

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCII.
1895

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IV.

2° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1895

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia prima del 6 ottobre 1895.

Fisica. — *Sul fenomeno di Cagniard-Latour come indizio di stato critico.* Nota del dott. GIULIO ZAMBIASI ⁽¹⁾, presentata dal Socio BLASERNA.

« La presente Nota è una risposta parziale al secondo quesito propostomi l'anno scorso; cioè: Quali sono gli indizi di stato critico d'una data quantità d'un corpo, chiuso in determinato volume. (Rend. della R. Accad. dei Lincei s. 5^a, vol. III, p. 184-190). La risposta generale esigerebbe una critica discussione dei metodi finora usati; ma intanto mi limito al fenomeno di Cagniard-Latour della sparizione della superficie di separazione d'un liquido dal suo vapore saturo; perchè su di esso s'era fondata la maggior parte delle misure degli elementi critici, ed ora si vuole escludere come fenomeno affatto distinto dal punto critico, con temperatura propria diversa dalla critica.

« I lavori recenti ai quali m'appello più di frequente sono i seguenti:

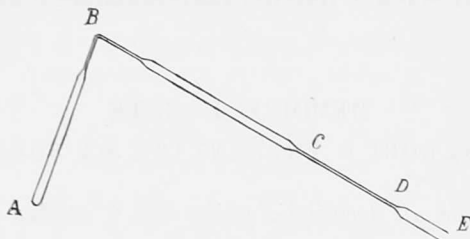
- A. Battelli, *Sullo stato della materia nel punto critico.* (Atti del R. I. Veneto, s. 7^a, t. III, p. 1616, a. 1892 e s. 6^a, t. IV, p. 685).
B. Galitzine, *Ueber den Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes* (Ann. der Ph. und Ch. Band. 50, p. 521, 1893).
P. de Heen, *La Chaleur* (Liège 1894).
W. Ramsay, *Ueber den kritischen Zustand* (Zeitschr. der Ph. Ch. XIV Band, 3 Heft., p. 486, 1894).

« Per dare peso ai risultati e alle conclusioni devo descrivere il modo tenuto per riprodurre le esperienze; ciò è tanto più necessario, perchè il sig. Ramsay sembra rigettare in fascio le esperienze recenti, perchè, secondo lui,

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto Fisico della R. Università di Roma.

non furono condotte bene, sia per la purezza chimica delle sostanze, sia per la omogeneità e costanza della temperatura ⁽¹⁾.

• Premetteva la lavatura e il rasciugamento della canna di vetro alla costruzione del tubo, perchè può benissimo chiudersi al cannello senza che vi penetrino i prodotti della combustione.



• Chiuso in A il tubo, tirava in B (AB lunghezza scelta di 18 cm.) un tratto capillare a pareti robuste, piegandolo ad angolo, e in C un tratto rettilineo e lungo. Ne estraeva l'aria colla macchina pneumatica ⁽²⁾, interposti tubi essicatori e lavatori per una eventuale aspirazione d'aria e d'umidità, contemporaneamente riscaldava il tubo da A in D, quindi chiudeva in D al cannello lasciandolo poi raffreddare. Vi introduceva l'etere purissimo spezzando la punta D immersa in esso, e dopo averlo risciacquato più volte collo stesso, tenendolo sempre a temperatura superiore a quella d'ebollizione dell'etere affinchè la pressione atmosferica non superasse la tensione interna, riempiva tutto AB e parte di BC come prima immergendo la punta D; un piccolo abbassamento di temperatura bastava a far penetrare l'etere fino in A celeramente come nel vuoto. Faceva bollire tutto l'etere per espellere quello che sovrabbondava, e insieme le tracce d'aria in esso disciolta, chiudeva tosto in C conservando pieno AB; avvertendo che non prendesse fuoco il vapore d'etere in D, che la tensione interna non rompesse il tubo nel punto riscaldato, che non venisse aspirata dell'aria nel tubo; il che otteneva mantenendo tutto alla temperatura d'ebollizione dell'etere e tirando tosto il tubo capillare.

⁽¹⁾ Ramsay fece uso dell'apparecchio del tubo ad O munito del regolatore dei volumi già da me proposto nel gennaio 1893 (Rend. della R. Accad. dei Lincei, vol. II, s. 5^a, p. 27). Egli lo chiama apparecchio di pressione impropriamente (Druck apparat) sapendosi che la pressione del vapore saturo sul liquido dipende solo dalla temperatura, cosicchè una compressione ha per effetto diminuzione di volume, non aumento di tensione (Sydn. Tomis. Phil. Mag. 38, p. 569).

⁽²⁾ Ramsay usando la pompa ad acqua per estrarre l'aria dai tubi, lascia dubitare del loro perfetto asciugamento, sia per la facile propagazione dei vapori nel vuoto, sia per la tendenza igroscopica della superficie tersa del vetro.

« Per avere etere più puro ⁽¹⁾ ricacciava nel tubo BC tutto il liquido, e ne riempiva AB per distillazione immergendo il primo in bagno caldo il secondo in bagno freddo.

« Per regolarne la quantità invertiva i bagni e coll'evaporazione ricacciava il superfluo di AB in BC, insieme cogli aeriformi che per avventura potevano rimanere, e tosto chiudeva al cannello in B il tubo di prova AB. Riesce bene la chiusura, se il bagno di AB è quasi alla temperatura di 38°, e quello di BC una diecina di gradi più freddo; e, se il tubo capillare è ben preparato, può farsi assai prontamente, sicchè e per la breve durata di riscaldamento del vetro fuso e per la esiguità della superficie calda in contatto del vapore è certo trascurabile la quantità alterata.

« Sull'uso del mercurio nell'apparecchio osservo che dopo averlo ben ripulito, lo lavava nell'etere di prova per vedere se aveva luogo l'ossidazione, lo faceva bollire per asciugarlo ed espellerne l'aria, poi lo introduceva per aspirazione pel tubo capillare, e finalmente lo riscaldava con tutto il tubo. Ramsay non parla dell'eliminazione dell'aria dal mercurio; e inoltre per adattare il tubo al regolatore dei volumi lo riapriva dopo averlo preparato e riempito d'etere. Or bene, per tacere dello spazio nocivo impossibile ad evitarsi nel punto d'adattamento, chi sa che la tensione interna del vapore d'etere è alla temperatura ordinaria assai inferiore alla pressione atmosferica, capirà che è ben difficile che non venga aspirata dell'aria.

« Pel riscaldamento usai il metodo veramente classico di Ramsay, dei vapori di chinolina frazionata bollente ad una data pressione. Ha il pregio di dare una temperatura costante e variabile a piacimento entro certi limiti, e misurabile per mezzo delle pressioni; ma esige grandi precauzioni per la grande facilità ad essere perturbato l'equilibrio della temperatura. Per le temperature più basse usai il bagno ad olio ben agitato, e trovai ben comparabili i numeri riportati dai due metodi.

« Venendo ora alle esperienze, siccome il fenomeno di Cagniard-Latour s'aggira intorno alla superficie di separazione del liquido dal suo vapore saturo per cui è detto semplicemente *sparizione e apparizione del menisco*, così per chiarezza riassumo tutto sotto i seguenti titoli: *a)* Trasformazioni del menisco, *b)* il menisco e la temperatura, *c)* posizione del menisco, *d)* relazione di questi fenomeni colla quantità della sostanza, colla densità e volume critici.

a) « *Trasformazioni del menisco.* Al crescere della temperatura diminuisce la curvatura del menisco, e in vicinanza alla sparizione diviene un disco a contorni nitidi e superficie brillante per riflessione di luce sulle due faccie, e veduto col canocchiale del catetometro pare una retta brillante. A certa temperatura il menisco cessa di più riflettere la luce; veduto tra-

(1) Usai etere preparato dall'illustre Pictet.

sversalmente appare in suo luogo una porzione di tubo opaca, ivi non si riconosce nè puro liquido nè puro vapore, il raggio luminoso non si vede più spezzato ma incurvato verso l'asse del tubo, sicchè le sue generatrici danno la parvenza d'una strozzatura. Diottricamente quindi si riconosce un fenomeno di rifrazione complessa d'un raggio, che attraversa strati con densità variabile con continuità.

• Questo è propriamente il fenomeno di sparizione del menisco, di notevole importanza per la teoria della capillarità e delle tensioni superficiali dei liquidi; e non minore nella termodinamica, perchè a questo punto cessando la *omogeneità*, le equazioni dei corpi perdono la loro semplicità, supponendo esse un sistema di due stati omogenei con due densità e volumi determinati; tuttavia incomincia un fatto importante, cioè la *continuità nella densità*, che per un tratto del tubo diviene variabile ad una data temperatura (Rend. della R. Acc. dei Lincei s. 5^a, v. II, p. 25). Al crescere della temperatura la sezione del tubo diviene sempre più trasparente, finchè non si scorge più distinzione tra le diverse sezioni del tubo, sia veduto da diversi punti dello spazio, sia contro uno schermo o contro un pelo teso obliquamente (Battelli). Più determinato è l'indizio desunto dalla costanza dell'indice di rifrazione. Questo è detto impropriamente sparizione del menisco; è piuttosto un segno d'apparente omogeneità nel tubo.

• Il fenomeno inverso non coincide: raffreddando, tutto il tubo assume una colorazione azzurra, dovuta a polarizzazione della luce (Ramsay) che va diminuendo e si limita a sezione del tubo dove appare il menisco come disco splendente. È da notarsi che queste fasi del fenomeno sono così distinte, che si possono riprodurre separatamente; p. e. fare sparire e apparire il menisco senza la sparizione delle strozzature; fare apparire la colorazione e poi scomparire senza traccia di menisco, sia variando la temperatura, sia variando il volume, com'io notai più volte, anzi le apparizioni e sparizioni del menisco si hanno più decisamente e ripetutamente nel secondo modo.

• Gli altri fenomeni secondari ma notevoli che si possono osservare in queste esperienze, si devono certamente o a disequilibrio o a variazione brusca di temperatura e quindi di pressione: p. e. *le strie* o moto analogo a quello di due liquidi in dissoluzione che si osserva nel vapore anche ad alte temperature; la *nebula locale* che precede la apparizione del menisco; le *bollicine uscenti dal liquido* e la *pioggia* che segue la formazione del menisco.

• Le mie osservazioni sono confermate dalle esperienze di Battelli appositamente istituite con cadute di temperatura, e dalla prova di Ramsay col tubo ad O; Galitzine pure osserva che la nebula è indizio di temperatura ineguale. Col metodo di Ramsay io otteneva la nebula quando in luogo di regolare la temperatura colla pressione, ne levava la fiamma. Ciò posto se questi fenomeni sono utili per concepire ipotesi più o meno plausibili sulla costituzione della materia, devono però escludersi quando si suol cercare la legge del fenomeno regolare.

b) « *Il menisco e la temperatura.* Io, nelle mie prime esperienze, rivolsi l'attenzione alla prima sparizione del menisco e alla sua temperatura, per cercare se colla continuità così ottenuta poteva aver luogo anche la completa omogeneità, che sarebbe lo stato critico. Segnerò con t_m questa temperatura di sparizione del menisco. Nelle recenti esperienze invece si cerca la temperatura di sparizione delle ultime tracce di separazione dei due stati ossia di apparente omogeneità.

« Questa è una causa di divergenza nelle misure di diversi sperimentatori; presa la media delle temperature di sparizione del menisco e di omogeneità, ottengo una differenza: $t'_c - t_m = 1^{\circ},6$; la massima differenza supera 3° . Resta dunque senza dubbio che: $t_m < t'_c$. La differenza tra la temperatura t_m e quella di sparizione delle strie supera 10° .

« Galitzine segna con t_c la temperatura d'apparizione del vero menisco e conchiude che:

$t_c < t'_c$, trovando che la massima differenza è $t'_c - t_c = 1^{\circ}$. Io, nelle mie esperienze, trovo per media delle temperature d'apparizione:

$$t_c = 191^{\circ},9, \text{ media di } t_m = 192,82 \text{ medie di } t'_c = 193,85$$

quindi è senza dubbio $t_c < t'_c$. Tuttavia anche nelle recenti esperienze trovo più casi in cui $t_c \geq t_m$ e molto più se, come io feci nelle prime, si considera la temperatura d'apparizione della colorazione.

« Più importante è sapere la relazione di queste temperature colla critica. Ora t'_c non ha alcuna delle proprietà indicate per t_m , ma ha il pregio d'accostarsi più alla temperatura critica.

« Tuttavia più esperienze dimostrano che ancora non è raggiunta la distribuzione omogenea della materia nel tubo. Battelli, Galitzine ed Heen danno gran peso alla apparizione delle strie assai al di sopra della temperatura critica segno di inomogeneità. Pure Ramsay afferma che con t'_c non s'è ancor raggiunta la critica e in conferma s'appella alle curve delle densità.

« Ammessa la temperatura $194^{\circ},7$ come critica dell'etere (Ramsay), s'avrebbe la differenza di $0^{\circ},85'$; la minima differenza sarebbe $0^{\circ},5'$. Trovo più esempli di temperature di sparizione totale uguali e anche maggiori della critica data da Ramsay.

« Risulta quindi dalle mie esperienze, che in determinate condizioni si possa considerare come critica la temperatura di omogeneità, senza errore che superi quello di osservazione, ciò che sarà confermato in seguito.

« Resta a decidere se la temperatura di sparizione dipenda o no dalla quantità della sostanza inchiusa in dato tubo; e che si riconosce dal rapporto $v : v'$ dei volumi del liquido e del vapore.

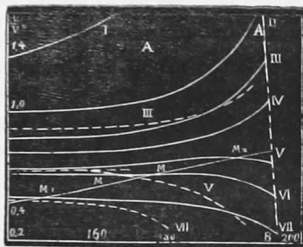
« Ecco i risultati di esperienze comparative nuovamente fatte con coppie di tubi di Natterer riscaldati col metodo di Ramsay.

$\frac{v}{v'}$	=	0,53	0,52	0,51	0,49	0,47	0,46	0,425	0,42	0,41
t_m	=	193,1	192,9	192,9	193	192,7	192,5	192,7	192,6	193,1
t'_c	=	194,2	194	193,85	194,04	193,95	194,1	193,82	193,2	193,97

• Di qui non è possibile dedurre la legge delle sparizioni. Le oscillazioni t_c da $194^{\circ},2-193^{\circ},2$ sono più ampie di quelle di t_m da $192^{\circ},5-193^{\circ},1$ ma escluso il rapporto 0,42 dove probabilmente vi fu errore di osservazione, la oscillazione è $194^{\circ},2-193^{\circ},82$; risultato che coincide quasi con quello di Heen.

• Tuttavia, concedendo che la esperienza non ne abbia formulata la legge, non posso concludere con Galitzine la indipendenza della temperatura di sparizione e meno ancora della critica. L'ordine delle sparizioni nelle prove di resistenza dei tubi fatte con temperatura sempre crescente, confermò costantemente la regola da me enunciata che la temperatura di sparizione cresce col diminuire del rapporto. Lo stesso ordine osservai mantenendo fissa una temperatura superiore a quella di sparizione, finchè sparivano i menischi nelle coppie dei tubi; anzi riuscii a fare scomparire e ricomparire il menisco in un tubo, senza che nell'altro si trasformasse punto. Nè saprei spiegare come ad una temperatura costante si possa ottenere lo stesso effetto, variando il volume col regolatore.

c) • *Posizione del menisco.* L'andamento generale fu dato da me (Rend. della R. Acc. dei Lincei vol. III, s. 5, p. 184) nella tabella dei rapporti $\frac{v}{v'}$ ed



è riassunto nel diagramma seguente (1). Per completarlo ho costruito la curva dei massimi ivi accennata $M_1 M_2$.

• Nella tabella porto i valori massimi di $\frac{v}{v'}$, le temperature corrispondenti, e segno i tubi coi rapporti iniziali :

rapp. iniz.	0,26	0,33	0,378	0,40	0,404	0,41	0,42	0,43	0,46	0,462	0,465	0,466	0,52
temp.	107°	122°	141°,3	144°	156°	160°	163°	164°	171°	176,5	178°	183°	193°
$\frac{v}{v'}$ massimo.	0,35	0,38	0,44	0,45	0,48	0,50	0,507	0,52	0,576	0,59	0,6	0,641	0,758

(1) Galitzine usa il rapporto $\frac{v'}{v} = a$ del volume del liquido al volume totale del tubo; si passa facilmente al mio colla relazione: $\frac{v}{v'} = \frac{a}{t-a}$.

« Il massimo del rapporto cresce colla temperatura e il suo maggior valore coincide colla sparizione per un rapporto, che segna il limite tra quelli, che ammettono massimo e quelli che non l'ammettono.

« Dalla tabella si ha il valore 0,758 alla sparizione del menisco, 0,78 alla temperatura di omogeneità; e vi corrisponde il valore iniziale da 0,50-0,51. Osservo che la quasi coincidenza col valore limite 0,8 trovato da Amagat per l'acido carbonico, fa pensare ad una possibile coincidenza della curva dei massimi, sicchè la sua forma sia indipendente dalla natura della sostanza.

« La posizione del menisco è adoperata da Heen come indizio di temperatura critica, considerando egli come unico caso possibile di eguaglianza delle due densità quello in cui il menisco scompare all'estremità superiore del tubo, cioè: $v : v' = \infty$ che risponde all'iniziale 0,89.

« Altri casi singolari sono due; cioè l'*altro limite*: $v : v' = 0$ il cui valore iniziale è 0,39 e significa sparizione all'estremità inferiore, e il massimo $v : v' = 0,758$, iniziale 0,50.

« Dei tre valori il terzo fu adoperato più o meno approssimativamente nelle esperienze da Cagniard-Latour fino a Pictet, che lo assume come dato iniziale nel suo metodo di riconoscere la purezza chimica delle sostanze dalla temperatura di sparizione del menisco, che chiama col nome usato di critica. Questo stesso rapporto risponde a quello della curva regolare delle tensioni dei vapori saturi; e dà il maggiore raccordamento alle curve della densità; esso ha un andamento che è sensibilmente proporzionale alla temperatura.

d) « *Relazione di questi fenomeni tra di loro.* La posizione del menisco ad una data temperatura dipende unicamente dalla quantità della sostanza inchiusa nel tubo. Le oscillazioni di posizione si devono a variazione di temperatura, e sono indizio di irregolare procedimento. Questo fatto si presta alla determinazione del volume critico e della densità, adottando un rapporto determinato. Ciò è tanto più necessario, perchè ammessa con Galitzine e Ramsay la indipendenza della temperatura di sparizione dalla massa, gli stati di sparizione sarebbero rappresentati graficamente da un tratto di un'isoterma d'Andrews. Ma non può essere un tratto rettilineo, cessando la pressione d'essere indipendente come risulta dalle esperienze di Cailletet e Collardeen. Resta quindi il solo volume variabile indipendente, il che se può ammettersi per un fenomeno di capillarità, non lo si può certo ammettere pel punto critico, dove il volume per grammo di sostanza varierebbe oltre i limiti 3,59 e 5,04. Il rapporto da me scelto darebbe per volume critico il valore approssimato di $v_c = 4,2$.

« Resta finalmente la questione della densità critica dalla quale dipende la decisione del problema che mi sono proposto. Heen rivolge le sue argomentazioni su di un fatto, che egli ritiene dimostrato; cioè che *ad una temperatura determinata risponde una infinità di vapori saturi aventi densità differenti*. Galitzine pure dalle proprie esperienze conchiude che le due

densità in vicinanza del punto critico non sono costanti, e che non sono determinate soltanto dalla loro temperatura; e quindi che riesce difficile la definizione di temperatura critica dedotta dall'eguaglianza delle densità.

* Orbene, nella Nota dell'anno scorso ho fatto una critica del metodo di calcolare le densità per mezzo dei volumi, alla quale non s'è ancora risposto. Devo inoltre soggiungere che le densità si devono misurare sotto la pressione del proprio *vapore saturo*; ciò esige una perfetta omogeneità di riscaldamento, perchè una piccola caduta di temperatura in un punto qualunque della massa del vapore importa una diminuzione di tensione, e quindi un aumento del volume del liquido dilatabilissimo in vicinanza dello stato critico. Effetto simile si ha operando ad una data temperatura col regolatore dei volumi, cosicchè la densità può apparire variabile. Inoltre si può obiettare a Heen e a Galitzine che la porzione di liquido separata dalla colonna di mercurio non è sotto la pressione *immediata* del suo vapore, epperò soggetta a soprariscaldarsi. Anche nell'esperienza del tubo ad U si ha l'inconveniente, che i due tubi non sono in eguali condizioni di pressione per causa del grande dislivello nel mercurio. Tutte queste cause fanno supporre che venissero confrontate tra di loro le densità di vapori non saturi, con quelle di vapori sovrasaturi, e quindi attribuite a torto a vapori saturi richiedendo certo tempo il sistema perturbato a riprendere l'andamento regolare.

* Per verificare e decidere feci l'esperienza del tubo ad O munito di regolatore e ciò che equivale con diverse quantità di liquido, per vedere l'andamento della differenza delle due densità, che è sensibilmente proporzionale al dislivello del mercurio, il quale dipende unicamente da esse.

* Nella tavola seguente il dislivello è dato in centesimi di millimetro riferiti ad un millimetro di etere.

$v:v' = 0,28$		$v:v' = 0,36$		$v:v' = 0,42$		$v:v' = 0,54$		$v:v' = 0,57$	
temp.	disl.	temp.	disl.	temp.	disl.	temp.	disl.	temp.	disl.
147°	3,95	125°	3,9	126°	4,5	143°	3,35	132°	3,57
165°	3,3	132°	3,7	145°	3,93	166°	2,7	153°,3	3,07
171°	3,0	156°	3,04	160°	3,48	177°	2,2	163°	2,9
178°,5	2,7	175°	2,5	172°	2,91	185°	1,9	186°	2,07
185°,5	2,2	188°	1,7	182°	2,5	190°	1,4	189°	1,65
191°,8	spar.	193°,9	1,08	187°	2,2	194°,5	1,0	193°	1,4
192°,6	livello			190°	2,0				
				194°	1,10				

* Dalla tabella risulta che le curve riescono sensibilmente parallele e assai vicine. Questo fatto proverebbe che le densità dei vapori saturi dipen-

dono dalla temperatura e dalla quantità del liquido inchiusa in dato volume. Sotto questo aspetto dunque si ha una conferma delle conclusioni di Heen e di Galitzine. Ma dobbiamo ben guardarci dal dire, che in uno stesso tubo colla stessa quantità di etere si possano avere più densità dei vapori saturi, come potrebbe supporre al leggere i loro scritti. Inoltre i miei numeri lasciano intravedere, che l'eguaglianza delle densità alla sparizione s'avveri tanto più, quanto è più piccola la quantità del liquido, ciò che è contrario alle esperienze di Heen.

« Finalmente il livello segno d'omogeneità si ottiene a temperatura alquanto superiore a quello di sparizione, il che conferma che questa non è indizio sicuro di omogeneità.

« Conclusioni:

a) In determinate condizioni può usarsi il fenomeno della totale sparizione per indizio di temperatura critica; l'errore che si commette, non supera i limiti degli errori d'osservazione.

b) L'uso del rapporto $v : v'$ come dato iniziale è buon criterio per la determinazione del volume critico.

c) Non è dimostrata la indipendenza della temperatura di sparizione (e molto meno della critica) dalla quantità della sostanza inchiusa nel tubo di prova.

d) Non è dimostrato, che le densità dei vapori saturi ammettano massimi e minimi; sicchè debba escludersi la definizione di stato critico dedotta dall'eguaglianza delle due densità.

e) Le divergenze tra gli sperimentatori intorno alle temperature di sparizione e apparizione sono apparenti, sono dovute ad equivoci inutili ».

Fisica. — *Coefficiente di diffusione del cloruro di sodio a diverse concentrazioni* (1). Nota del dott. L. MARINI, presentata dal Socio BLASERNA.

« I metodi usati per la determinazione del coefficiente di diffusione si possono distinguere in metodi fisici e metodi chimici, secondo che la concentrazione delle soluzioni viene o misurata direttamente con analisi chimiche, o dedotta da costanti fisiche. Le costanti fisiche di cui si è fatto uso in tale studio sono state: forza elettromotrice (Weber), rotazione del piano di polarizzazione (Hoppe Seyler e Voit), (1) indice di rifrazione (Simmler e Wild, Johannsjanz). Già nel 1878 Stefan aveva fatto notare nei metodi ottici una causa gravissima di errore: l'incurvamento che subisce un raggio di luce nell'attraversare gli strati di diffusione. Su tale fenomeno appunto è fondato il metodo ideato dal prof. Wiener (2).

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto fisico della R. Università di Roma.

(2) Wiedemann, Ann., vol. 49, 1893.