ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVI.

1899

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VIII.

1° Semestre

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1899

Le conclusioni, che per ora, secondo me, si possono tirare dallo studio esposto sono:

1. Dalla distribuzione del magnetismo libero in molti dei vasi a figure nere su fondo rosso, che in parte si fanno risalire al VII secolo, ed in parte si attribuiscono al VI e perfino al V secolo a. Cr., risulta che vi fu un' epoca in cui l' inclinazione magnetica in Grecia era assai prossima a zero. Quest' epoca non può essere ancora ben precisata, ma forse non si è lontani dal vero, se si colloca tra il VII ed il VI secolo. Anche dalla distribuzione del magnetismo libero in molti dei vasi a figure rosse si arriva alla conclusione, che l' inclinazione era scesa quasi a zero.

2. Alla fine del periodo di fabbricazione dei vasi greci, ossia verso il 400 a. Cr. l' inclinazione magnetica aveva già raggiunto il valore di circa 20°: se si eccettuano i pochi vasi, che hanno mostrato una distribuzione del magnetismo eguale a quella, che avrebbero se fossero fabbricati ai nostri giorni, due sole anfore darebbero un valore un po' maggiore.

Fisica. — *Sulla dissociazione dell' ipoazotide* (1). Nota del dott. A. Pochettino, presentata dal Socio Blaserna.

Come osserva il Duhem nel suo *Traité de Mécanique chimique*, le ricerche sperimentali sulla determinazione delle costanti fisiche delle combinazioni gassose dissociabili sono fin qui, anche riguardo all' ipoazotide che pure è il corpo più facile e più interessante a studiarsi, poco numerose.

Quello che si è fatto in questo campo, riguarda solo la densità di tali combinazioni; anzi, rispetto a questa costante, le ricerche teoriche e sperimentali hanno, almeno per l' ipoazotide, quasi esaurito l'argomento. La ricerca più importante è quella teorica del Gibbs (2); questi, basandosi sul criterio fondamentale di riguardare una combinazione gassosa dissociabile come una mescolanza in proporzioni variabili di due gas poco discosti dallo stato perfetto e polimeri uno dell' altro, ha assegnata una formola che dà la legge delle variazioni della densità del gas ipoazotico al variare della temperatura e della pressione, formola splendidamente confermata dalle numerose ed accurate esperienze di Mitscherlich, Troost, Deville, Wanklyn, Playfair e finalmente di E. ed L. Natanson (3).

Ma oltre la densità presenta un interesse grandissimo la questione del rapporto k dei calori specifici, poichè la conoscenza dell'andamento di questo rapporto permetterà di vagliare le ipotesi fatte sulla causa dei cambiamenti di densità dell' ipoazotide colla temperatura. Giacchè, sebbene la teoria di

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto fisico di Roma.
(2) Americ. Journ. XVIII, pag. 277, 1879.
(3) Wied. Ann. XXVII, pag. 606, 1886.

Gibbs sia in modo mirabile conforme ai dati sperimentali, non tutti sono d'accordo con lui sull'origine di queste variazioni di densità: alcuni per esempio per spiegare il lavoro eccezionale che vien rivelato da questa variazione anormale delle densità ricorrono ai lavori interni, che nell' ipoazotide sarebbero grandissimi; questi lavori si eserciterebbero sia tra le varie molecole, sia nell' interno di ognuna di esse, senza però mutarne il numero [1].

Io mi sono quindi proposto di determinare l'andamento dei valori di k al crescere della temperatura e quindi della dissociazione.

Già i signori E. ed L. Natanson nelle loro ricerche sulle variazioni della densità dell' ipoazotide a temperatura costante e a pressione variabile, ebbero occasione di constatare che al crescere della dissociazione il rapporto k cresce, fatto la cui spiegazione segue immediatamente dal criterio fondamentale del Gibbs, giacchè all' NO_2, per la teoria cinetica dei gas, deve naturalmente corrispondere un valore di k maggiore che non all' N_2O_4 la cui molecola è di una costituzione più complicata. Per raggiungere un grado di dissociazione maggiore (i Natanson si fermarono al 50 % di dissociazione) ho pensato di operare non già a temperatura costante, ma a pressione costante, il che, nel caso mio, importava anche una minore complicazione degli apparecchi.

La misura di k venne eseguita col noto metodo della determinazione della velocità del suono. Il primo elemento quindi necessario alle mie misure era la densità del gas. Per questo mi son servito delle tabelle di Natanson e di Troost e Deville, per le temperature intermedie mi valsi della formola data dal Gibbs per la densità di una combinazione gassosa dissociabile, ossia:

$$\log_{10} \frac{(D_2 - D)^2}{2(D - D_1)} p = A + \frac{B}{a} \log_{10} (t + 273) - \frac{C}{t + 273},$$

dove A B a C sono costanti dipendenti dal gas che si considera, D D_1 D_2 sono rispettivamente le densità del miscuglio e dei due componenti (nel caso nostro NO_2 ed N_2O_4), p la pressione in atmosfere e t la temperatura in gradi centigradi. Pel caso speciale dell' ipoazotide il Gibbs assegna la formola:

$$\log_{10} \frac{(3{,}178 - D)^2}{2(D - 1{,}589)} p = 9{,}47056 - \frac{3118{,}6}{t + 273}$$

ossia [2]:

$$D = 3{,}178 + \theta - \sqrt{\theta(3{,}178 + \theta)},$$

dove:

$$\theta = 9{,}47056 - \frac{3118{,}6}{t + 273} \log p.$$

Avrei potuto mediante la disposizione ideata dai signori Natanson determinare io stesso questa densità, ma, date le cure che ho poste onde avere ipoazotide

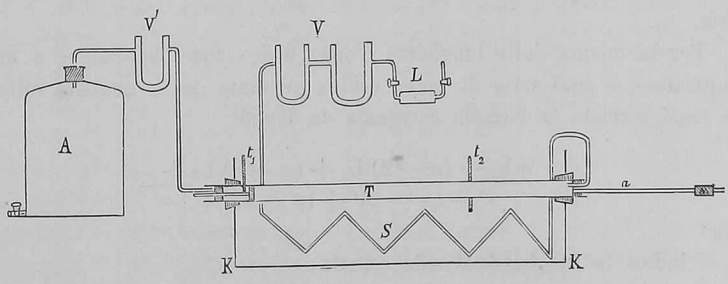
[1] Ann. Chim. et Phys. 1882, vol. 30, pag. 383.

[2] Gibbs, *Thermodynamische Studien*, 1892, pag. 209.

la più pura possibile, la completa fiducia che le ripetute verifiche sperimentali inducono ad avere nella formola di Gibbs, almeno nei limiti di temperatura in cui ho operato io e più di tutto la poca entità relativa che un errore (quali sono le divergenze fra i dati sperimentali e teorici) nel valore della densità porta sul valore di k, mi hanno indotto a non complicare l'apparecchio e a limitarmi alla sola misura del rapporto k ammettendo nota la densità.

L' ipoazotide veniva preparata in gran quantità per mezzo del nitrato di piombo previamente disseccato con cura, e dopo aver lasciato sfuggire i primi prodotti, veniva raccolta liquida nei soliti tubi per liquefare i gas, tenuti entro una miscela frigorifera, per eliminare l'ossigeno proveniente anch' esso dalla dissociazione del nitrato di piombo. Il gas ipoazotico veniva quindi distillato con cura almeno due volte, per eliminare ogni possibile traccia di altro composto più stabile che si sarebbe potuto formare per l'azione dell'umidità dell'aria sull' ipoazotide. Ottenevo così un liquido color ambra chiaro, limpidissimo che durante il corso delle esperienze conservavo in appositi tubi muniti di due rubinetti.

La velocità di propagazione del suono nel gas veniva fatta con un apparecchio analogo a quello usato dal Kundt e dal Wüllner ecc. La disposizione sperimentale è data senz' altro dal seguente schema:



Dal tubo L contenente l' ipoazotide liquida, il gas svolgentesi veniva, mediante l'aspiratore A, dapprima tratto in due tubi V ad U ripieni di anidride fosforica e poscia in un serpentino S immerso in un bagno d'olio contenuto entro una cassetta metallica K previamente portato alla temperatura t alla quale si voleva sperimentare, temperatura che si leggeva mediante il termometro t_2; dal serpentino quindi il gas penetrava nel tubo di Kundt T parimenti immerso nel bagno, donde poi mediante apposita conduttura finiva nell'aspiratore A; l'umidità che da questo sarebbe potuta penetrare nel tubo T veniva allontanata mediante un altro tubo ad anidride fosforica V'. Finalmente la temperatura vera del gas nel tubo T al momento dell' esperienza determinavasi mediante un altro termometro t_1

introdotto in esso in modo che il bulbo fosse completamente immerso nel gas, solo quando i due termometri t_1 e t_2 segnavano a un dipresso la medesima temperatura. Tutte le giunture vennero ricoperte di mastice al minio, in modo da assicurare una tenuta quasi perfetta, di più nella conduttura vennero accuratamente evitati, per quanto era possibile, dei tratti di caoutschouc affinchè non avvenissero ostruzioni nei tubi causa l'azione dell'ipoazotide sulla gomma. La generazione delle onde stazionarie nel tubo T avveniva nel modo noto mediante le vibrazioni longitudinali di un' asta a di vetro tenuta fissa in un punto della sua lunghezza con una morsa di legno M. La polvere adoperata per livellarle era di silice insolubile ottenuta facendo bollire del silicato di potassio con acido cloridrico e tirando a secco due o tre volte. Il risultato pestato accuratamente e setacciato in modo da avere una polvere quasi impalpabile, veniva prima di essere introdotto nel tubo T fortemente disseccato in una stufetta.

La formola che dalla lunghezza d'onda del suono prodotto dall' asta nell' ipoazotide e nell'aria, dà il valore di k è la seguente:

$$K = 1{,}4053 \frac{l^2}{l_1^2} \cdot \frac{\delta}{\delta_1} \cdot \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t},$$

dove l, δ, t ed $l_1 \delta_1 t_1$ sono rispettivamente la semilunghezza d'onda, la densità e la temperatura nel gas e nell'aria, e 1,4053 è il valore di k per l' aria.

Per la misura delle lunghezze d'onda usavo una disposizione a mo' di comparatore, e ogni serie di onde veniva misurata tre o quattro volte nei due sensi secondo la formola assegnata da Kundt:

$$l = \frac{n L_1 + (n-2) L_2 + (n-4) L_3 + \cdots}{n^2 + (n-2)^2 + (n-4)^2 + \cdots}$$

dove:

l indica la lunghezza d'onda cercata;

L_1 la distanza che separa la prima e l'ultima onda, corrispondente a n onde;

L_2 quella che separa la seconda dalla penultima, corrispondente ad $n - 2$ onde e così via.

Le differenze fra la media così calcolata e le singole onde raggiungono quasi mezzo millimetro, e ciò dipende, come è noto, dal fatto che i limiti delle onde non sono uniformemente ben definiti, ma misurando varie onde col metodo dato da Kundt, quando si abbia cura di cercare di ottenere solo dei mucchietti di polvere ai nodi, si riesce ad ottenere una grandissima precisione. Usando varie precauzioni, che qui sarebbe lungo ed inutile ripetere, sono riuscito ad ottenere invece delle solite figure di Kundt dei semplici piccolissimi mucchietti di polvere con qualche archetto al più intorno, in

tal modo la posizione esatta del nodo si poteva avere con grande facilità e sicurezza.

Non mi rimane ora altro che riferire i risultati ottenuti che io dispongo nella seguente tabella, dove a $t\ l\ l_1\ t_1\ k$ attribuisco i significati già detti e con Δ indico la densità del gas a t^0 rispetto all'aria.

Ho aggiunto anche una colonna che dà il valore della percentuale 9 % della dissociazione alle varie temperature, ottenuto dalla densità Δ mediante la formola:

$$q = \frac{3{,}178 - \Delta}{\Delta},$$

dove, come si sa, 3,178 è la densità dell' N_2O_4 rispetto all'aria, calcolata dalla sua formola molecolare, e una colonna che mi dà il valore di k quale lo si deduce con la regola dei miscugli, supponendo il gas come un miscuglio di N_2O_4 e NO_2 nelle proporzioni date dalla colonna che riporta i valori di q.

t^0	Δ	l	l_1	t_1	9 %	K osserv.	K calcol.	Differenze
4,2	2,964	38,555	73.181	6,8	7,22	1,167	1,169	+ 0,002
8,0	2.925	38,746	73,300	13.0	8,65	1,169	1,172	+ 0,003
11,3	2,891	39,593	73,333	13,1	9,92	1,172	1,173	+ 0,001
16,2	2,818	40,308	73,125	9,4	12,77	1,175	1,177	+ 0,002
21,0	2,764	41,331	73,133	6,5	14,98	1,179	1,180	+ 0,001
26,7	2,650	42,656	73,000	7,0	19,92	1,198	1,187	— 0,011
35,2	2,526	44,492	73,000	7,3	25,81	1,201	1,195	— 0,006
39,8	2,453	45,576	73,490	12,0	29,55	1,208	1,200	— 0,008
44,0	2,363	46,368	73,430	13,4	34,49	1,219	1,209	— 0,010
49,6	2,256	48,912	73,230	8,0	40,87	1,232	1,217	— 0,015
60,0	2,065	52,167	73,000	7,2	53,90	1,247	1,235	— 0,012
66,0	1,991	53,956	73,270	7,4	59,62	1,255	1,243	— 0,012
70,0	1,920	55,439	73,300	7,0	65,47	1,260	1,251	— 0,009
75,7	1,851	57,240	73,470	6,6	71,69	1,266	1,260	— 0,006
80,6	1,801	58,372	73,270	7.0	76,46	1,272	1,266	— 0.006
85,0	1,755	59,222	73,000	8,2	81,08	1,275	1,273	— 0,002
90,0	1,728	60,393	73,124	7,5	83,91	1,280	1,277	— 0,003
95,0	1,699	61,428	73,181	7,0	87,05	1,280	1,281	+ 0,001
100,1	1,676	62,289	73,300	8,0	89,62	1,281	1,285	+ 0,004
105,0	1,658	63,058	73,500	10,0	91,67	1,284	1,288	+ 0,004
111,3	1,641	64,023	73,600	10,0	93,66	1,288	1,291	+ 0,003
114,0	1,635	64,065	73,000	10,0	94,37	1.289	1,292	+ 0,003
121,5	1,622	65,161	73,620	12,0	95,93	1,290	1,294	+ 0,004
125,0	1,612	65,328	73,000	10,0	97,15	1,290	1,297	+ 0,007
130,0	1,610	66 341	73,600	12,1	97,39	1,300	1,297	+ 0,003
135,0	1,607	66,154	72,920	12,0	97,76	1,298	1,297	+ 0,001
140,0	1,604	67.005	73,600	11,6	98,13	1,300	—	—
145,0	1,602	67,457	73,300	12,0	98,37	1,300	—	—
150,0	1,600	67,889	73,400	12,0	98,62	1,296	—	—

Dall' ispezione di questa tabella risulta che il valore di K cresce al crescere della temperatura t e quindi della dissociazione q, variando fra i due valori 1,17 e 1,30 corrispondenti rispettivamente a gas di costituzione esatomica (N_2O_4) e triatomica (NO_2). Gli andamenti dei valori osservati e dei valori calcolati secondo la regola dei miscugli, sebbene nella regione

di massima variazione della dissociazione presentino un po' di divergenza, sono del resto in abbastanza notevole accordo. Quelle divergenze potranno attribuirsi o ad una leggiera deviazione dalle leggi di cui abbiamo precedentemente parlato, o forse ad una dissociazione temporanea parziale prodotta nel gas dal propagarsi stesso delle onde sonore. Ad ogni modo potremo concludere che l'andamento del valore di k al crescere della temperatura, e la piccolezza delle divergenze fra i valori di k osservati e calcolati, sono da considerarsi come una riprova che nell' ipoazotide avviene realmente una dissociazione nel modo previsto da Gibbs, ossia una scissione successiva delle molecole della forma N_2O_4 in molecole della forma NO_2, scissione svelata dalle grandi variazioni di densità, e che quindi queste, come giustamente osservano E. ed L. Natanson, non devono attribuirsi come molti hanno creduto a una eccezionale deviazione di questo gas dalle leggi di Boyle e Gay-Lussac.

Fisica. — *Sulla teoria del contatto.* Nota I di Quirino Majorana, presentata dal Socio Blaserna.

L'esperienza fondamentale di Volta, quella cioè che dimostra che due metalli eterogenei, posti in contatto metallico, si caricano a potenziali differenti, viene insegnata ordinariamente col dire: Si abbia un condensatore formato da due dischi piani isolati, l'uno di zinco e l'altro di rame; pongansi i due dischi in comunicazione metallica, e si renda la capacità del condensatore massima, avvicinando i due dischi; si interrompa la comunicazione metallica; allontanando lo zinco dal rame si trova quello carico positivamente, questo negativamente. La spiegazione, che si dà del fenomeno, si fonda sull' ammettere che, al punto di contatto dei due metalli, esiste una *forza elettromotrice di contatto*, la quale ha per effetto di tenere i due dischi sempre agli stessi potenziali elettrici, indipendentemente dalla loro capacità; capacità che nell' esperienza predetta si fa prima crescere, coll' avvicinare, poi decrescere, coll' allontanare i due metalli.

Tutti i metalli possono disporsi secondo un ordine ben determinato, in guisa che un termine della serie sia sempre positivo rispetto ad un termine seguente.

Helmholtz, nella sua *Erhaltung der Kraft* (1), fa una considerazione che io ripeto con altre parole: Si suppongano pezzi metallici di qualsiasi forma, natura e numero in comunicazione col suolo, e in determinate posizioni. Essi sono allora elettricamente, nel cosidetto *stato neutro*. Per il principio della conservazione dell' energia, quando si pongano in comunicazione diretta due qualunque di essi pezzi metallici, dopo aver soppresso le relative comunica-

(1) H. Helmholtz, *Ueber die Erhaltung der Kraft*, Ostwald's Klassiker der exak. Wiss., p. 34.