

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.

1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1921

La (19) esprime infatti la condizione necessaria e sufficiente, affinché la forma quadratica delle n variabili x_1, x_2, \dots, x_n

$$\sum_{\mu=1}^{n-1} \sum_{\rho=1}^{n-1} a_{j_{\mu}, j_{\rho}} x_{\mu} x_{\rho} + 2x_n \sum_{\mu=1}^{n-1} a_{j_{\mu}, i_v} x_{\mu} + a_{i_v, i_v} x_n^2$$

sia definita positiva, come si vede osservando che definita positiva è per ipotesi la forma quadratica delle $n-1$ variabili x_1, x_2, \dots, x_{n-1} :

$$\sum_{\mu=1}^{n-1} \sum_{\rho=1}^{n-1} a_{j_{\mu}, j_{\rho}} x_{\mu} x_{\rho},$$

e che pertanto deve aversi

$$\begin{vmatrix} a_{j_1, j_1} & a_{j_1, j_2} & \dots & a_{j_1, j_{\rho}} \\ a_{j_2, j_1} & a_{j_2, j_2} & \dots & a_{j_2, j_{\rho}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{j_{\rho}, j_1} & a_{j_{\rho}, j_2} & \dots & a_{j_{\rho}, j_{\rho}} \end{vmatrix} > 0 \quad (\rho = 1, 2, \dots, n-1).$$

La determinazione degli indici i_v ed il calcolo dei coefficienti $a_{i,j}$, possono riuscire più semplici, se in particolare, come sistema (3), si assume un sistema chiuso di funzioni ortogonali e normali.

Fisica. — *Potere emissivo di alcuni metalli ed ossidi* (1).
Nota della dott. MARYA KAHANOWICZ, presentata dal Corrispondente M. CANTONE (2).

Mentre per il corpo nero le leggi che governano l'emissione dell'energia raggiante hanno oramai assunto il carattere di leggi teoriche, per i corpi non neri si attraversa ancora la fase puramente empirica, poichè la teoria elettromagnetica ci fornisce qualche indizio circa l'emissione dei corpi speculari e non ci indica nessun elemento per i corpi non conduttori. Il problema si presenta difficile anche dal punto di vista sperimentale per le difficoltà che si incontrano nella determinazione della temperatura e nel confronto col corpo nero.

Coi vari metodi finora seguiti, la determinazione della temperatura non è rigorosa, o per le differenze che si stabiliscono fra l'interno dell'involucro e la superficie emittente (3), o per le incertezze che presenta in generale la pirometria ottica. Il dispositivo da me realizzato presenta il vantaggio di assicurare molto bene la temperatura, poichè la lamina viene riscaldata

(1) Presentata nella seduta del 20 marzo 1921.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica sperimentale della R. Università di Napoli.

(3) Vanno ricordate in proposito la scatola di Lummer e la spirale di Pirani.

in un involucrio a temperatura uniforme, l'inconveniente della radiazione dell'involucrio è stato quasi del tutto eliminato per il tipo di ricevitore messo in uso, giacchè le radiazioni provenienti da punti sfocati rispetto alla lente pirometrica influiscono pochissimo sul sistema termometrico ricevente.

Le esperienze furono eseguite con lamine sottili e piane, le quali venivano riscaldate in un forno elettrico, e la temperatura da esse raggiunta si deduceva dalle indicazioni di un elemento Le Chatelier accuratamente graduato (1). Si curò di disporre la saldatura quasi a contatto colla lamina e di mantenere tutto il sistema nella regione del forno dove la temperatura si mantiene abbastanza uniforme. Come ricevitore serviva il cannocchiale pirometrico di Féry colla lente di fluorina (usato col limitatore di circa 5 mm. di diametro) messo nettamente a fuoco rispetto alla lamina, procurando così di eliminare possibilmente i raggi provenienti dalle pareti del forno.

Nel formulare i valori sperimentali riguardanti gli ossidi, ho notato che la funzione empirica di Paschen finora comunemente ammessa

$$(1) \quad E = kT^n,$$

dove E indica l'energia irradiata alla temperatura assoluta T e k ed n sono parametri caratteristici della sostanza in esame, non si adatta in alcun modo ai valori da me ottenuti: 1° perchè gli errori residui abbastanza rilevanti hanno carattere progressivo; 2° perchè l'esponente n dipende dall'intervallo di temperatura in cui è stato dedotto; 3° perchè in base alla (1) non si riesce a stabilire una graduatoria per gli ossidi nel loro rapporto al corpo nero. Invece colla funzione da me dedotta

$$(2) \quad E = \frac{CT^4}{e^{\frac{c}{T}}}$$

dove e è la base dei logaritmi Neperiani, non solo si toglie l'andamento sistematico degli errori, resi peraltro trascurabili, ma i parametri caratteristici della sostanza vengono ridotti ad uno solo, indicato con c , poichè C si mantiene con buona approssimazione costante per tutti gli ossidi (v. tabella I).

Per ciascun ossido furono eseguite tre serie di esperienze in un intervallo di temperature compreso fra 300 e 1100° C., e si ottennero i seguenti risultati:

(1) Kahanowicz, Rendiconti Lincei, vol. XXVI, serie 5ª, pag. 439; vol. XXVIII, serie 5ª, pag. 73.

TABELLA I.

Ossido di ferro		Ossido di rame		Ossido di nichel		Platino platinato grigio		
C	c	C	c	C	c	C	c	
$1,32 \times 10^{-10}$	385.0	$1,33 \times 10^{-10}$	411.8	$1,36 \times 10^{-10}$	492.2	$1,33 \times 10^{-10}$	621.8	
1.29	369.3	1.34	419.6	1.37	514.7	1.35	640.2	
1.29	387.2	1.37	434.6	1.35	505.3	1.34	603.4	
Media:	$1,30 \times 10^{-10}$	380.5	$1,35 \times 10^{-10}$	422.0	$1,36 \times 10^{-10}$	504.1	$1,34 \times 10^{-10}$	621.8

I valori di E sono espressi in divisioni della scala del galvanometro, inserito nel circuito pirometrico, ammettendo che si verifichi una legge di proporzionalità fra le indicazioni pirometriche e le quantità di energia ricevuta. Questo computo relativo interessa soltanto il parametro C, poichè i valori di c risultano indipendenti dall'unità adottata: essi costituiscono quindi delle caratteristiche assolute dell'ossido a cui si riferiscono. In altri termini, tutti gli ossidi si comportano come corpi grigi, i quali si avvicinano tanto più al corpo nero, quanto più piccola è la c corrispondente; il caso limite di $c = 0$ dovrebbe risultare per il corpo nero: si dedurrebbe allora che la funzione $e^{-\frac{c}{T}}$ rappresenta il potere emissivo relativo.

Orbene, dai valori riportati nella tabella II, i quali sono stati calcolati in base all'espressione $e^{-\frac{c}{T}}$, risulta che: 1) i dati ottenuti per l'ossido di nichel sono in buon accordo con quelli di Foote (1); 2) fra l'emissione dell'ossido di ferro e quella del platino speculare si verifica lo stesso rapporto che si riscontra nelle esperienze di Lummer (2); e siccome i risultati di Foote e di Lummer hanno carattere assoluto, perchè sono stati dedotti dal confronto col corpo nero, ritengo che la considerazione fatta intorno all'esponenziale sia giustificata e che C corrisponda alla costante della legge di Stefan-Boltzmann.

Ho creduto opportuno di estendere lo studio anche al platino platinato grigio (platino coperto di nero di platino e trasformato in grigio nel forno stesso) per vedere il comportamento rispetto alla (2) di una superficie matta per quanto non annerita. L'andamento dei residui prova che anche in questo caso la (2) si adatta abbastanza bene, per cui credo di poter concludere che essa rappresenti in generale l'emissione delle superfici speculari, il che

(1) Bulletin of the Bureau of Standards, vol. II, n. 1, pag. 59.

(2) Verhandlungen der Phys. Ges. Berlin, 17, 106-111, 1895.

del resto ho avuto occasione di verificare anche nel caso del marmo e dell'amianto.

Per i *metalli* la teoria elettromagnetica ci suggerisce il tipo di funzione

$$(4) \quad E = \sum_{n=5}^{n=m} kT^n,$$

dove k è una funzione della resistenza specifica del metallo. Fermandosi al primo termine, Aschkinass deduce $E = f(\gamma_0) T^5$, alla quale si adattano bene i valori di Lummer per il platino; Foote (1) estende la funzione fino al secondo termine ed ottiene $E = f(\gamma_0) T^5 - \varphi(\gamma_0) T^6$, alla quale si adattano abbastanza bene alcune misure da lui eseguite sul platino coi mezzi della pirometria ottica. Per i tre metalli da me rivisti ho ottenuto rispettivamente:

k	n
$8,78 \times 10^{-15}$	5,1 per il platino
54,30	4,9 per l'oro
1,28	5,5 per il nichel fino a 350° C.
1,14	5,5 per il nichel da 380° a 530° C.

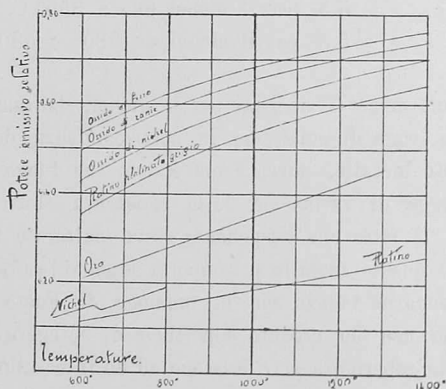
Rilevo particolarmente i risultati per il nichel, dai quali si deduce un cambiamento nella legge di emissione in corrispondenza del punto critico magnetico di questo metallo, dove, come è noto, ha luogo anche un cambiamento nella legge di variazione della resistenza elettrica in funzione della temperatura. Il fatto che l'esponente resta inalterato nella trasformazione dimostra che questo metallo si comporta secondo le previsioni teoriche, e l'esponente frazionario indica che la funzione di Foote si adatterebbe meglio. Nondimeno non ho creduto opportuno di spingere oltre la ricerca numerica, perchè le esperienze si riferiscono ad un intervallo di temperatura relativamente breve, notandosi verso i 500° i primi segni di ossidazione.

In base alle considerazioni fatte, si deduce il seguente andamento per il potere emissivo relativo delle sostanze in esame:

(1) Bulletin of the Bureau of Standards, vol. II, n. 4, pag. 607.

TABELLA II.

T	Ossido di Ferro	Ossido di Rame	Ossido di Nichel	Platino platinato grigio	Platino	Oro	T	Nichel
600	0,530	0,495	0,432	0,355	0,111	0,208	540	0,120
700	0,581	0,547	0,487	0,411	0,130	0,243	570	0,130
800	0,622	0,590	0,533	0,460	0,148	0,277	600	0,141
900	0,655	0,626	0,571	0,501	0,167	0,312	630	0,151
1000	0,683	0,656	0,604	0,537	0,185	0,347	650	0,141
1100	0,708	0,681	0,632	0,569	0,204	0,381	700	0,158
1200	0,728	0,704	0,657	0,596	0,222	0,416	750	0,175
1300	0,746	0,723	0,679	0,620	0,241	0,451	800	0,193
1400	0,762	0,740	0,698	0,641	0,260	—	—	—



Il metodo adoperato ha bisogno di qualche osservazione. Il riscaldamento prodotto per mezzo di un forno potrebbe alterare i risultati sia per l'energia che deriva dalle pareti e viene riflessa verso il ricevitore dalla lamina emittente, sia per l'energia che arriva al ricevitore direttamente dalle pareti, perchè non è sufficientemente intercettata dal diaframma. La prima parte interessa particolarmente i metalli, perchè dotati di grande potere riflettente. In quanto alla seconda parte è da osservare che per il modo in cui ci si presenta la funzione (2), l'energia estranea, perchè non dovuta alla lamina emittente, si deve ripercuotere integralmente sul valore di C,

il che non altera i risultati finali. Per quel che riguarda l'assorbimento prodotto dalla lente di fluorina, pare che non vi sieno effetti sensibili, nel senso che sono di un ordine di grandezza troppo piccolo per influire in modo apprezzabile sui valori finali del potere emissivo relativo.

CONCLUSIONI. — 1) Gli ossidi si comportano come corpi grigi, la cui emissione segue la legge $E = CT^4 e^{-\frac{c}{T}}$, dove C , a quel che pare, rappresenta, col nostro sistema di misure relative, la costante della legge di Stefan-Boltzmann e c è il parametro caratteristico della sostanza emittente.

2) I metalli seguono una legge di emissione conforme alle deduzioni teoriche di Drude e di Planck fatte in base alla teoria di Maxwell.

Rendo grazie al prof. Cantone per gli innumerevoli aiuti e consigli dei quali mi è stato largo durante questo lavoro.

Chimica. — *L'ossidazione dell'acetil-p-aminoazobenzolo.* (1).
Nota di PASSERINI MARIO, presentata dal Socio corrisp. G. PEL-
LIZZARI (2).

Poichè dalla reazione del *p*-isonitrilazobenzolo con acido peracetico, di cui ho fatto cenno in altra Nota (3), potevano formarsi tanto l'acetil-*p*-aminoazobenzolo quanto i suoi prodotti di ossidazione, ho creduto opportuno studiare l'azione di tale ossidante direttamente sull'acetil-*p*-aminoazobenzolo.

Come è noto (4), quando si sottopone il *p*-aminoazobenzolo in soluzione acetica all'azione dell'acqua ossigenata, l'ossidazione si porta in primo tempo sul gruppo aminico dando luogo a formazione di trisazobenzolo e insistendo nell'ossidazione si giunge al trisazossibenzolo.

Ossidando invece l'acetil-*p*-aminoazobenzolo, ho potuto constatare, come speravo, che il gruppo acetile protegge il gruppo aminico dalla azione ossidante dell'acido peracetico che agisce direttamente e soltanto sul gruppo azoico.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica-farmaceutica del R. Istituto superiore di Firenze.

(2) Presentata nella seduta del 6 marzo 1921.

(3) Gazzetta chimica Italiana, vol. L, parte II, pag. 340.

(4) Valori B., Questi Rendiconti, vol. XXIII, 2° sem., pag. 213.