

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

« Come si vede la differenza fra l'abbassamento molecolare calcolato e quello fornito dalle esperienze è molto piccola, e minore a quella che è stata trovata in altri casi. Noi crediamo che per il paraxilene possa scegliersi 43, ed è in base a questo numero che abbiamo calcolato i pesi molecolari segnati nelle tavole ».

Fisica. — *La legge degli stati corrispondenti e i metodi di misura degli elementi critici.* Nota del dott. GIULIO ZAMBIASI, presentata dal Socio BLASERNA.

« È noto che il teorema della corrispondenza termodinamica nei corpi, dedotta dalle equazioni caratteristiche più o meno approssimate che ne rappresentano gli strati fisici, sussiste indipendentemente dalla forma vera di quelle equazioni, per le molteplici verificazioni fatte da Van der Waals fino a Sydney Ioung e Matthias. Ma se la dimostrazione di quella legge non riceve la sua forza da equazioni che senza dubbio rappresentano imperfettamente gli stati fisici; finora però non ne conserva la generalità. Infatti le verificazioni relative alle densità dei liquidi e dei loro vapori saturi di Sydney Ioung (Phil. Mag.) e le eleganti discussioni di Matthias mostrano che il teorema non è applicabile a tutti i corpi presi in blocco, ma solo a gruppi, e che non quadra egualmente bene allo stato di vapore come al liquido. Ora io nel discutere le mie esperienze di quest'anno osservai un fatto che sembra rendere possibile il confronto generale dei corpi; e così mi persuasi che il difetto di generalità di quel teorema debba attribuirsi a indeterminatezza di metodo di misura degli elementi critici che è causa di notevole discrepanza tra i numeri dati da insigni sperimentatori. Basta leggere i lavori di Battelli, Heen e Galitzine per riconoscere la tendenza che li sprona ad un modo preciso di sperimentare e di concepire lo stato critico. Proseguendo l'ordine di idee già esposte (Rend. dell'Acc. dei Lincei ser. 5^a, vol. II, 1° sem., fasc. 1) mi proposi due questioni da risolvere sperimentalmente, che sono la traduzione in pratica delle conclusioni teoriche: 1° Ad una data quantità di etere qual volume deve assegnarsi quando si vogliono fare le misure degli elementi critici? poichè è indubitato che un volume può mutare più d'un sesto di sua grandezza presentando sensibilmente gli stessi fenomeni con identica quantità di etere. 2° Scelto il volume qual indizio deve ritenersi di stato critico; la sparizione del menisco, quella della strozzatura, quella delle strie o altro fenomeno? poichè è certo che avvengono a diverse temperature.

« Per rispondere intanto alla prima questione ho cercato l'andamento delle due densità d e d' , e del rapporto dei volumi v e v' del liquido e del

suo vapore in un tubo di Naterer e la rispettiva dipendenza. Il primo per mezzo del diametro delle densità da modo assai semplice di calcolare gli elementi critici, e il secondo è fenomeno che si segna col catetometro e non è soggetto alle illusioni degli indizi ottici. Queste esperienze hanno il vantaggio d'avere esteso il campo delle misure, perchè oltre diversi tubi semplici di Naterer, usai un tubo munito d'un regolatore di volumi che mi permetteva di assegnare ad una data quantità di etere quel volume che mi piaceva ad ogni temperatura e con grande celerità manovrando la vite di pressione. Così era eliminata la difficoltà della opportuna costruzione dei tubi, e i dubbii che si potevano opporre alla possibilità di confrontarli. Lasciando per ora la descrizione dell'apparecchio e del modo di preparare gli esperimenti (nel che ho tenuto conto dei dettami degli insigni sperimentatori e della mia esperienza) espongo subito il modo di procedere.

« Ho costruito una dozzina di tubi di Naterer di lunghezza media 20 cm., di diametro interno parte di 3 mm. parte di 5 mm.; ed ho introdotto diverse quantità di etere preparato dall'illustre Pictet. I primi numeri della tabella A segnano i rapporti iniziali che caratterizzano i tubi dei quali riferisco. Col catetometro seguiva la posizione del menisco mentre riscaldava lentamente ciascun tubo fino alla sparizione del menisco, e per alcuni anche mentre raffreddavano fino alla temperatura della camera. Riguardando il rapporto $v : v'$ posso dire di avere cimentate diverse quantità di etere in uno stesso tubo. Viceversa ho cimentato una stessa identica quantità di etere in tubi di diversa grandezza per mezzo del regolatore dei volumi: perchè fissava inizialmente una certa posizione del menisco del mercurio, e per ognuna ripeteva l'operazione sovrindicata. Questo secondo modo si presta al calcolo delle densità senza riduzioni all'unità di volume o di massa, poichè si può considerare come unità di massa quella inchiusa. Perciò i numeri della tabella B danno le proporzionali alle medie delle densità avendo il fattore costante $\frac{1}{m}$. Ecco un semplice sunto dei risultati raccolti nelle tabelle.

TABELLA A. — *Dei rapporti.*

| I | | II | | III | | IV | | V | | VI | | VII | |
|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|----------------|
| t° | $\frac{v}{v'}$ | t° | $\frac{v}{v'}$ | t° | $\frac{v}{v'}$ | t° | $\frac{v}{v'}$ | t° | $\frac{v}{v'}$ | t° | $\frac{v}{v'}$ | t° | $\frac{v}{v'}$ |
| iniz. | 0,803 | iniz. | 0,64 | iniz. | 0,608 | iniz. | 0,559 | iniz. | 0,499 | iniz. | 0,466 | iniz. | 0,387 |
| 130° | 1,059 | 50° | 0,673 | 130° | 0,781 | 129° | 0,721 | 50° | 0,518 | 132° | 0,603 | 50° | 0,407 |
| 139 | 1,140 | 84 | 0,741 | 143,5 | 0,822 | 141,1 | 0,757 | 88 | 0,562 | 145 | 0,617 | 80 | 0,428 |
| 146,2 | 1,21 | 115 | 0,82 | 151 | 0,843 | 150 | 0,775 | 109 | 0,588 | 150 | 0,620 | 95 | 0,44 |
| 150 | 1,259 | 130,5 | 0,871 | 158 | 0,869 | 162,5 | 0,808 | 136 | 0,629 | 159,6 | 0,628 | 130 | 0,461 |
| 162,7 | 1,406 | 150 | 0,95 | 162,9 | 0,892 | 164 | 0,812 | 145 | 0,64 | 171 | 0,631 | 160 | 0,467 |
| 170,2 | 1,542 | 170,2 | 1,07 | 171 | 0,932 | 178,8 | 0,868 | 156,3 | 0,661 | 182 | 0,638 | 179 | 0,450 |
| 178,1 | 1,739 | 186 | 1,29 | 175,5 | 0,961 | 181 | 0,877 | 165 | 0,672 | 123 | 0,645 | 185 | 0,43 |
| 184 | 2,078 | 190 | 1,45 | 180 | 0,999 | 183,5 | 0,889 | 180 | 0,702 | 185 | 0,633 | 190 | 0,408 |
| 189,2 | 2,239 | 191,3 | 1,50 | 185,7 | 1,078 | 189,5 | 0,951 | 187,3 | 0,719 | 190 | 0,611 | 196 | 0,375 |
| 192 | 2,500 | 193,2 | 1,766 | 190,2 | 1,202 | 190,4 | 0,974 | 190 | 0,73 | 190,8 | 0,613 | 181 | 0,24 |
| 193,1 | 3,07 | 192 | 1,24 | 192 | 1,296 | 191,8 | 1,008 | 194,5 | — | 191,4 | 0,587 | 176 | 0,357 |
| — | — | 186 | 1,07 | 193 | 1,381 | 193,2 | 1,05 | 189 | 0,41 | 193 | 0,570 | 175 | 0,376 |
| — | — | 175,2 | 0,99 | 193,7 | 1,447 | 193,7 | 1,08 | 188 | 0,465 | 194 | 0,561 | 168 | 0,418 |
| — | — | 166 | 0,95 | — | — | 194 | 1,083 | 186 | 0,518 | 194,4 | 0,538 | 164 | 0,428 |
| — | — | 137 | 0,857 | — | — | — | — | 183 | 0,562 | — | — | 150 | 0,45 |
| — | — | 110 | 0,82 | — | — | — | — | 174 | 0,615 | — | — | 140 | 0,458 |
| — | — | 100 | 0,789 | — | — | — | — | 163 | 0,629 | — | — | 131 | 0,4571 |
| — | — | — | — | — | — | — | — | 145 | 0,615 | — | — | 115 | 0,450 |
| — | — | — | — | — | — | — | — | 134 | 0,631 | — | — | — | — |

« Ho portato sull'asse delle ordinate i rapporti e su quello delle ascisse le temperature corrispondenti. Le curve continue sono costruite sulle misure prese nell'innalzamento della temperatura; le tratteggiate sono curve di ritorno prese nella caduta della temperatura. Le curve di ritorno appartengono alla II, alla V e alla VII.

TABELLA B. — *Dei diametri delle densità.*

| I | | II | | III | | IV | | V | | VI | | VII | |
|-------------|-------------------|-------------|-------------------|-------------|-------------------|-------------|-------------------|-------------|-------------------|-------------|-------------------|-------------|-------------------|
| t° | $\frac{d+d'}{2m}$ | t° | $\frac{d+d'}{2m}$ | t° | $\frac{d+d'}{2m}$ | t° | $\frac{d+d'}{2m}$ | t° | $\frac{d+d'}{2m}$ | t° | $\frac{d+d'}{2m}$ | t° | $\frac{d+d'}{2m}$ |
| 179° | 0,00831 | 177° | 0,00860 | 175° | 0,00868 | 180° | 0,00857 | 178,5° | 0,00842 | 180° | 0,00841 | 180° | 0,00831 |
| 181 | 843 | 181 | 849 | 181 | 849 | 181 | 851 | 180,4 | 838 | 181,5 | 838 | 181,1 | 824 |
| 186,6 | 861 | 184,5 | 850 | 184,3 | 834 | 185 | 835 | 181 | 834 | 183,2 | 83 | 184,5 | 806 |
| 188,2 | 870 | 186 | 846 | 186,6 | 831 | 187,3 | 825 | 183,5 | 833 | 185 | 825 | 187,4 | 791 |
| 190 | 877 | 190 | 849 | 190 | 829 | 189,2 | 823 | 186 | 831 | 188,1 | 811 | 190 | 77 |
| 191,2 | 8795 | 191,7 | 852 | 192,2 | 828 | 190,7 | 819 | 188 | 824 | 190 | 805 | 191,8 | 766 |
| 192,9 | 887 | 194 | 850 | 193,5 | 825 | 192 | 813 | 190,8 | 807 | 191,7 | 801 | 192,5 | 764 |
| 193,5 | 8917 | — | — | 194,4 | 821 | 193,1 | 810 | 193,1 | 794 | 192,4 | 794 | 103,1 | 759 |
| — | — | — | — | — | — | 193,8 | 807 | — | — | 192,9 | 791 | 103,8 | 754 |
| — | — | — | — | — | — | 194,4 | 804 | — | — | 193,3 | 792 | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 193,6 | 791 | — | — |

Esse in generale non coincidono colle prime se non a temperature assai lontane dalla temperatura di sparizione. Gli estremi delle tratteggiate non segnano i punti di apparizione, perchè non era possibile cogliere col catetometro il menisco in quell'istante essendo assai più celere il moto di ascesa o discesa che nello sparire. Anzi pare che la superficie di separazione nell'apparire si stacchi dalle estremità del tubo quando è mantenuto omogeneo il suo riscaldamento, se ne eccettuano i valori prossimi alla V curva. Questa presenta una biforcazione perchè vicino allo sparire ora avea moto di ascesa ora di discesa. Ho pure osservato che a 191° calava bruscamente e poi risaliva per scomparire, fenomeno analogo a quello della sopraffusione. Probabilmente il massimo di questo rapporto è assai vicino alla sparizione. I massimi M_1 , M_2 delle curve VI e VII si vanno scostando dalla temperatura di sparizione col diminuire del rapporto. Analogamente le curve di ritorno hanno massimi M'_1 , M'_2 che però non coincidono coi primi. La curva AB (dei numeri sottosegnati) è linea dei rapporti di sparizione di cui mantengo solo l'andamento, ma non insisto sulla forma volendo tornarci sopra di proposito nel rispondere al secondo quesito, tanto più che vi sono delle divergenze da comparre con Battelli, con Heen e con Galitzine. La prima curva probabilmente è assintotica all'ordinata del punto 193°,1 perchè il menisco scomparve solo a celere riscaldamento, laddove a lento riscaldamento saliva all'estremità superiore del tubo. Sicchè pare che il rapporto iniziale 0,803 superi il limite possibile per la sparizione. Si vede che mentre il rapporto iniziale non va che da 0,80 a 0,38, a 190° oscilla da 0,4 a 2,25; cioè il menisco tende a sparire in ogni sezione del tubo.

« Quanto al diagramma B, osservo che io intendeva costruire la solita parabola delle densità e quindi un unico diametro; ma ognuno vede che non è possibile fare la media di tali numeri quali si osservano nella tavola B.

I valori $\frac{d+d'}{2m}$ portati sull'asse delle ordinate furono calcolati colle formole:

$$d = \frac{m(v' - v_1')}{v_1 v' - v v_1'}, \quad d' = \frac{m(v_1 - v)}{v_1 v' - v v_1'}$$

dedotte dalla equazione $vd + v'd' = m$, che col mutare di v in v_1 e v' in v_1' diviene $v_1 d + v_1' d' = m$ ad una stessa temperatura, donde si ricavano le densità in funzione dei volumi del liquido e del vapore. È da notarsi che i diametri oltre ad uno spostamento traslatorio presentano un notevole spostamento angolare, e inoltre il V è curvilineo colla concavità verso le ascisse e anche il II a rigore sarebbe curvilineo come appare dalla tabella, colla convessità verso l'asse delle ascisse.

Osservazioni: Il fatto che prima richiama l'attenzione è il non coincidere delle curve di ritorno colle curve di ascesa nella tavola A; il che significa che in generale non è fenomeno reversibile quello della sparizione.

Galitzine (Ann. der Ph. und Ch. Neue Folge, Band 50, p. 540, 1893) ed Heen sott'altra forma confermano dicendo che le densità non sono funzione della sola temperatura, sicchè nè le densità, nè i volumi, nè le tensioni prendono gli stessi valori ad una stessa temperatura. D'altra parte la forma delle curve esige l'esistenza d'un rapporto il cui massimo sarebbe al punto di sparizione e la cui linea sarebbe una retta che divide il campo in due regioni: una inferiore per le curve dotate di massimo e colla cavità rivolta all'asse delle ascisse, una superiore delle curve senza massimo e minimo colla convessità verso le ascisse. Per quel rapporto limite, pure la linea di ritorno sarebbe retta e coinciderebbe; sicchè in quel caso il fenomeno sarebbe reversibile e sarebbe caso normale. In conferma osservo che si possono impiecare le variazioni dei rapporti ad una stessa temperatura, mantenendola costante per qualche tempo prima di misurare, affinché si stabilisca l'equilibrio dinamico. Analogamente osservai che se non si manovra colla pompa assai lentamente, il menisco prosegue a spostarsi anche cessando di operare; il che fa supporre che il lavoro interno vicino alla sparizione sia assai più che non richiede il solo passaggio degli stati fisici e favorisce l'ipotesi ora in voga delle azioni intermolecolari. È cosa notevole che il punto d'incontro della retta limite colla linea di sparizione può ottenersi facilmente conducendo la linea dei massimi $M M_1 M_2$. Il valore del rapporto limite alla sparizione è calcolato da Amagat vicino a 0,8, il mio sarebbe incirca 0,77; al quale corrisponderebbe il valore iniziale 0,5 incirca; mentre Amagat lo supporrebbe costante. Dal detto parmi che il rapporto limite abbia dei caratteri ben definiti per preferirlo come condizione iniziale nelle misure degli elementi critici. E quanto importi il convenire su questo punto, lo dimostra la diversità delle curve per la quale non è possibile pesare il valore delle conclusioni che lo sperimentatore deduce dalle proprie esperienze se non assegna con precisione i dati iniziali, meno ancora si potranno istituire confronti. Il prof. Battelli trova un valore del volume critico dell'etere alquanto maggiore di quello di altri sperimentatori e Matthias (non essendosi ancor detto chi abbia ragione) ne dà parziale spiegazione; ma credo che sarebbe decisa tosto che si conoscessero i dati iniziali di tutti gli sperimentatori. Tre tubi sui quali ho costruito le curve II, V e VII, avevano rispettivamente

| | Capacità in c.c. | per grammo c.c. | rapporto iniz. $\frac{v}{v'}$ |
|-----|------------------|-----------------|-------------------------------|
| II | 3,4262 | 3,591 | 0,640 |
| V | 3,297 | 4,240 | 0,499 |
| VII | 3,271 | 5,04 | 0,387 |

Tutti e tre danno la sparizione del menisco, ma ognuno vede che non può essere indifferente prendere per volume critico dell'etere, uno dei tre volumi assegnati al grammo.

« Ma si rileva maggiormente quanto importi il convenire sul modo di operare dalla tavola B. Le estese esperienze di Ioung e i calcoli di Matthias citate dappprincipio, provano bensì che il diametro delle densità soddisfa al teorema degli stati corrispondenti, ma ancora che non si può applicare a tutti i corpi perchè il coefficiente angolare nella equazione: $\gamma = A [1 - \alpha (1 - \tau)]$ del diametro non è costante (come esigerebbe la teoria) ma oscilla da 0,95 a 1,05, e inoltre alcuni corpi non hanno diametro rettilineo. Di qui la necessità di confrontare solo quei corpi che hanno eguale coefficiente angolare e diametro rettilineo. Ora si potrebbe porre la questione: È poi costante per ciascun corpo quel coefficiente angolare? La risposta negativa assumerebbe vera importanza perchè tenderebbe ad escludere la necessità dei gruppi e manterrebbe la generalità del teorema. La tavola B segna tali spostamenti angolari nei diametri dell'etere, che la variazione del coefficiente angolare supera certamente i limiti sopraccennati. Se ciò avvenisse per gli altri corpi, cesserebbe la necessità di separarli in gruppi; solo sarebbe necessario e sufficiente eseguire su di essi le misure critiche in pari condizioni di procedimento. Anche il fatto che lo stesso etere presenta diametri curvilinei, escluderebbe la eccezione di quei corpi il cui diametro rettilineo non è ancora riconosciuto. L'argomento ha tanto maggior forza perchè si può rendere ragione dei risultati dal modo di operare. Generalmente si calcolano le densità colla misura diretta dei volumi v e v' per la relazione $vd + v'd' = m$ già citata, nella quale è supposto per la legge dei vapori saturi, che d e d' sieno costanti colla temperatura comunque varino v e v' . Teoricamente quindi la variazione può farsi entro limiti assai larghi del volume totale $V = v + v'$; cioè il suo massimo e il suo minimo che sono i volumi che la massa rinchiusa ha a quella temperatura allo stato di vapore saturo o di liquido. Non mi consta che gli autori si sieno imposto altro limite nella misura della densità. Amagat, p. es., segue le linee dei rapporti costanti $\frac{v}{v'}$ che necessariamente vanno a convergere alla temperatura di sparizione. Fra i suoi rapporti iniziali leggo il valore 0,1 che esige un volume tale che tenuto costante non darebbe sparizione. Io invece ho fissato diversi valori $V_1 = v_1 + v_1'$, $V_2 = v_2 + v_2'$, $V_3 = v_3 + v_3'$. . . (a) ed ho costruito le corrispondenti equazioni

$$\left. \begin{array}{l} v_1d + v_1' = m \quad 1) \\ v_2d + v_2' = m \quad 2) \\ v_3d + v_3' = m \quad 3) \end{array} \right\} (b)$$

per ogni temperatura: e secondochè confrontava V_1 con V_2 , V_1 con V_3 , V_2 con V_3 ecc. ne risultavano diametri più o meno divergenti, rettilinei o curvilinei. A questo modo io ho tenuto conto non solo delle equazioni (b) ma anche delle equazioni (a) che sono condizioni sottintese alle quali sono necessariamente legati v e v' . Nella costruzione del diametro si prende la

media delle due densità, ma è supposto che sieno le stesse nei diversi volumi V_1, V_2 per una stessa massa; mentre evidentemente la densità media varia cogli stessi volumi totali. Ora se di questa non occorre tener conto per temperature basse, non può trascurarsi vicino alla temperatura di sparizione dove la media delle densità si confonde colla densità media. Qui è dove fa difetto la formola, supponendo $\frac{d}{d'} = \frac{Av'}{Av}$ le densità inversamente proporzionali ai volumi; mentre io ritrovo alla temperatura 190° i valori seguenti del rapporto $\frac{Av'}{Av} = 3,8 - 1,6 - 2,18 - 1,5 - 3,8$. Si dovrà dunque ritenere con Heen che la densità dei vapori saturi ammette un massimo ad una stessa temperatura? O potrà spiegarsi per diversa tensione, e per la grande compressibilità del liquido a quella temperatura?

« Concludendo propongo il rapporto limite sopraindicato, riconosciuto da Amagat, da adottarsi per le misure critiche e come condizione di confronto tra i diversi corpi. Non affermo che per tutti i corpi abbia lo stesso valore il rapporto; solo dico che la regola dei massimi è ben determinata per riconoscerlo. Se non si conviene o così o in altro modo fra gli sperimentatori, si corre pericolo di oscurare in luogo di illustrare le belle teorie che tendono ad esprimere le proprietà fisiche dei corpi con semplicissime leggi ».

Fisica. — *Sopra il fattore smagnetizzante nei cilindri di ferro.*
Nota di M. ASCOLI e F. LORI, presentata dal Socio BLASERNA.

« Nella Nota precedente abbiamo dato (tab. I) i valori della intensità della magnetizzazione nell'interno di cilindri di diverse lunghezze, nella presente ci occupiamo dello studio della forza magnetizzante effettiva.

« 7. I valori di questa si deducono graficamente dalla curva normale media (v. § 4), determinando le ascisse corrispondenti ai valori delle ordinate contenuti nella tab. I. I numeri così trovati sono raccolti nella tab. II. Il loro andamento per rispetto a quello dell'intensità è, quale si può prevedere considerando la forma generale delle curve magnetiche normali, composte di un primo tratto lentamente ascendente e concavo in alto, di un secondo pure concavo e rapidamente ascendente e di un terzo convesso che sale lentamente. Le variazioni dell'intensità della magnetizzazione sono quindi nei due primi tratti, cioè per piccole e medie i o per piccoli λ , e specialmente nel secondo, più sensibili di quelle della forza magnetizzante, nel terzo tratto meno (grandi i e grandi λ). Nella tabella II sono omissi i valori per $i = 10$, che, essendo troppo piccoli, riuscivano alquanto incerti nella determinazione grafica.