais au-dessus de cette dernière température; « elle s'infléchit rapidement vers l'axe des températures et paraît tendre vers « un maximum peu éloigné. Il eût été intéressant de pousser les expériences « plus loin, et je l'aurais fait si je m'étais aperçu de cette circonstance au « moment des expériences. J'espère avoir l'occasion de faire quelques recher- « ches directes sur cette importante question.... »

« Quoiqu'il en soit, pour sortir des valeurs imaginaires de $\alpha$ et de $\beta$ « dans la formule, il a fallu prendre, par tâtonnement, une valeur de $F_4$ plus « grande que celle qui résulterait des expériences. On pourrait attribuer cette « anomalie à ce fait que le récipient ne renfermait plus d'acide carbonique « liquide au delà de + 25°; mais alors le gaz n'aurait changé de force « élastique que par l'élévation de température, et la variation aurait été « infiniment plus faible que celle qui est indiquée par l'expérience. Enfin, « par la quantité d'acide carbonique que l'on a fait sortir de l'appareil à la « fin des expériences, on a reconnu que, même à la température de + 42°, « il devait rester encore beaucoup d'acide carbonique liquide ».

« Queste importanti considerazioni dimostrano fino all'evidenza, che a Regnault non era sfuggita l'anomalia, che presenta l'anidride carbonica liquida al di là di una certa temperatura. Se quel grande sperimentatore avesse avuto occasione di ritornare sopra questo argomento, egli si sarebbe certamente accorto che, al di là di una data temperatura, l'anidride carbonica, poca o molta che sia, si trasforma tutta e sempre in vapore. Probabilmente il merito di scoprire la temperatura critica sarebbe a lui toccato; ma le circostanze e la massa enorme di lavoro accumulato non permisero più a Regnault

(1) *Rélation des expériences sur les machines à feu*, tom. II. Paris, 1862.

di riprendere questo lavoro. Egli credette che tale anomalia incominciasse già a manifestarsi al di là di + 25°; ma se invece della curva da lui prescelta, nella quale le ascisse sono le temperature e le ordinate i logaritmi della tensione massima, si traccia una curva mantenendo per ascisse le temperature e ponendo per ordinate i valori stessi della tensione massima, si vede bene che le sue osservazioni alle temperature più vicine, ma inferiori alla critica, di + 29° e di + 30° rientrano assai bene nel carattere della curva, e che le vere anomalie si manifestano ai tre soli punti superiori da lui misurati, di + 32°, + 39°, + 42°.

« Ne segue, che le esperienze di Regnault conservano tutta la loro importanza fino al valore della temperatura critica, la quale dalle migliori e più accurate misure di Andrews rimane fissata a + 30°,92. Ma, come si è visto, volendo Regnault calcolare una curva unica fino al di là di 42°, egli ha dovuto forzare notevolmente i valori per quest'ultima temperatura, la quale cosa reagisce, nel calcolo, anche sui valori inferiori. Io ho quindi creduto utile e necessario di ricalcolare una curva che comprendesse le misure di Regnault da — 25° fino alla temperatura critica. Trattandosi di un fenomeno, che abbraccia pochi gradi (56° in tutto), mi sono persuaso che una formula con un solo termine esponenziale era più che sufficiente, come del resto ha praticato anche Regnault in simili casi.

« Ponendo

$$\log F = a - b\alpha^t$$

dove F è la tensione massima espressa in metri di mercurio, e $t$ la temperatura in gradi centigradi, si trova

$$a = 3{,}07977, \quad \log b = 0{,}217\ 0569, \quad \log \alpha = 9{,}996\ 9612$$

e si ha la seguente tabella

| TENSIONE MASSIMA DI $CO_2$ | | |
|---|---|---|
| $t$ | in metri | in atmosfere |
| — 25° | 13,071 | 17,20 |
| — 20° | 15,268 | 20,09 |
| — 15° | 17,741 | 23,34 |
| — 10° | 20,508 | 26,98 |
| — 5° | 23,589 | 31,04 |
| 0 | 27,002 | 35,53 |
| + 5 | 30,765 | 40,48 |
| + 10 | 34,897 | 45,92 |
| + 15 | 39,415 | 51,86 |
| + 20 | 44,326 | 58,32 |
| + 25 | 49,651 | 66,33 |
| + 30 | 55,399 | 72,89 |
| + 30,92 | 56,504 | 74,35 |

« Per temperature superiori alla critica Regnault ha eseguito tre determinazioni: a 32°, 38° e 42°. In esse l'anidride carbonica, divenuta tutta gassosa e riscaldata, si dilatava, comprimendo vieppiù l'aria del manometro. Ad ogni mutamento di temperatura mutava quindi la pressione del gas e mutava pure il volume; quest'ultimo in condizioni non matematicamente stabilite. Le cifre indicate da Regnault non rappresentano quindi nè quella, che egli chiamò la dilatazione a volume costante (aumento di elasticità interna del gas per l'avvenuto aumento di temperatura), nè quella che egli chiamò la dilatazione a pressione costante (il vero coefficiente di dilatazione). Esse non hanno quindi un significato ben definito.

« Dalla tabella qui sopra risulta per la temperatura critica di 30°,92 la pressione di 74,35 atmosfere. Questa sarebbe la pressione critica soltanto nel caso che tutto lo spazio fosse riempito dall'anidride carbonica gassosa in modo che la sua densità risultasse identica a quella della liquida, il che non può sapersi. In ogni caso quella cifra rappresenta un valore inferiore, di modo che la pressione critica può essere superiore ma non inferiore a 74,35 atmosfere. Andrews dà per questa il valore di 77,0 atmosfere.

« Regnault ha studiato pure il protossido d'azoto e l'anidride solforosa. Quanto al primo, le indicazioni per la temperatura critica oscillano fra + 35,°4 (Dewar) e + 36°,4 (Janssen). Si può quindi dire che la tabella da lui pubblicata, per valori compresi fra $t = -25°$ e $t = +40°$, riprodotta nella pregevole collezione di Landolt e Börnstein, è esatta fino a $t = +35°$ e soltanto il valore per $t = +40°$ deve escludersi. L'anidride solforosa poi ha la sua temperatura critica tanto al di là dei limiti delle esperienze di Regnault, che la sua tabella conserva tutto quanto il suo valore ».

**Chimica.** — *Intorno ad un omologo della asparagina e alcuni derivati degli acidi omoaspartici.* Nota del Socio Körner e del prof. A. Menozzi.

« Da alcuni anni noi abbiamo trovato che facendo agire in date condizioni l'ammoniaca alcoolica sugli eteri dietilici fumarico e maleïco, si ottiene la forma racemica dell'etere dietilico dell'acido aspartico, da cui si arriva alla miscela delle due asparagine attive a quantità uguali, e all'acido aspartico inattivo (racemico) [1]. Nel concetto, che tale reazione fosse generale, sia variando gli eteri non saturi, sia sostituendo l'ammoniaca con ammine primarie e secondarie, trattammo successivamente gli eteri fumarico e maleïco colla metilammina, ed ottenemmo di fatti gli aspettati prodotti (etere dell'acido metilaspartico, immide del medesimo acido, mono- e dimetilaspa-

[1] Rendic. Ist. Lomb. Seduta del 28 aprile 1887.