

siam giunti non son certo quelli che ci attendevamo. Probabilmente se avessimo potuto aumentare ancor più la velocità del disco e ottenere una perfetta stabilità dell'ago, saremmo giunti a conclusioni alquanto diverse. Ad ogni modo le esperienze fatte mostrano che il selenio da noi usato, entro i limiti in cui ci siamo tenuti, si comporta *sensibilmente* come se la variazione di resistenza per il passaggio dalla luce all'ombra, o viceversa, fosse istantanea.

Rendiamo vivissime grazie al Prof. Fr. Rossetti, che ci diede agio di eseguire questo lavoro sperimentale nell'Istituto di fisica da lui diretto.



DETERMINAZIONE DEL RAPPORTO FRA LE CAPACITÀ CALORIFICHE DEI
VAPORI SOPRARISCALDATI DELL'ACQUA E DEL FOSFORO; RICERCA
SPERIMENTALE DEL DOTT. GUGLIELMO DE LUCCHI.

1.º

Nella teoria dinamica dei gas la pressione p esercitata sull'unità di superficie da un volume V di gas, le cui molecole sieno n , e di cui si rappresentino con v e con m rispettivamente le velocità e le masse, è espressa da

$$p = \frac{2}{3} n \cdot \frac{mv^2}{2} \cdot \frac{1}{V} .$$

ossia da

$$\frac{3}{2} p V = n \frac{mv^2}{2} ,$$

che riferita all'unità di peso diviene

$$(1) \quad \frac{3}{2} p V = n \frac{mv^2}{2g} .$$

Il secondo membro della (1) rappresenta, com'è chiaro, la forza viva derivante dal movimento progressivo di tutte le particelle del gas; esprimendo questa forza viva con K , si avrà:

$$(a) \quad K = n \frac{mv^2}{2g}.$$

Dalle leggi di Mariotte e Gay-Lussac $\frac{pV}{T} = R$ dove T è la temperatura assoluta, R una costante espressa da $\frac{p_0 V_0}{T_0}$ dove p_0 è la pressione normale, V_0 il volume specifico del gas, $T_0 = 273^\circ \text{C}$; combinando questa colla (1)

$$(2) \quad K = \frac{3}{2} RT.$$

Il Clausius (*), proseguendo in queste ricerche, ha trovato inoltre esistere un rapporto costante fra K energia del gas derivante dal solo movimento progressivo delle molecole gassose, ed H energia totale del gas, ossia energia derivante da tutti i movimenti, compresi i movimenti rotatori e vibratorii degli atomi che costituiscono le molecole. Questo rapporto è espresso da

$$(3) \quad \frac{H}{K} = \frac{2}{3} \frac{1}{k-1},$$

dove k rappresenta il rapporto fra le capacità calorifiche a pressione costante e quelle a volume costante. Però la (3) non vale che per i gas perfetti, e nel caso che il calore specifico sia indipendente dalla temperatura: qualora non si verificchino queste due condizioni, la (3) si muta nella

$$(4) \quad \frac{\frac{dH}{dT}}{\frac{dK}{dT}} = \frac{2}{3} \frac{1}{k-1}$$

dove T rappresenta la temperatura assoluta.

Se la molecola del gas, che si considera, è un punto materiale, allora $H = K$, e quindi $k = 1,666 \dots$. Se invece la mole-

1) *Abhandlungen über die mech. Wärmetheorie*, II. Bd.

cola consta di n punti materiali (atomi), i quali si trovino raggruppati in causa delle forze attrattive, allora, secondo il Boltzmann (1), la media forza viva dovuta al moto progressivo delle molecole, H' , rappresenta la totale energia cinetica del gas, ossia $H' = nK$. Dicendo quindi ϕ il potenziale medio di una molecola moltiplicato pel numero delle molecole che si trovano nel volume di gas, che si considera, si ottiene:

$$(5) \quad dH = dH' + d\phi = ndK + d\phi.$$

Dividendo questa per dT e poi per $\frac{dK}{dT}$ si arriva all'espressione

$$\frac{\frac{dH}{dT}}{\frac{dK}{dT}} = n + \frac{\frac{d\phi}{dT}}{\frac{dK}{dT}}.$$

Ma $\frac{dK}{dT} = \frac{3}{2} R$, e ponendo $\frac{d\phi}{dT} \cdot \frac{1}{R} = E$, si arriva alla

$$(6) \quad \frac{\frac{dH}{dT}}{\frac{dK}{dT}} = n + \frac{2}{3} E.$$

Dalla (4) e dalla (6) si ha

$$(7) \quad k = \frac{2 + 3n + 2E}{3n + 2E} = 1 + \frac{2}{3n + 2E},$$

formula dovuta al Maxwell (2).

Veramente la formola data dal Maxwell sarebbe

$$k = 1 + \frac{2}{n + E},$$

dove n non rappresenta il numero degli atomi, ma bensì il numero delle variabili indipendenti; sicchè n diviene $3a$, se a è il numero degli atomi: perciò la formola del Maxwell è

$$(8) \quad k = 1 + \frac{2}{3a + E},$$

(1) *Berichte der Wien. Acad.* Bd. LXIII, 1871.

(2) *Journal Chem. Soc.* Bd. XIII, pag. 504.

dove per $\alpha = 1$, $E = 0$; mentre per i gas poliatomici il valore di E dipende dalle forze, che riuniscono gli atomi nelle molecole.

Il Boltzmann ⁽¹⁾, partendo da considerazioni un po' differenti ha dato un'altra formola per la determinazione di k ; essa è rappresentata da

$$(9) \quad k = 1 + \frac{2}{n},$$

ove n è uguale a 3 per un gas monoatomico; è uguale a 5 per un gas biatomico; è uguale a 5 o a 6 per un gas triatomico, a seconda della disposizione degli atomi costituenti la molecola.

Sostituendo nelle (8) e (9) per n i valori 1, 2, 3, 4..., per n i valori 3, 5, 6, si hanno i risultati che seguono:

	Maxvell		Boltzmann
gas monoatomico	$k = 1.66... \frac{K}{H} = 1$	id.	$k = 1.66... \frac{K}{H} = 1$
» biatomico	$k \leq 1.33... \leq \frac{1}{2}$	»	$k = 1.40... \frac{K}{H} = \frac{3}{5}$
» triatomico	$k \leq 1.22... \leq \frac{1}{3}$	»	$\left\{ \begin{array}{l} k = 1.40... \quad \frac{3}{5} \\ k = 1.33... \quad \frac{1}{2} \end{array} \right.$
» tetratomico	$k \leq 1.16... \leq \frac{1}{4}$		

Oltre questi, il sig. Otto Pilling ⁽²⁾, contemporaneamente, o quasi, al sig. Boltzmann, partendo dalle ipotesi, che l'energia derivante dall'azione reciproca di due atomi sia inversamente proporzionale alla 5^a potenza, e le forze alla 6^a potenza della distanza fra gli atomi stessi, è venuto ad una relazione, dalla quale si possono stabilire teoricamente, a seconda degli atomi, i valori massimi e minimi di k .

Secondo il Pilling, dicendo n il numero degli atomi, si ha:

(1) *Berichte Wien. Acad.* Bd. 74, 1876.

(2) Meyer, *Theorie der Gase*, Breslau, 1877, pag. 97.

per $n = 1$	valore mass.	$k = 1.667$	valore min.	$k = 1.667$
» $n = 2$	»	$k = 1.417$	»	$k = 1.333$
» $n = 3$	»	$k = 1.303$	»	$k = 1.222$
» $n = 4$	»	$k = 1.238$	»	$k = 1.167$
» $n = 5$	»	$k = 1.196$	»	$k = 1.133$
» $n = 6$	»	$k = 1.167$	»	$k = 1.111$.

Il valore poi di $k = \frac{C_p}{C_v}$, ove con C_p si rappresenti il calore specifico a pressione costante, con C_v il calore specifico a volume costante, si può anche dedurre dalle formole della termodinamica. Infatti il Clausius (1), ha trovato la relazione

$$C_p = C_v + \frac{R}{E},$$

dove R ha lo stesso significato che nella (2), ed E è l'equivalente meccanico dell'unità di calore. Risolvendo si ottiene

$$(10) \quad k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{1}{1 - \frac{R}{EC_p}}.$$

Noto quindi C_p si ricava anche k . Oltre l'incertezza dei valori sperimentali di E , per molti corpi manca anche il valore di C_p , e di più la (10) vale a tutto rigore per i gas molto prossimi allo stato di gas perfetti, condizione che difficilmente viene raggiunta. Da tutto quanto precede risulta quindi l'importanza delle determinazioni di k , sia perchè, noto k , mercè la (3) si può determinare il rapporto $\frac{H}{K}$, sia ancora perchè questi valori possono venir in appoggio o modificare le ipotesi finora immaginate sulla costituzione dei gas.

La determinazione sperimentale di k per un gas monoatomico venne fatta nel 1875 dai signori Warburg e Kundt (*); essi dedussero il rapporto dei due calori specifici dei vapori di mer-

(1) Clausius, *Mech. Wärmetheorie*, 2 Aufl. 1 Bd. Form. 18.

(2) *Pogg. Ann.* Bd. CLVII, pag. 353. — *Berichte der deutsch. Chem. Gesel. zu Berlin*; 1875, T. VIII, pag. 945.

curio dalla velocità di propagazione del suono col metodo dovuto al Kundt, e dal quale si ricava direttamente la lunghezza dell'onda sonora. Misurando quindi la lunghezza d'onda di un solo e medesimo suono nell'aria e nei vapori di mercurio, hanno trovato, che dicendo k' il rapporto delle capacità calorifiche dei vapori di mercurio, k quello dell'aria,

$$\frac{k'}{k} = 1.186 \quad , \quad \text{ossia} \quad k' = 1.186 k \quad ,$$

ove assumendo per k il valore 1,405 dato dal Röntgen

$$k' = 1.186 \times 1.405 = 1.67 \quad , \quad K = H$$

conforme pienamente alla teoria.

I gas semplici biatomici O, H, ecc., come i gas composti CO, NO, ClH, danno in media per k valori compresi fra 1,35 e 1,40; coinciderebbero quindi coi valori assegnati dal Boltzmann, mentre secondo il Maxwell, dovrebbero essere eguali a 1,33 o minori di questo valore. Il rapporto fra l'energia cinetica del moto progressivo delle molecole e l'energia totale sarebbe 0,60 circa, coincidente pure coi $\frac{3}{4}$ assegnati dal Boltzmann.

Anche fra i gas diatomici però, come risulta da un lavoro recentissimo dello Strecker (1), ve ne sono alcuni, come il Cl, Br e J, che si allontanano dagli altri; in guisa da poter asseverare che gli atomi costituenti le molecole di questi tre gas si comportano fisicamente in modo differente che nell'O, H ecc. Per cui lo stesso Strecker conclude, che nè l'ipotesi di Maxwell, nè quella di Boltzmann hanno un valore generale. I valori di k pel Cl 1,323, pel Br 1,290 e pel J 1,30, stanno anche al disotto del limite minimo assegnato dal Pilling, concordano invece coi valori del Maxwell. I triatomici CO₂, N₂O, SO₂, stanno nei limiti assegnati dal Pilling: non corrispondono in nessuna guisa ai valori dedotti dal Maxwell e dal Boltzmann. Aumentando il numero degli atomi le divergenze si fanno sempre maggiori, in modo che si ha per CH₄, $k = 1,315$, e per C₂H₆, $k = 1,24$ in media (2).

Se nei gas semplici, come l'H, O ecc., il valore di k è minore di 1,67, ossia è 1,4 circa, ciò significa che in questi gas, che

(1) Ueber die spezifische Wärme des Cl. Br. J.-Wied. Ann. Bd. 13, 1881.

(2) Meyer, *Kin. Theorie der Gasen*. Op. citata, pag. 91.

sono diatomici (1), una certa quantità di calore è assorbita quando essi si riscaldano sotto volume costante, non per produrre un lavoro esterno, non dilatandosi il gas, ma per produrre un certo lavoro nell'interno della molecola, che è formata di due atomi. Nei vapori di mercurio questo lavoro interno non si produce, essendo ogni molecola costituita da un solo atomo; ecco quindi la cagione della perfetta coincidenza fra i valori di k dedotti dalla teoria e dall'esperienza. Ciò premesso, parvemi potesse presentare un certo interesse la determinazione sperimentale di k pei vapori di fosforo, sia per la natura del corpo indecomposto, sia per la costituzione della sua molecola, che, com'è noto, è tetratomica. Oltre a questo però ripetei le determinazioni sull'anidride carbonica (CO_2) e feci quelle sui vapori soprariscaldati d'acqua (H_2O), dei quali per quanto mi consta, non fu ancora determinato direttamente il valore di k .

Sull'anidride carbonica furono già fatte da parecchi sperimentatori e con metodi differenti varie determinazioni; ho creduto nullaostante di dar principio alle mie ricerche con questo corpo, sia per la sua costituzione molecolare triatomica, sia ancora perchè dal valore dedotto poteva avere una prova della maggiore o minore esattezza, che offrivami il metodo sperimentale seguito. — Il valore di k per il CO_2 da me ottenuto, come media di 17 determinazioni fatte in epoche diverse e a temperature differenti, è 1,292 molto prossimo, come si vede, a quello dato da Cazin (1,291) e a quello dato da Röntgen (1,3052) (*).

Per i vapori soprariscaldati d'acqua alle temperature di 103° , 104° C., ottenni come media di dodici determinazioni differenti il valore 1,277, di poco differente da quello ottenuto per l'anidride carbonica. Finalmente per i vapori soprariscaldati di fosforo alla temperatura di 300° C. circa, ottenni, come media di otto determinazioni differenti, il valore di 1,18.

2.° *Descrizione del metodo sperimentale.*

Il processo sperimentale, che avrei dovuto e voluto seguire per la sua precisione ed esattezza, sarebbe stato il metodo acu-

(1) Ad. Würtz, *Teoria atomica*, pag. 209.

(2) Wüllner, *Exp. Phys.* Dubl. Bd. 1875, pag. 462.

stico ideato dal Kundt. Questo metodo, finchè si fosse trattato dell'anidride carbonica, e anche dei vapori d'acqua, m'avrebbe condotto senza certe difficoltà a buoni risultati: avrebbe richiesto però mezzi di molto superiori agli scarsissimi, di cui dispongo, quando avessi intrapreso le stesse ricerche sui vapori di fosforo, il cui punto d'ebollizione, com'è noto, è a 290° C. Quantunque a malincuore, dopo alcuni tentativi infruttuosi ho dovuto rinunciare a questo processo, e mi sono appigliato al metodo seguito dai sigg. Clement e Desormes, modificandolo naturalmente giusta le condizioni delle nuove esperienze.

È noto dalla teoria, che ove dicasi k il rapporto fra le due capacità calorifiche di uno stesso gas a pressione costante e a volume costante, questo viene espresso dalla relazione

$$k = 1 + \frac{\Theta'}{\Theta},$$

dove Θ' è l'aumento di temperatura, quando il gas sia impedito di dilatarsi; e Θ è l'aumento pure di temperatura per lo stesso peso di gas e per la stessa quantità di calore, quando il gas si possa liberamente dilatare. Risulta quindi, che ove vogliasi dedurre il valore di k , occorrerà determinare i valori di Θ' e Θ , quantità piccolissime, e per le quali gli ordinari mezzi termometrici non sarebbero bastantemente sensibili. I signori Clement e Desormes (1) hanno ingegnosamente sostituito alla misura di Θ

Θ' la misura di due pressioni β e β' , tali che $k = \frac{\beta}{\beta - \beta'}$. L'apparecchio di questi fisici consiste in un grande pallone di vetro, il quale, mediante un tubo, munito all'estremità di chiavetta, può esser messo in comunicazione con una macchina d'aspirazione; e mediante un'altra chiave, situata sul collo del vaso, può esser messo in comunicazione coll'aria esterna. Dal tubo, che comunica colla macchina di aspirazione, si distacca verticalmente un altro tubo a sezione più ristretta, che va a finire in una vaschetta che si riempie di mercurio o d'altro liquido: il differente elevamento del liquido in questo tubo manometrico dà la misura delle variazioni di pressione nel grande vaso. Il processo sperimentale

(1) Clement et Desormes, *Journal de Phys.* T. LXXXIX. pag. 333.

per la determinazione di k con questo metodo consta di tre parti; nella prima si produce nel vaso grande una certa rarefazione che viene misurata dal tubo manometrico, e che diremo β : girando rapidamente, in secondo luogo, la chiave che comunica all'esterno si ritornerà per un istante alla pressione esterna, e finalmente il gas compresso, si dilaterà; e nel tubo manometrico si avrà una dilatazione β' . Sviluppate analiticamente le condizioni di queste

$$\text{esperienze, viene a risultare } k = \frac{\beta}{\beta - \beta'} .$$

L'apparecchio da me usato nelle presenti determinazioni è analogo; consta di un matraccio a largo collo e della capacità di circa 4 litri; il collo di questo matraccio è chiuso da un turacciolo di sovero perfettamente stuccato con minio e biacca stemperati nell'olio di lino e quindi essiccati, oppure con gesso da presa o cemento a seconda della determinazione: in ogni caso si potè avere la certezza di una chiusura ermetica. Attraverso questo turacciolo erano praticate due aperture: una di esse veniva attraversata da un tubo di vetro munito di chiavetta, che chiameremo α , situata immediatamente al di sopra del turacciolo, e che immetteva in un vaso di vetro a doppia tubulatura. La seconda apertura veniva pure attraversata da un secondo tubo, il quale esternamente si allargava a guisa di capsula, sugli orli smerigliati della quale si tendeva una membrana elastica preparata in modo differente a seconda del corpo che si trovava nel vaso principale. Questa membrana, la cui scelta venne decisa dopo molte e molte prove, serviva alle determinazioni manometriche. Al di sopra di essa veniva saldamente fissato un telajo degli ordinari igrometri ad assorbimento; l'estremità del filo che si avvolge in un senso attorno ad una delle gole della carrucola, sul cui asse è fissato l'indice, portava un pesetto scelto opportunamente a norma della sensibilità della membrana; l'altro filo che si avvolge in senso opposto e quindi contrasta col primo, veniva ad unirsi all'estremità di un filetto metallico ad uncino, che, a sua volta, mediante un piccolo dischetto metallico all'altra estremità, veniva a fissarsi stabilmente sulla membrana elastica. Oltre il vaso a doppia tubulatura già accennato, ve ne erano pure, a seconda dei casi altri due. Il grande matraccio veniva collocato in un opportuno vaso calorimetrico a doppia parete; a seconda

delle determinazioni questo vaso era riempito di acqua, oppure di una soluzione concentrata di solfato di soda e di magnesia, oppure di olio di lino. Un bruciatore Bunsen a tre becchi al di sotto, e poi a $\frac{2}{3}$, circa dal fondo una corona di 14 fiamme, servivano a produrre il riscaldamento voluto. I risultati ottenuti nelle varie determinazioni provano ad evidenza la proporzionalità degli spostamenti dell'indice alle differenze di pressione.

3.° *Determinazione di k per l'anidride carbonica.*

Il primo vaso si riempiva per $\frac{2}{3}$, circa di carbonato di calce ed acqua; per un tubo opportuno si versava dell'acido cloridrico in guisa da produrre, colla nota reazione, l'anidride carbonica. Questa, attraverso un tubetto, passava in un secondo vaso, in cui contenevasi dell'acido solforico monoidrato; subito il lavamento per altro tubo passava in un terzo vaso, e da questo nel grande matraccio. Questo terzo vaso portava, oltre i due fori pei quali era in comunicazione col pallone grande e col secondo vaso, un terzo foro, nel quale era introdotto un tubo munito di una chiavetta, che diremo *b*. La membrana elastica da principio era forata nel suo punto centrale, in guisa che l'acido carbonico, il quale entrava nel matraccio sotto una certa pressione, poteva scacciare tutta l'aria e sostituirla. Allo stesso scopo si aveva cura che lo svolgimento del CO^2 fosse abbondante, e durasse per un tempo abbastanza lungo. Quando si era sicuri che il grande matraccio era riempito di anidride carbonica, mediante il dischetto metallico spalmato di caucciù fuso, si chiudeva il foro della membrana, si metteva a posto l'indicatore manometrico, aprendo in pari tempo la chiavetta *b*, perchè il gas nel pallone fosse sempre alla stessa pressione dell'aria esterna. Il vaso calorimetrico era riempito di acqua: due buoni termometri ne indicavano la temperatura, mentre con un agitatore si aveva cura ch'essa fosse dovunque uniforme. Quando lo svolgimento dell'anidride carbonica era completamente cessato, si congiungeva il tubo del terzo vaso che comunica col pallone, con una tromba di aspirazione, mantenendo sempre aperta la chiavetta *b*; si aspirava di una certa quantità e si chiudeva contemporaneamente *a*. Lo spostamento dell'indice dalla primitiva posizione dava il valore di β . Indi, distaccato

l'apparecchio aspirante, si girava rapidamente α : l'indice per un momento ritornava alla primitiva posizione e poi se ne discostava: il numero di divisioni, di cui si potevano valutare con sicurezza i decimi, evitando l'errore di parallasse, dalla posizione di equilibrio a questa nuova posizione, dava β' , quindi k da $\frac{\beta}{\beta - \beta'}$.

In queste esperienze la membrana elastica era costituita da una semplice faldella di gomma elastica, che veniva strettamente legata al di sotto degli orli mediante filo, e poi la parte aderente al vetro, e quindi anche il filo venivano rivestiti di gesso bagnato, che, indurando, produceva una chiusura perfetta. La parte esterna del manometro, come il tratto di tubo, che porta la chiavetta α , si tenevano quanto più possibile vicini al liquido, in modo che la differenza di temperatura fosse trascurabile.

Credo subito di dire, che in queste, come nelle altre esperienze, una delle condizioni meglio riuscite fu questa della determinazione delle variazioni di pressione, poichè sia queste membrane semplici, sia quelle preparate, come dirò, in altra guisa, si comportarono sempre in modo molto sensibile.

Le esperienze riguardanti l'anidride carbonica furono fatte alla temperatura di 20°, 21°,5, 22°, 23° e 24°,6 C; si possono dividere in tre serie: una prima serie di 5 esperienze, una seconda di 8 e una terza di 4.

PRIMA SERIE

Numero progress.	Posizione iniziale dell' indice	Prima lettura	β	Seconda lettura	β'	$k = \frac{\beta}{\beta - \beta'}$
1	39,0	71,5	32,5	46,5	7,5	1,30
2	39,0	71,5	32,5	46,5	7,5	1,30
3	26,2	43,0	16,8	30,0	3,8	1,29
4	27,2	43,8	16,6	31,4	4,2	1,33
5	26,4	42,0	15,6	29,7	3,3	1,26

Media 1,296

SECONDA SERIE

Numero progress.	Posizione iniziale dell' indice	Prima lettura	β	Seconda lettura	β'	$k = \frac{\beta}{\beta - \beta'}$
1	14,0	32,5	18,5	18,0	4	1,28
2	13,5	32,0	18,5	17,0	3,5	1,25
3	14,0	30,5	16,5	17,7	3,7	1,28
4	13,8	30,5	16,7	17,5	3,7	1,28
5	13,5	34,4	20,9	19,0	5,5	1,35
6	13,0	38,3	25,3	19,6	5,7	1,28
7	13,1	31,9	18,8	18,0	4,9	1,35
8	13,0	30,1	17,1	16,6	3,6	1,26

Media 1,2912

TERZA SERIE

Numero progress.	Posizione iniziale dell' indice	Prima lettura	β	Seconda lettura	β'	$k = \frac{\beta}{\beta - \beta'}$
1	57,4	62,5	5,1	58,5	1,1	1,27
2	57,0	64,3	7,3	58,65	1,65	1,29
3	56,5	67,0	10,5	58,9	2,4	1,30
4	56,0	61,2	5,2	57,2	1,2	1,30

Media 1,290

Sicchè il valore medio finale è rappresentato da $k = 1,292$.

4.° *Determinazione di k per i vapori soprariscaldati di acqua.*

In queste determinazioni si fece a meno dei tre vasi; si adoperò soltanto il grande matraccio coll'apparecchio manometrico e il tubo a chiavetta *a*. Il matraccio, nel quale si versava sin da principio una certa quantità di acqua distillata, si collocava nel vaso calorimetrico in modo che fosse completamente immerso in

una soluzione concentrata di solfato di soda e magnesia. La membrana anche in questo caso era costituita da una faldella di gomma elastica, soltanto era stata prima ricoperta al di sopra e al di sotto da uno straterello di biacca e minio stemperati nell'olio, in guisa però da non scemare la sua elasticità; essa veniva legata e fissata in modo analogo al precedente. Un termometro indicava esattamente la temperatura del bagno; in questo caso però tutta la parte superiore del vaso calorimetrico era ricoperta da lastre di vetro, in modo da non lasciar passaggio che al termometro e alla capsula. Con ciò si otteneva un doppio vantaggio: primo, condensandovi i vapori sulle lamine di vetro era impedita la differente concentrazione del liquido, e quindi le differenze che ne avrebbero potuto derivare nella temperatura di ebollizione; in secondo luogo, i vapori sfuggendo lateralmente alla capsuletta, facevano che questa assumesse la temperatura del vaso. E di questo si potè avere prova nell'insensibile condensazione di vapori sulle pareti della scatola sopra della quale era tesa la membrana elastica. Si cominciava dall'accendere le fiamme inferiori e poi le laterali; i vapori d'acqua, di mano in mano che si producevano, sfuggivano attraverso il forellino praticato nella parte centrale della membrana. Raggiunta l'ebollizione, si regolavano le fiamme in guisa che essa dovesse mantenersi uniforme, e si protraeva almeno per tre ore, per essere sicuri che i vapori d'acqua avessero espulso tutta l'aria del matraccio. Si giudicava opportuno dar principio alle determinazioni, allorquando, chiusa la chiavetta *a*, l'indice non accennava a nessuno o a piccolissimi spostamenti. Ciò raggiunto, pel tubo *a* si produceva una certa aspirazione, e poi si chiudeva tosto: indi abbandonando il tubo di aspirazione, si girava rapidamente la chiavetta, e così si producevano le altre due fasi dell'esperienza. Le temperature si mantennero sempre costanti e regolari: in alcune esperienze furono di 103° e in altre di 104° C. — I risultati si comprendono in due serie di 6 esperienze cadauna.

PRIMA SERIE

Numero progress.	Posizione iniziale dell' indice	Prima lettura	β	Seconda lettura	β'	$k = \frac{\beta}{\beta - \beta'}$
1	34,0	70,0	36,0	42,0	8	1,28
2	28,0	70,0	42,0	39,0	11	1,35
3	28,0	60,0	32,0	34,5	6,5	1,25
4	27,5	60,5	33,0	35,0	7,5	1,25
5	30,0	60,0	30,0	36,0	6,0	1,25
6	29,8	52,5	22,7	35,0	5,2	1,29

Media 1,2783

SECONDA SERIE

Numero progress.	Posizione iniziale dell' indice	Prima lettura	β	Seconda lettura	β'	$k = \frac{\beta}{\beta - \beta'}$
1	28,0	72,0	44,0	37,0	9,0	1,25
2	28,0	72,0	44,0	37,0	9,0	1,25
3	39,0	71,5	32,5	46,5	7,5	1,30
4	40,0	72,0	32,0	48,0	8,0	1,33
5	39,0	64,0	25,0	44,0	5,0	1,25
6	40,0	76,5	36,5	48,0	8,0	1,28

Media 1,2766

Prendendo la media dei due valori 1,2783 e 1,2766, si ha infine $k = 1,277$.

Questo valore coincide perfettamente con quello dato dal Masson dalla velocità di propagazione del suono nel vapor d'acqua, e coincide pure col valore calcolato dietro la costituzione chimica. Invece, calcolato coi dati di Regnault, sarebbe eguale a 1,309.

5.° *Determinazione di k per i vapori soprariscaldati di fosforo.*

In queste determinazioni ho incontrato, com'è facile prevedere, le maggiori e più gravi difficoltà, sia per la natura perico-

losa del fosforo, sia per l'alta temperatura alla quale si doveva arrivare. Tuttavia dopo molte e molte prove, mi pare di essere arrivato ad un risultato abbastanza soddisfacente, specialmente ove si consideri il metodo seguito, col quale certo non si può aspirare all'esattezza del metodo acustico. — Il grande matraccio nel quale si poneva fin da principio un pezzetto di fosforo solido si collocava come al solito nel grande vaso calorimetrico, che in questo caso era riempito di olio di lino. La membrana era costituita da due faldelle di gomma elastica ricoperte internamente ed esternamente da un sottile strato di minio e biacca stemperati: veniva poi applicata e trattenuta nel modo solito. Il turacciolo, che chiudeva il matraccio, veniva spinto da circa 3^{cm} al di sotto degli orli supremi del collo, e l'intervallo fra questi e la superficie superiore del turacciolo stesso veniva riempito di gesso e sabbia a guisa di cemento, in modo che ne veniva avvolta la stessa capsula manometrica, ad eccezione della membrana suprema. Solo in questo modo il turacciolo potè offrire una perfetta tenuta, tale che allorquando ad alta temperatura si aspirava pel tubo *a* e poi si chiudeva la chiavetta, l'indice non indicava la più piccola perdita, abbenchè in questo caso si avesse aumentato il pezzetto per ottenere un maggior contrasto ai movimenti della membrana. Il fosforo, come si disse, si poneva già nel grande matraccio prima di chiuderlo; indi, ad impedire che riscaldandosi a contatto dell'aria si accendesse, si produceva nel primo vaso dell'acido carbonico, che a traverso i vasi secondo e terzo e relativi tubi di congiungimento, immetteva nel matraccio, l'aria del quale veniva discacciata a poco a poco attraverso il forellino della membrana, che si era già praticato come nelle precedenti determinazioni. Dopo uno sviluppo abbastanza lungo e abbondante di anidride carbonica, si accendevano le fiamme tanto al di sotto quanto lateralmente, e si spingeva la temperatura fino alla ebollizione dell'olio di lino, che avveniva a 300° C. circa. È inutile dire che la chiavetta *b* era sempre chiusa. Il fosforo a circa 290° entrava in ebollizione, ed i vapori tanto prima quanto in maggior quantità a questo punto sfuggivano fiammeggiando attraverso il forellino della membrana. Dopo un certo tempo, vale a dire quanto si poteva ritenere che i vapori del fosforo avessero discacciato tutto l'acido carbonico, col solito dischetto metallico si chiudeva

il foro della membrana, e si adattava l'apparecchio manometrico, mentre nello stesso tempo si apriva la chiavetta *b*. Anche in queste esperienze il vaso calorimetrico era tutto ricoperto superiormente da lastre di vetro, le quali lasciavano passare solo il termometro e la capsula manometrica, in guisa che questa veniva completamente avvolta dai prodotti dell'olio bollente. In causa di ciò i vapori di fosforo contenuti nella capsula dovevano avere la stessa temperatura di quelli nel vaso: certo si è che la condensazione di essi era affatto insensibile, come era affatto insensibile nel breve tratto dal turacciolo alla chiavetta *a*: invece al di là di *a* la distillazione era più abbondante.

Anche qui si giudicava del momento opportuno per fare la determinazione, quando, chiusa *a*, la posizione dell'indice rimaneva invariata o quasi. — Ciò raggiunto, pel tubo che congiungeva il matraccio al terzo vaso, aperta *b* come per lo innanzi, col mezzo di una tromba si produceva una aspirazione dal terzo vaso; l'indice si spostava, e contemporaneamente si chiudeva il rubinetto *a*. Poi disgiungendo l'apparecchio aspirante, in modo che nel terzo vaso si avesse la pressione esterna, si girava rapidamente *a*, e con ciò si ottenevano le due ultime fasi dell'esperienza. Interessava naturalmente che all'apertura di *a* entrasse nel matraccio grande un gas alla pressione esterna bensì, ma talo da non determinare alcuna azione chimica sui vapori di fosforo. Perciò il tubo che portava l'acido carbonico dal vaso terzo al matraccio, si distaccava quasi dal fondo dello stesso vaso, il quale, anche abbastanza profondo, non poteva esser riempito che di questo gas.

Le fiamme erano regolate in guisa d'avere una temperatura costante; e ciò infatti succedeva anche per la circostanza che gli aumenti di temperatura in prossimità a 300° C. avvenivano con tale lentezza d'esser certi che nella breve durata di una esperienza non dovessero avvenire variazioni apprezzabili. — A dir vero, le determinazioni fatte furono parecchie con grave fatica e molta perdita di tempo; tuttavia soltanto le ultime, principalmente in causa della perfetta tenuta delle chiusure, diedero risultati rassicuranti, in modo da dedurre un valore medio, in relazione al metodo, sufficientemente esatto. Nella tabella che segue sono

riportati i dati e i risultati relativi alle ultime determinazioni nell'ordine col quale furono eseguite.

Ph. — T = 300° C.

Numero progress.	Posizione iniziale dell' indice	Prima lettura	β	Seconda lettura	β'	$k = \frac{\beta}{\beta - \beta'}$
1	56,0	82,5	17,5	67,5	2,5	1,17
2	66,5	85,5	19,0	68,9	2,4	1,15
3	64,0	84,0	20,0	66,8	2,8	1,16
4	67,0	86,0	19,0	69,9	2,9	1,18
5	65,4	76,4	11,0	67,4	2,0	1,22
6	65,0	79,0	14,0	66,8	1,8	1,15
7	63,8	81,0	17,2	66,4	2,6	1,18
8	64,0	79,5	15,5	60,5	2,5	1,19

Media 1,175

CONCLUSIONI.

1.^a Il valore di k per l'anidride carbonica 1,292 sta entro i limiti assegnati dal Pilling; non corrisponde però al valore dedotto dalle formole di Maxwell e del Boltzmann. Lo stesso dicasi del vapore soprariscaldato di acqua, 1,28. In ambedue questi corpi il valore di k è minore di quello che in generale spetta ai gas diatomici. Il rapporto $\frac{K}{H} = 0,42$ circa.

2.^a Il valore di k pel fosforo si sottrae alla formula del Maxwell, ed è contenuto nei limiti assegnati dal Pilling; in questo corpo il valore $\frac{K}{H}$ è eguale a 0,27.

3.^a Da questi dati, e dagli altri già raccolti, sembrerebbe che la diminuzione del valore di k coll'aumentare del numero degli atomi costituenti la molecola si verificasse costantemente soltanto per i corpi indecomposti.

Se ho potuto compiere questo studio sperimentale, per quanto modesto, lo debbo unicamente agli incoraggiamenti avuti dall' Au-

torità provinciale che, dietro mia domanda, si compiacque concedermi l'uso del gas, e al R. Ministero per un sussidio straordinario destinato all'acquisto di nuovi strumenti: mi è grato porgere ad entrambi i più sinceri ringraziamenti.



INTORNO AL RISCALDAMENTO DEGLI ELETTRODI PRODOTTO DALLA SCINTILLA DEL ROCCHETTO D'INDUZIONE; STUDIO SPERIMENTALE DEL PROF. ANDREA NACCARI.

1. Il riscaldamento di due elettrodi, quando scocca fra essi la scintilla, fu già studiato, ma non ancora compiutamente. Le osservazioni principali fatte finora su questo argomento possono riassumersi così:

1.° In generale i due elettrodi non si riscaldano egualmente. Se le scariche sono dovute ad una macchina di Holtz è per lo più il polo positivo che si riscalda di più, e ciò pure si osserva con l'arco voltaico. Col rocchetto d'induzione e anche con la macchina di Holtz, quando questa sia provveduta di grandi conduttori o di condensatori, avviene il fatto contrario.

2.° Il riscaldamento d'un termometro posto tra i due elettrodi dipende dalla forma e dalla natura di essi. Secondo il Poggendorff si ha il massimo riscaldamento con la macchina usando sfere per elettrodi anzichè punte, e si ha l'effetto opposto col rocchetto. Se la elettricità sia fornita da un rocchetto d'induzione, con elettrodi di bismuto, di zinco, di antimonio, di stagno o di piombo, si ha un effetto quasi doppio di quello che si ottiene con elettrodi di argento, di rame, di ferro, di platino o di grafite. Le differenze riscontrate dal Poggendorff stesso, quando fece uso della macchina di Holtz, furono invece assai piccole.

3.° La differenza di riscaldamento degli elettrodi, oltre che nell'aria, sussiste nell'ossigeno, nell'idrogeno, nell'ossido di carbonio e nell'anidride carbonica, anche quando questi gas sono rarefatti.