

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

Dai valori di N_{cl} riportati nella tavola sopracitata risulterebbe che l'acqua, l'alcool etilico, l'etere etilico ed il cloroformio si comportano quasi ugualmente ($N_{cl} = 0,21$ circa) mentre l'alcool metilico, l'alcool amilico e la glicerina si discostano da questi ($N_{cl} = 0,24$ circa); e questo risultato (se anche le differenze non sono dello stesso senso e dello stesso ordine di grandezza) troverebbe il suo raffronto, per quanto riguarda l'alcool metilico, con quello ottenuto dal Campetti (1), il quale studiando il numero di trasporto del cloro del cloruro di Litio trovava nessuna differenza per le soluzioni in acqua ed in alcool etilico, e differenza invece per quelle in alcool metilico.

Kablukoff nel 1889 (2) eseguì delle ricerche sulla conducibilità dell'acido cloridrico in diversi solventi (3) fra cui l'alcool etilico, metilico ed amilico; le sue esperienze erano piuttosto esperienze preliminari che avevano lo scopo di trovare soltanto dei valori relativi fra i vari solventi, e da esse non si potrebbero dedurre con sicurezza le conducibilità molecolari limiti; il Carrara nel 1895 (4) in seguito a determinazioni con una soluzione metilica presentò, a pag. 174 del suo lavoro, un valore approssimativo di questa conducibilità. Ma allo stato attuale della questione, colla incertezza che regna ancora, sia sui dati di numeri di trasporto, sia su quelli della detta conducibilità, penso che avrebbe un valore molto discutibile e relativo il calcolo delle velocità degli joni e dei loro rapporti basato sulla combinazione dei risultati di Kablukoff, di Carrara e di quelli che formano l'oggetto della presente Nota; in questo genere di ricerche relative all'acido cloridrico, occorre ancora provare e riprovare prima di azzardarsi a presentare dei valori definitivi.

Fisica. — *Su di un apparato per la determinazione della conduttività termica delle sostanze cattive conduttrici* (5). Nota di EMILIO ODDONE, presentata dal Socio BLASERNA.

I.

Da tempo mi sono proposto lo studio della conducibilità termica delle rocce e vado ricercando il metodo più esatto e pratico per la determinazione della conduttività calorifica delle sostanze cattive conduttrici. Il metodo

(1) Nuovo Cimento, vol. XXXV, maggio 1894.

(2) Zeits. Physik. Chem., 1889.

(3) Vedi anche la mia Nota: *Sul coefficiente negativo di temperatura per le soluzioni eteroe.* R. Accad. di Scienze di Torino, 1893.

(4) Gazzetta chimica italiana, fasc. 2^a, 1896.

(5) Lavoro eseguito nel R. Osservatorio geofisico di Pavia.

del Pécelet (1), ritenuto finora tra i migliori, è oggi quasi abbandonato siccome non elimina l'inconveniente grave dell'aderenza dello strato liquido in contatto alla lastra da studiarsi dalla parte fredda, onde la temperatura data dal termometro vicino non segna l'isoterma superficiale della lastra. Il prof. Voigt, alcuni anni or sono, suggerì un metodo semplice per dedurre valori assoluti della conducibilità termica, ed il dott. Venske in una breve comunicazione all'Imperiale Società delle Scienze di Göttingen nel 1891 (pag. 121), accennato a questo metodo ed al relativo apparecchio, vi espone poche ma concordanti determinazioni sul vetro.

II.

Avendo in mira lo studio della conduttibilità calorifera delle rocce, ho voluto provare la praticità del metodo ripetendo le esperienze del dott. Venske. Feci perciò costruire l'apparato dallo stesso suo meccanico di Göttingen (2), ed ecco in che cosa consiste. Sono due calorimetri cilindrici di ottone lucente colle imboccature apposte e premute l'una contro l'altra a destra e sinistra del disco da studiarsi; il disco rimane verticale e separa così due ambienti calorimetrici. Nell'uno si pone acqua calda che s'ottiene perfettamente agitata colla turbina di cui è provvisto il calorimetro; nell'altro continuamente e rapidamente circola acqua fredda a temperatura costante. È addirittura un getto proiettato contro la lastra che tutta la lava e ne rimuove lo strato in contatto. I calorimetri si premono contro il disco in un modo assai ingegnoso. Contro i rispettivi fondi dei calorimetri e dalla parte esterna si applicano due grosse croci d'ebanite, le cui braccia oltrepassano il bordo di 1 cm. per parte, e le estremità opposte delle due croci sono rispettivamente rilegate tra loro con tiranti di seta che corrono paralleli alla generatrice dei calorimetri senza toccarla. I tiranti mediante viti adattate all'ebanite, possono raccorciarsi e così premere le due scatole contro il disco pur restando interamente

(1) E. Pécelet, *Traité de la chaleur considérée dans ses applications*. Paris, 1843, pag. 284. Richiamo che i metodi per la determinazione della conducibilità termica si dividono in quelli a stato stazionario ed in quelli a stato non stazionario. Alla prima categoria appartengono i metodi di Wiedemann e Franz, Forbes, Tait e Mitchel, F. Kohlrausch, O. Chwolson, R. W. Quick, C. D. Child e B. Loughear, A. Berget, Gray, W. Stewart ed E. Hall. Alla seconda appartengono i metodi di F. Neumann, A. J. Angström, H. Weber, Kirchhoff e Hansemann, Lorenz, H. F. Weber ed Hagström.

Attorno alla conducibilità delle sostanze cattive conduttrici sono notevoli i lavori del G. Grassi: Rend. Ist. d'Incoragg., genn.-febb. 1890 ed Atti del R. Istituto d'incoragg. di Napoli; del L. Kelvin e J. R. Erskine Murray, *Nature*, vol. LII, pag. 182; di H. Lees, *Beibl.*, n. 4, 1893, pag. 324; dello stesso e J. D. Chorlton, *Phil. Mag.* (5), 41, pag. 495; del Weber R., *Bull. Soc. Scienc. Nat. Neuchatel*, 23, 1895, ecc.

(2) Debbo i miei ringraziamenti al dott. A. Sella che s'incaricò di sorvegliarne la esecuzione.

isolate salvo per via dell'ebanite. Le letture termiche si fanno su due termometri che scendono, uno per calorimetro, vicinissimi alle faccie del disco.

Se $\mathcal{A}Q$ è la quantità di calore che nell'unità di tempo passa attraverso al disco isolante precisata dalla temperatura T_1 e T_2 delle due faccie e da una temperatura ambiente t_a , se K è la conducibilità termica della sostanza, h_1 ed h_2 sono le conducibilità esterne verso le temperature T_1 e T_2 e se δ è lo spessore del disco; ove T_1 e T_2 varino così lentamente da potere per quell'istante credere *allo stato stazionario*, notoriamente vale l'equazione:

$$(1) \quad \frac{T_2 - T_1}{\mathcal{A}Q} = \frac{\delta}{k} + \frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2}$$

Si determini sperimentalmente il membro di sinistra per due valori di δ e si avranno due equazioni simili atte a fornire le incognite k e $\left[\frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2}\right]$. Operando con vari spessori verranno fuori varie equazioni che raggruppate razionalmente in due, daranno alle incognite valori di maggior fiducia.

III.

Per sostanza cattiva conduttrice scelsi anch'io il vetro. L'officina Salmoiraghi di Milano a mia richiesta confezionò sette dischi del diametro esatto di 11 cm. e di vario spessore da 2 a 10 mm. La lavorazione riuscì finita, i vetri trasparentissimi.

La densità di questo vetro a 13°5 trovai eguale a 2,63. Gli spessori dei vari dischi furono misurati con un buon sferometro Dubosq in nove posizioni distribuite simmetricamente attorno al centro del disco. In media i dati risultarono approssimati a meno di 0^{mm}.01. Il disco stretto tra i due colorimetri non chiuderebbe a tenuta d'acqua ove non si interponesse un anello di gomma tra il vetro e l'orlo dei calorimetri. Quest'anello era così fatto da ridurre il diametro dei dischi a cm. 10.

Tra la quantità di calore $\mathcal{A}Q$ che doveva attraversare ogni disco nell'unità di tempo, tra la velocità di raffreddamento $\mathcal{A}T_2$ del calorimetro caldo in quell'unità di tempo e la velocità di raffreddamento $\mathcal{A}\theta_2$ dovuta all'irradiazione del calorimetro caldo verso l'ambiente, sussiste la relazione:

$$(2) \quad \mathcal{A}Q = E(\mathcal{A}T_2 \pm \mathcal{A}\theta_2)$$

E è l'*equivalente termico*, eguale all'acqua contenuta nel calorimetro caldo più l'equivalente in acqua del calorimetro, dell'agitatore e del termometro.

Per un primo disco devesi calcolare la quantità $\mathcal{A}Q$ corrispondente ad una data temperatura tanto della faccia calda T_2 , che della faccia fredda T_1 ,

e dell'ambiente t_a . Per gli altri dischi, colla (2) e con un metodo per approssimazioni successive da spiegarsi, si calcola quale valore della temperatura T_2 permette il passaggio attraverso i rispettivi dischi della stessa quantità di calore AQ quando le condizioni di T_1 e t_a sono pure mutate. Nella formula (1) AQ essendo costante sono queste temperature T_2 , T_1 che importa precisare per ogni disco per avere i membri di sinistra.

IV.

Le mie prime esperienze furono dirette a determinare la velocità di raffreddamento del calorimetro caldo verso l'ambiente, cioè il $\Delta\theta_2$. Perciò tolsi il disco e strinsi orlo contro orlo i due calorimetri così da formarne uno solo, che riempii d'acqua. Posi in moto la turbina (1) e con un eccellente collimatore Jadanza seguii su un termometro il raffreddamento, minuto primo per minuto primo. L'equivalente termico era doppio, ma la superficie irradiante era pure doppia, onde mi trovavo nelle stesse condizioni come se avessi sperimentato sul solo calorimetro caldo.

Il seguente specchietto mostra la velocità di raffreddamento per taluni eccessi del calorimetro sull'ambiente, quando la temperatura di quest'ambiente era di 20°.

Eccessi del calorimetro sull'ambiente	$\Delta\theta_2$ per secondo	Eccessi del calorimetro sull'ambiente	$\Delta\theta_2$ per secondo
- 5°,0	- 0°,00058	+ 5°,0	+ 0°,00058
- 4°,0	- 0°,00042	+ 4°,0	+ 0°,00045
- 3°,0	- 0°,00029	+ 3°,0	+ 0°,00033
- 2°,0	- 0°,00018	+ 2°,0	+ 0°,00020
- 1°,0	- 0°,00008	+ 1°,0	+ 0°,00009
0°,0	0°,00000	0°,0	0°,00000

In pratica descrissi una curva delle correzioni cui ricorrere ad ogni esperienza. Fatto questo introdussi il primo disco fra i due calorimetri. Il suo spessore era $\delta' = 0^{\text{cm}} 963 \pm 0^{\text{cm}} 001$. Tanto in questa che nelle successive esperienze cogli altri dischi, coprii la superficie laterale di essi con un foglio di stagnuola per diminuire l'irradiazione e far che le isoterme si mantenessero parallele alle faccie dei dischi.

L'acqua circolante nel calorimetro freddo proveniva da un grosso recipiente e da un piano superiore. Scendeva con grande forza da un tubo di $\frac{1}{4}$ cm. di diametro e per una speciale imboccatura andava a proiettarsi sparpa-

(1) La turbina era mossa da altra turbina ad acqua e funzionava così bene che io mi perito di suggerirne l'introduzione nelle usuali misure calorimetriche.

gliata contro il disco, dopodichè per doppia tubulatura si scaricava. La sua temperatura durante un'esperienza non variava oltre il decimo di grado.

Il calorimetro caldo conteneva circa 364 grammi d'acqua. L'equivalente del calorimetro e dell'agitatore era di gr. 19,8; quello del termometro di 1 gr. circa, onde $E = 385$ gr. circa. Fu badato che l'acqua nel calorimetro caldo fosse di appena qualche grado superiore a quella del calorimetro freddo. Al contrario non sempre si potè ottenere che l'acqua calda e fredda avessero temperature equidistanti da quella dell'ambiente, cosa che avrebbe ridotto di molto la correzione per l'irradiazione. I termometri calorimetrici erano due Baudin divisi in decimi di grado e che andavano di poco oltre i 40° . La calibrazione interna era inutile, essendo il cannello diviso in parti di eguale capacità. La posizione dello zero era nota. La distanza dal centro del bulbo allo zero era d'appena 50 mm. La lunghezza del grado di 10 mm. Il collimatore Jadanza potendo delicatamente rotare in azimut, permetteva di leggerli entrambi ed apprezzarne alla distanza di un metro il $1/100$ di grado. Due altri termometri servivano a dare l'uno la temperatura dell'ambiente, l'altro quella presso al calorimetro caldo per la correzione della colonna sporgente.

L'andamento termometrico T_2 d'una sostanza che si raffredda col tempo t per irradiazione, è dato da una funzione esponenziale $T_2 = T_0 e^{-kt}$:

Nel caso nostro dessa era inapplicabile, poichè il calorimetro caldo non si raffreddava solo per perdite verso l'ambiente, ma specialmente per conduttività attraverso al disco. Mi valse quindi della formola parabolica

$$(3) \quad T_2 = a + bt + ct^2$$

calcolando le costanti coi minimi quadrati — Metodo abbreviato del Degen. Ad esempio, coi dati ottenuti col primo disco, tra 31° e 24° vale la

$$(3') \quad T_2 = 31^\circ,53 - 0^\circ,0072 t + 0^\circ000015 t^2$$

e la tabella seguente fa vedere una volta per tutte il buon accordo tra i dati dell'esperienza e quelli calcolati.

Lecture termometriche		Δ^2	Lecture termometriche		
osservate	Calcolate		osservate	Calcolate	Δ^2
di 2 in 2 primi			di 2 in 2 primi		
30°,705	30°,685	0°,000400	26°,525	26°,519	0°,000036
29, 895	29, 882	169	26, 005	25, 976	841
29, 095	29, 123	784	25, 495	25, 477	324
28, 405	28, 408	009	25, 035	25, 020	325
27, 725	27, 735	100	24, 615	24, 607	064
27, 095	27, 106	121	24, 225	24, 236	121

$\Sigma \Delta^2 = 0^\circ,003194$

L'errore medio di un dato isolato è:

$$\mu = \sqrt{\frac{0,003194}{11}} = 0,017$$

Calcolai allora la quantità $\mathcal{A}Q$ corrispondente all'istante dove la temperatura della faccia calda aveva un certo valore, e con opportuni criteri scelsi la temperatura di $25^{\circ},0$ (questa temperatura essendo arbitraria). Per questo osservo che $\mathcal{A}T_2' = \frac{dT_2'}{dt} = -0^{\circ},0072 + 2 \times 0,0000015 t$ e poichè t per la (3') e per $25^{\circ},0$ vale $1200^{\circ},0$ sarà $\mathcal{A}T_2' = -0^{\circ},00299$ per secondo. L'eccesso del calorimetro sull'ambiente essendo ($25^{\circ},0 - 20^{\circ},2$) la tavola di correzione dice che gli corrisponde un raffreddamento $\mathcal{A}\theta_2' = -0^{\circ},00060$ per secondo. Sarà dunque $\mathcal{A}Q = 385 (\mathcal{A}T_2' - \mathcal{A}\theta_2') = -1 p. \text{caloria}, 151$. In quest'esperienza il calorimetro freddo segnava il valore costante corretto di $18^{\circ},48$.

Il secondo disco aveva uno spessore $\delta'' = 0^{\text{cm}},793 = 1^{\text{cm}},001$ e l'andamento del calorimetro caldo tra 28° e 22° , estremi dell'esperienza, poteva esprimersi mediante la

$$(3'') \quad T_2'' = 28^{\circ},74 - 0^{\circ},00708 t + 0^{\circ},0000016 t^2$$

Occorrendo trovare per quale temperatura del calorimetro caldo passa attraverso il disco δ'' la stessa quantità di calore $\mathcal{A}Q$ di prima ($-1 p. c., 151$), seguì il seguente metodo avvicinandomi al vero valore T_2'' per successive approssimazioni. Ammesso che niente calore entri dall'ambiente od in esso vada disperso la formola (2) può scriversi

$$\mathcal{A}Q = E \mathcal{A}T_2''$$

nel caso nostro

$$\mathcal{A}T_2'' = \frac{\mathcal{A}Q}{E} = -0^{\circ},00299 = -0^{\circ},00708 t + 2 \times 0^{\circ},0000016 t$$

ricavato il t ($1278^{\circ},1$) e sostituitolo nella (3'') ho $T_2'' = 22^{\circ},3$ approssimato in difetto. A questa temperatura ed a quella dell'ambiente ($20^{\circ},4$) corrisponde un $\mathcal{A}\theta_2'' = -0^{\circ},00023$ valendomi del quale posso adoperare integralmente la (2) ottenendo un t ed un $\mathcal{A}T_2''$ più approssimato (rispettivamente $1206^{\circ},2$, e $-0^{\circ},00322$) e finalmente il $T_2'' = 22^{\circ},53$. Credo inutile un'ulteriore approssimazione e noto che in quell'istante il calorimetro freddo segnava $17^{\circ},31$.

I dischi successivi avevano gli spessori segnati a sinistra. A destra sono date le espressioni dell'andamento del termometro caldo ed in mezzo i limiti per i quali desso rispondono a meno di $2/100$ di grado.

3° disco	$\lambda^{III} = 0^{cm},620 \pm 0^{cm},001$	[tra 25°,5 e 20°,0]	$T_1^{III} = 26°,073 - 0°,00642 t + 0°,0000016 t^2$
4° "	$\lambda^{IV} = 0^{cm},499 \pm 0^{cm},001$	[tra 21°,5 e 19°,5]	$T_1^{IV} = 21°,979 - 0°,00385 t + 0°,0000012 t^2$
5° "	$\lambda^V = 0^{cm},392 \pm 0^{cm},001$	[tra 20°,5 e 18°,0]	$T_1^V = 20°,532 - 0°,00464 t + 0°,0000018 t^2$
6° "	$\lambda^{VI} = 0^{cm},316 \pm 0^{cm},001$	[tra 20°,0 e 18°,0]	$T_1^{VI} = 20°,441 - 0°,00390 t + 0°,0000018 t^2$
7° "	$\lambda^{VII} = 0^{cm},222 \pm 0^{cm},001$	[tra 19°,5 e 17°,5]	$T_1^{VII} = 19°,583 - 0°,00376 t + 0°,0000020 t^2$

Il seguente altro specchio riassume per ogni disco i valori della temperatura ambiente t_a ; le temperature $[T_1$; appross.] del termometro caldo necessarie al passaggio di circa $-1^{p.c.},151$; i valori di $\lambda \theta_2$; le temperature T_2 ottenute per seconda approssimazione e le temperature della faccia fredda T_1 .

Disco	λ^{III}	$t_a^{III} = 20°,25$	$[T_1^{III}$ appr.] = 21°,0	$\lambda \theta_2^{III} = 0,00010$	$T_2^{III} = 21°,12$	$T_1^{III} = 16°,80$
"	λ^{IV}	$t_a^{IV} = 21°,8$	$[T_1^{IV}$ appr.] = 20°,8	$\lambda \theta_2^{IV} = -0,00008$	$T_2^{IV} = 20°,70$	$T_1^{IV} = 17°,49$
"	λ^V	$t_a^V = 21°,8$	$[T_1^V$ appr.] = 18°,8	$\lambda \theta_2^V = -0,00030$	$T_2^V = 18°,54$	$T_1^V = 15°,60$
"	λ^{VI}	$t_a^{VI} = 21°,8$	$[T_1^{VI}$ appr.] = 19°,6	$\lambda \theta_2^{VI} = -0,00020$	$T_2^{VI} = 19°,07$	$T_1^{VI} = 17°,01$
"	λ^{VII}	$t_a^{VII} = 21°,8$	$[T_1^{VII}$ appr.] = 18°,9	$\lambda \theta_2^{VII} = -0,00030$	$T_2^{VII} = 18°,67$	$T_1^{VII} = 16°,72$

Ricordando che la superficie media d'un disco è di $75^{cm^2},4$ i primi membri delle equazioni (1) sono allora rispettivamente:

$$427 \quad 342 \quad 283 \quad 210 \quad 193 \quad 135 \quad 128$$

Raggruppiamo questi valori in due, scegliendo, ad esempio, da una parte i tre dati relativi ai dischi di diametro minore, dall'altra i quattro riguardanti quelli di diametro maggiore ed allora le (1) diventano:

$$455,9 = \frac{0^{cm},930}{k} + 3 \left[\frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} \right]$$

$$1262,2 = \frac{2^{cm},848}{k} + 4 \left[\frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} \right]$$

dalle quali ricavo in valore assoluto il coefficiente di conducibilità termica del vetro sperimentato:

$$k = 0,00245 \left[\frac{gr.}{sec. cm.} \right]$$

Mediante questi valori si calcolino i valori dei primi membri per ognuna delle 7 equazioni (1) e si avranno i valori:

$$417 \quad 348 \quad 278 \quad 229 \quad 185 \quad 154 \quad 116$$

che differiscono in più od in meno da quelli scritti sopra in media del 6% (1).

(1) Il Péclet trovò per vetro valori variabili tra 0,00208 e 0,00245. Dal fatto che alle sue esperienze si fa l'appunto che lo strato aderente alla piastra fredda non fosse sufficientemente rimosso, sembra che il suo maggior valore debba essere basso. Il dottor Venske trovò per k il valore 0,00247. Il Lees diede per Crownlas il valore 0,00243.

Ricercando quanto i singoli errori di misura influenzino i risultati, ho notato che nelle mie esperienze l'errore possibile nella determinazione dello spessore dei dischi risulta su k minore di $1/300$; l'incertezza della temperatura della faccia e quella dell'equivalente termico ⁽¹⁾ si fa sentire per $1/100$. Più rilevante è l'errore che affetta la determinazione della superficie delle lastre. Nel mio caso l'influenza su k nei casi più sfavorevoli poteva salire al 5 %.

Questa incertezza origina dalle deformazioni degli anelli circolari di gomma interposti tra l'orlo dei calorimetri ed il disco, e mi sembra un inconveniente facilmente evitabile. Allora il metodo forse diventerebbe buono e potrebbe suggerire tra i più semplici per la determinazione assoluta della conducibilità termica delle sostanze isolanti. Esso trarrebbe speciale importanza dalla scarsità di tali ricerche e dalle difficoltà finora di eseguirle.

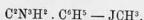
Chimica — *Jodio-etilato e bromo-etilato di fenil 1 metil 3 pirrodiazolo 2.4.* Nota di AMERICO ANDREOCCI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Per caratterizzare alcuni derivati del pirrodiazolo 2.4 e del pirrazolo 2 preparai i seguenti jodio-metilati ⁽²⁾:

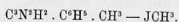
Joduro di fenil 1 metil 3 pirrodiazolo 2.4 metilammonio



Joduro di fenil 1 pirrodiazolo 2.4 metilammonio



Joduro di fenil 1 metil 3 pirrazolo 2 metilammonio



Rammerò che i tre joduri col nitrato, col solfato e col cloruro d'argento si trasformano per doppia decomposizione nei corrispondenti sali dei metilammonii. I cloroplatinati di questi cristallizzano privi d'acqua con apparenza ottaedrica e sono pochissimo solubili nell'acqua, al contrario dei cloroplatinati pirrodiazolici e pirrazolici, che cristallizzano con acqua e sono discretamente solubili in questo solvente. I solfati dei metilammonii colla quantità calcolata di barite caustica si trasformano negli idrati, i quali sono alcali

⁽¹⁾ Schiacciando più o meno la gomma, il volume dell'acqua nel calorimetro caldo poteva variare di una decina di cm³.

⁽²⁾ Sul pirrodiazolo e suoi derivati, e sopra alcuni derivati del pirrazolo. Ricerche eseguite nell'Istituto chimico della R. Università di Roma nell'anno scolastico 1890-91, pag. 474, 485 e 492.