

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

« Come si vede i valori trovati con la nuova equazione da me stabilita, concordano perfettamente con quelli da me calcolati in base agli esperimenti di Edlund.

« Quest'altra tabella contiene i calori specifici a pressione costante, medi fra 0° e 100, i calori specifici assoluti K , $\frac{C}{K}$, e μ , ed $\frac{1}{\omega}$ calcolati questi ultimi due nel modo anzidetto, in base ai moduli di elasticità lineare determinati da Wertheim. Perciò i valori di μ ed $\frac{1}{\omega}$ di questa tabella sarebbero i valori medi fra 0° e 100°.

	C	K	$\frac{C}{K}$	μ	$\frac{1}{\omega}$
Oro	0,0324	0,0122	2,66	0,299	6,61 × 10''
Argento	0,0570	0,0222	2,56	0,287	5,56 "
Platino	0,0324	0,0121	2,66	0,299	13,86 "
Rame	0,0943	0,0378	2,49	0,276	9,09 "
Ferro	0,1138	0,0428	2,65	0,299	16,87 "
Palladio	0,0593	0,0225	2,63	0,296	9,39 "
Piombo	0,0314	0,0116	2,71	0,305	1,51 "

Fisica. — *Sul potere induttore specifico dei corpi e sulle costanti della rifrazione della luce.* Nota di STEFANO PAGLIANI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

« Nell'ipotesi dell'Helmholtz sulle proprietà de' dielettrici si ammette che le molecole del dielettrico siano già polarizzate, che le forze elettriche non facciano altro che orientarle tutte nella stessa direzione. Indichiamo con $d\tau$ l'elemento di volume occupato dalla molecola. Siano $+e d\tau$ e $-e d\tau$ le quantità di elettricità positiva e negativa sull'elemento $d\tau$, che vengono separate dalla polarizzazione, ma che rimangono sempre sull'elemento. Le coordinate della molecola siano a, b, c , e consideriamo un punto P qualunque posto fuori o dentro il dielettrico, di coordinate x, y, z . Il momento dielettrico della molecola riferito all'unità di volume è dato dal prodotto di $+e$ per la distanza fra i punti carichi delle quantità di elettricità $+e$ e $-e$. Le sue componenti secondo tre coordinate siano α, β, γ . Il potenziale di questa molecola nel punto P sarà dato da

$$\delta Q = -d\tau \left(\alpha \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r} + \beta \frac{\partial}{\partial y} \frac{1}{r} + \gamma \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{r} \right)$$

dove $r = \sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}$.

Il potenziale di tutto il dielettrico nel punto P sarà quindi:

$$Q = - \int dx \left(\alpha \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} + \beta \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + \gamma \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right).$$

« Consideriamo ora due conduttori carichi, i quali agiscono fra loro e sul dielettrico. Sia V il potenziale di questi conduttori nella ipotesi che il dielettrico non abbia influenza. Supponiamo poi che essi polarizzino il dielettrico così che questo assuma il potenziale Q nel punto x, y, z . Il potenziale totale in un punto qualunque dello spazio sarà dato da $V + Q$.

D'altra parte il potere induttore specifico è dato da $D = \frac{V}{V + Q}$. Il potere induttore specifico o costante di elettricità, quindi, a parità delle altre condizioni, crescerà col diminuire di Q.

« Ora Q risulta dalla somma di prodotti, i due fattori dei quali sono l'uno il volume della molecola, l'altro dipende indirettamente da esso, inquantochè contiene le componenti del momento dielettrico. Quindi il valore di Q dipende dal volume della molecola, ma dipende pure dal numero di molecole che sono contenute in un dielettrico di determinate dimensioni. Però se noi confrontiamo due dielettrici di uguali dimensioni, il numero di molecole che entra in ciascuno di essi non dipende solo dal volume della molecola relativa, ma anche dalle distanze intermolecolari, per cui ad un maggior volume della molecola non si può dire che corrisponda sempre un minor numero di molecole nello stesso volume. Quindi il valore di Q non si può dire che cresca sempre col volume occupato dalla molecola, o diminuisca col diminuire del numero delle molecole, contenute nell'unità di volume, perchè il suo valore dipende simultaneamente da quelle due grandezze. Quindi anche il valore del potere induttore specifico D non si può dire che debba sempre diminuire col crescere del volume occupato dalla molecola, o crescere col diminuire delle molecole contenute nell'unità di volume.

« Il valore della costante di dielettricità dipende poi anche dalla natura del corpo. Se noi confrontiamo fra loro i valori di essa per diverse specie di composti, troviamo che essi stanno entro determinati limiti per ciascuna serie.

« Soltanto per i volumi delle molecole dei gas e dei vapori abbiamo dei rapporti conosciuti. Per i liquidi ed i solidi si considerano i volumi molecolari, dati dai rapporti fra i pesi molecolari e le densità. Essi però non misurano gli spazi realmente occupati dalle molecole, ma rappresentano volumi che nelle stesse condizioni contengono ugual numero di molecole dei composti paragonati fra loro. Quindi i valori dei detti volumi molecolari stanno in ragione inversa dei numeri di molecole, contenuti in uno stesso volume dei diversi corpi. Ora se noi confrontiamo i valori della costante di dielettricità coi detti volumi molecolari troviamo che in generale i primi di-

minuiscono al crescere dei secondi, quantunque per qualche serie (gli idrocarburi della serie del benzene) la detta regola non sia osservata.

« Le ricerche più complete sull'argomento sono quelle di H. Landolt e Hans Jahn (Sitzungsbericht Berlin Akademie. Juli 1892). Essi determinarono l'indice di rifrazione e la densità per alcune serie di composti, sugli stessi liquidi, ciò che rende i loro risultati per le diverse grandezze bene comparabili fra di loro. Abbiamo poi anche determinazioni di potere induttore specifico di Tereschin (Wied. Ann. 36, 1889).

« Ora appunto valendosi dei risultati di questi sperimentatori si trova che il valore del potere induttore specifico per ciascun gruppo di composti va diminuendo col crescere del volume molecolare. Per gli idrocarburi la regola non è così evidente. Per i saturi detta costante andrebbe crescendo col volume molecolare, per i non saturi non abbiamo andamento deciso, per i primi termini della serie del benzene pare vada crescendo, per gli ultimi diminuendo.

« Per trovare una ragione di questo diverso comportamento cercai una relazione che legasse il potere induttore specifico colle grandezze caratteristiche della molecola dei corpi, cioè peso molecolare, volume molecolare e numero di atomi contenuti nella molecola.

« Il potere induttore specifico è legato all'indice di rifrazione dalla relazione del Maxwell: $D = n^2$, la quale fu trovata verificarsi per una serie di sostanze solide e liquide da Arons e Rubens (Wied. Ann. 42 e 44, 1891) se ad n si sostituiscono gli indici di rifrazione oggidì direttamente misurabili delle lunghe onde elettriche di Hertz. Però se la conducibilità elettrica dei corpi in questione si può considerare come infinitamente piccola, allora secondo la teoria elettro-magnetica della luce, questi indici di rifrazione sono indipendenti dalla lunghezza d'onda, quindi non soggetti all'influenza della dispersione. Questa condizione si verifica con grande approssimazione appunto per i composti organici.

« Ora noi abbiamo già una relazione del Joubin (Compt. Rend. 1892) fra indice di rifrazione, peso molecolare e numero di atomi contenuto nella molecola di un composto. È una relazione, che, come, dimostrerò, non può essere generale, ma che si può con una certa approssimazione ammettere per un momento. Detto M il peso molecolare, N il numero degli atomi, la detta relazione si può mettere sotto la forma: $n - 1 = K \sqrt{\frac{M}{N}}$, ove K è un coefficiente, che dovrebbe essere uguale per tutti i corpi.

« Combinando questa relazione con quella che Gladstone e Dale dedussero fra l'indice di rifrazione di una sostanza e la sua densità cioè: $\frac{n-1}{d} = \text{cost.}$

si ottiene $d = K' \sqrt{\frac{M}{N}}$.

« Essendo poi U il volume molecolare della stessa sostanza, abbiamo

$$d = \frac{M}{U}, \text{ quindi si deduce } \sqrt{\frac{M}{N}} = K'' \frac{U}{N} \text{ (1). . . . e } d = K'' \frac{U}{N} \text{ (2)}$$

Siccome poi per la già accennata relazione di Maxwell $n = \sqrt{D}$ così potremmo scrivere la relazione di Gladstone e Dale sotto la forma $(\sqrt{D} - 1) \frac{N}{U} = \text{cost.}$

la quale per la (1) ci dà $(\sqrt{D} - 1) \sqrt{\frac{N}{M}} = \text{cost.}$

« Ma oltre la relazione di Gladstone e Dale ne abbiamo altre due, e cioè quella di L. Lorenz e H. Lorentz espressa da: $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} = \text{cost.}$ e

quella di Ketteler, il quale la pose sotto la forma: $\frac{n^2 - 1}{n^2 + x} \frac{1}{d} = \text{cost.}$, calcolando dai dati sperimentali dei valori speciali di x per le diverse sostanze.

« Da queste due espressioni si possono dedurre altre quattro relazioni contenenti N ed U, oppure M ed N, ma i valori delle costanti che si ottengono non sono abbastanza generali. Invece risultati molto soddisfacenti ci dà una espressione che si ottiene assumendo ancora la densità proporzionale rapporto fra il volume molecolare ed il numero degli atomi e facendo $x = 0$ nella formola di Ketteler. Allora essa ci dà $\frac{D - 1}{D} \frac{N}{U} = \text{cost.}$ e l'altra

$$\frac{D - 1}{D} \sqrt{\frac{N}{M}} = \text{cost.}$$

« Nella tabella presente sono riportati i valori di queste due costanti e sono confrontati coi valori di $\frac{D - 1}{D + 2} \frac{1}{d}$ calcolati da Landolt e Jahn per i composti da loro studiati. Si sono aggiunti a questi i valori calcolati per la essenza di trementina secondo i dati di Negreano (Compt. Rend. 104. 1887) per i sette ultimi eteri, l'anilina, il tetracloruro, di carbonio e l'acqua secondo quelli di Tereschin, per l'etere ed il solfuro di carbonio secondo quelli di Quincke (Wied. Ann. 1883). Per i composti studiati da Landolt e Jahn i valori dati delle costanti sono i medii dei calcolati sui dati delle singole determinazioni.

	$\frac{D-1}{D+2} \frac{1}{d}$	$\frac{D-1}{D} \sqrt{\frac{N}{M}}$	$\frac{D-1}{D} \frac{N}{U}$
IDROCARBURI			
Essano	0,3328	0,2227	0,0719
Octano	0,3350	0,2306	0,0780
Decano	0,3342	0,2332	0,0807
Amilene	0,4185	0,2528	0,0799
Essilene	0,3743	0,2365	0,0756
Otilene	0,3864	0,2499	0,0843
Decilene	0,3779	0,2420	0,0865
Benzene	0,3225	0,2149	0,0751
Toluene	0,3609	0,2356	0,0822
Etilbenzene	0,3666	0,2415	0,0871
Ortoxilene	0,3917	0,2527	0,0922
Metaxilene	0,3568	0,2365	0,0847
Paraxilene	0,3363	0,2273	0,0807
Propilbenzene	0,3586	0,2247	0,0814
Isopropilbenzene	0,3631	0,2422	0,0877
Mesitilene	0,3491	0,2363	0,0855
Pseudocumene	0,3607	0,2452	0,0894
Isobutilbenzene	0,3549	0,2426	0,0875
Cimene	0,3383	0,2334	0,0830
Essenza di trementina	0,337	0,2439	0,0930
ALCOLI			
A. metilico	1,1414	0,4208	0,1468
A. etilico	1,1203	0,4256	0,1503
A. propilico	1,0799	0,4276	0,1546
A. isobutilico	1,0599	0,4260	0,1555
A. amilico	1,0282	0,4252	0,1570
ETERI			
Formiato di etile	0,7843	0,3432	0,1231
" propile	0,7998	0,3546	0,1287
" isobutile	0,7758	0,3522	0,1254
Acetato di metile	0,7339	0,3374	0,1242
" etile	0,7099	0,3397	0,1253
" propile	0,7212	0,3468	0,1281
" isobutile	0,7041	0,3422	0,1229
" amile	0,6642	0,3377	0,1231

	$\frac{D-1}{D+1} \frac{1}{d}$	$\frac{D-1}{D} \sqrt{\frac{N}{M}}$	$\frac{D-1}{D} \frac{N}{U}$
Propionato di etile	—	0,3402	0,1112
Butirrato di etile	—	0,3369	0,1079
Valerato di etile	—	0,3348	0,1056
Benzoato di metile	—	0,3133	0,1257
" etile	—	0,3166	0,1263
" isobutile	—	0,3245	0,1316
" amile	—	0,3193	0,1267
DIVERSI			
Acqua	0,875	0,403	0,164
Etere	—	0,3557	0,1154
Anilina	—	0,3362	0,1338
Solfuro di carbonio	—	0,1101	0,0246
Tetracloruro di carbonio	—	0,1024	0,0289
Cloruro di etilene	0,6048	0,2591	0,0944
Cloruro di etilidene	0,6369	0,2581	0,0883

« Risulta tosto come le costanti calcolate per una stessa serie sono più concor4anti per le espressioni da me trovate che non per quella che si deduce dalla Lorenz-Lorentz. Di più abbiamo che i valori per le diverse serie di composti sono meno diferenti per le costanti delle mie relazioni che non per le accennate. Le espressioni, a cui sono giunto sono quindi più generali che non quella che si deduce dalla Lorenz-Lorentz e le altre.

« Osservo poi che i valori delle costanti della rifrazione della prima delle mie relazioni vanno diminuendo per corpi di funzione analoga da quelli di costituzione meno complicata a quelli di costituzione più complicata e così dagli eteri formici ai benzoici, dagli idrocarburi non saturi ai saturi.

« Vediamo infine che l'acqua e l'etere (ossido di etile) vanno posti fra gli alcoli e gli eteri composti; i cloruri di etilene e di etilidene vicino agli idrocarburi non saturi, l'essenza di trementina fra i non saturi e gli aromatici. I composti non contenenti ossigeno, come gli idrocarburi, presentano valori minori che non quelli contenenti ossigeno. I composti non contenenti idrogeno ne ossigeno presentano i minimi valori di dette costanti ».