

Publicazione bimensile.

Roma 5 luglio 1908.

N. 1.

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XVII.º — Fascicolo I.º

2.º SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 5 luglio 1908.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

222256

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonché il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni: - a) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - b) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - c) Con un ringraziamento all'autore. - d) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.

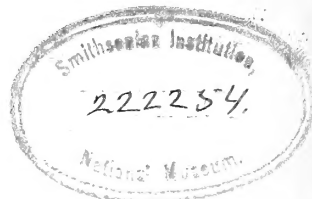


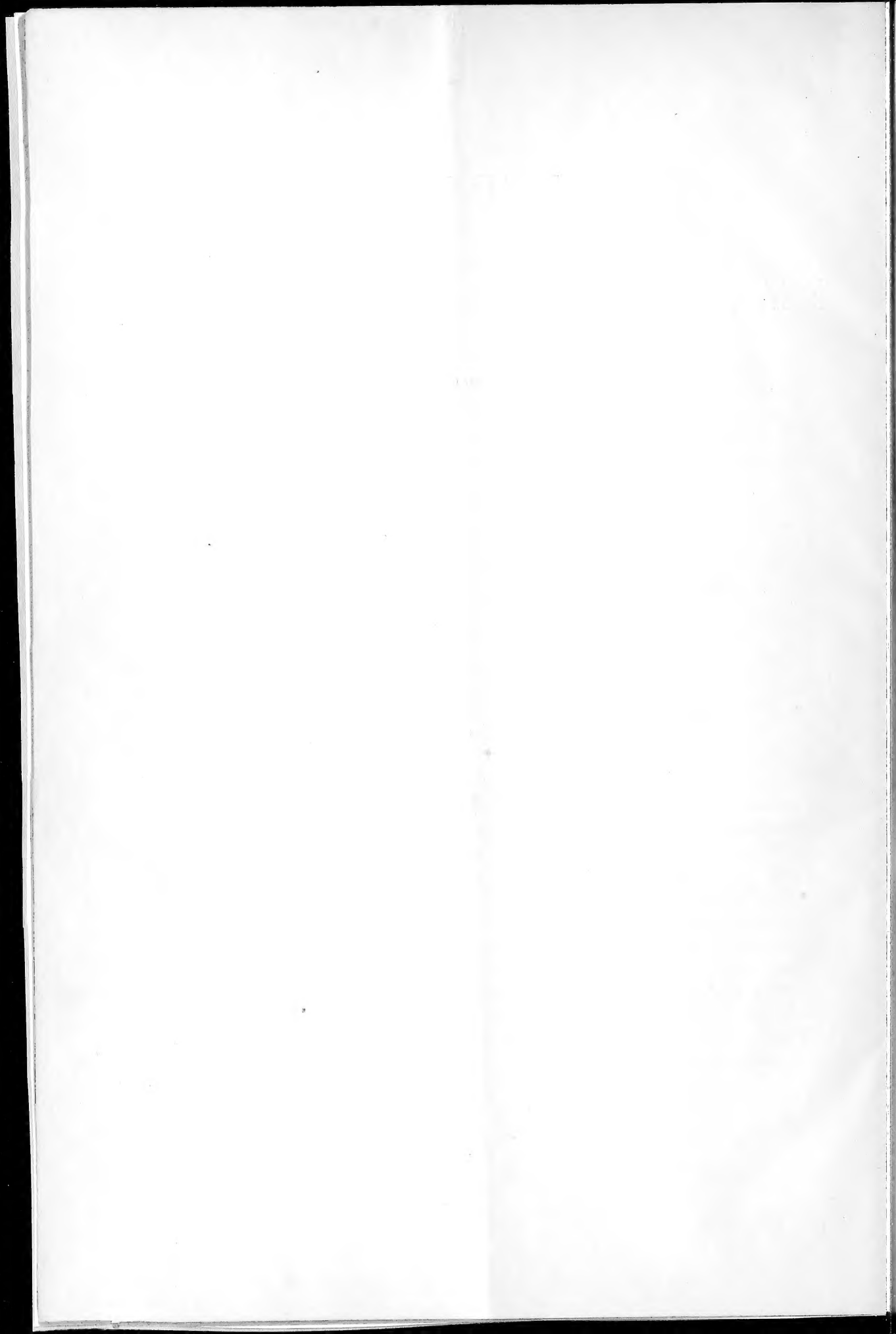
ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908





RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 5 luglio 1908.

Meccanica. — Sull'attrazione esercitata da una linea materiale in punti prossimi alla linea stessa. Nota del Corrispondente T. LEVI-CIVITA.

Nella teoria del potenziale e nelle sue varie applicazioni ha essenziale importanza il comportamento dell'attrazione newtoniana nell'interno o nell'immediata prossimità dell'agente. La questione, esaurientemente trattata per le distribuzioni a tre e a due dimensioni, attende ancora una risposta sistematica per il caso di una linea materiale. La maggior parte degli autori si limita ad osservare che nè la funzione potenziale V , nè le sue derivate si mantengono in generale finite, quando il punto potenziente si avvicina indefinitamente alla linea. Ora è ben chiaro che interessa sapere qualche cosa di più, e precisamente in qual modo tali funzioni diventano infinite, ciò che è messo in evidenza dalle così dette espressioni asintotiche.

Nell'idrodinamica, lo studio dei filetti vorticosi rettilinei o circolari aveva imposto da tempo la considerazione di speciali espressioni asintotiche. Spetta però al sig. Da Rios ⁽¹⁾ il merito di aver per primo istituita una ricerca generale di questo tipo. Egli ha trovato (prescindo dall'interpretazione idrodinamica, per rilevare soltanto il contenuto analitico) espressioni asintotiche, valide per una linea qualunque, le quali competono a certe tre differenze formate con derivate di potenziali newtoniani (componenti del rotore di un potenziale vettore).

⁽¹⁾ *Sul moto di un liquido indefinito con un filetto vorticoso di forma qualunque.* Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, tomo XXII, 1906, pp. 117-135.

Il metodo del Da Rios si potrebbe facilmente trasportare a casi analoghi; in particolare alle derivate di un potenziale di linea.

È tuttavia preferibile riprendere la ricerca *ab initio*, sostituendo all'indagine diretta delle tre componenti dell'attrazione quella di un unico elemento: il relativo potenziale V . Con opportuna trasformazione vien fatto di distinguere nella funzione sotto il segno una parte principale ed un termine complementare, il contributo del quale si mantiene finito assieme alle sue prime derivate, anche quando il punto potenziato si avvicina indefinitamente alla linea potenziante.

Eseguido la effettiva integrazione della parte principale, e riducendo, si ha una espressione asintotica $V^{(a)}$ del potenziale V , *atta alla derivazione*, tale cioè che non soltanto la differenza $V - V^{(a)}$, ma anche le derivate di $V - V^{(a)}$ si mantengono finite. Ciò val quanto dire che le derivate di $V^{(a)}$ forniscono senz'altro le cercate espressioni asintotiche delle componenti dell'attrazione (1).

Con questo procedimento si ha il vantaggio che tutto è sostanzialmente riassunto in una formula unica, l'eguaglianza asintotica $V = V^{(a)}$, da cui discendono come corollari immediati le particolarizzazioni e combinazioni, che interessano dal punto di vista idrodinamico od elettrodinamico.

Ho così ritrovato, a titolo di esempio, le espressioni asintotiche dovute al Da Rios. Seguirà prossimamente un'applicazione ai campi elettromagnetici puri.

1. *Preliminari.* — Sia L una linea materiale (aperta o chiusa); O un suo punto qualunque; λ un tratto *non nullo* di L , avente uno degli estremi in O ; λ^* un analogo tratto in verso opposto a partire da O , coll'ovvia avvertenza che λ^* viene a mancare, qualora O sia un estremo di L .

Diciamo \mathcal{A} ciò che resta di L , quando se ne tolgono i tratti λ e λ^* (il solo λ , se O è un estremo); dL un generico elemento della linea; μ la densità (lineare) spettante all'elemento; P il punto potenziato, esterno ad L , che faremo poi avvicinare indefinitamente al punto (arbitrariamente prescelto) O di L ; r la distanza fra P e il generico elemento potenziante.

Il potenziale newtoniano dell'attrazione, esercitata dalla linea L su P , può manifestamente scindersi in tre (due, nel caso particolare, in cui O coincide con un estremo di L) addendi, che corrispondono ai tratti λ , λ^* e \mathcal{A} (o, rispettivamente, λ e \mathcal{A}).

(1) Una espressione asintotica del potenziale V , valida per una linea materiale di forma qualunque, si trova nella *Théorie du potentiel newtonien* (Paris, Carré et Naud, 1899, pag. 128) del sig. Poincaré. Va notato tuttavia che tale espressione non è *atta alla derivazione*, essendo ricavata in base alla sola condizione che resti finita la differenza fra essa e V . Non si può quindi pretendere che rimangano finite anche le derivate. Il confronto colla nostra $V^{(a)}$ mostra anzi che ciò in generale non accade.

Ponendo

$$(1) \quad V_\lambda = \int_\lambda \frac{\mu dL}{r},$$

$$(2) \quad V_{\lambda^*} = \begin{cases} \int_{\lambda^*} \frac{\mu dL}{r} & (\text{se } O \text{ è un punto intermedio}), \\ 0 & (\text{se } O \text{ è un estremo}), \end{cases}$$

$$(3) \quad V_\Lambda = \int_\Lambda \frac{\mu dL}{r},$$

scriveremo in conformità

$$(4) \quad V = V_\lambda + V_{\lambda^*} + V_\Lambda.$$

Occupiamoci per ora del primo addendo.

2. *Specificazione delle ipotesi concernenti λ .* — Supponiamo che il tratto di linea λ sia regolare; più generalmente, che le coordinate dei suoi punti siano esprimibili come funzioni dell'arco, finite assieme alle loro derivate prime, seconde e terze.

Detta s la lunghezza dell'arco, compreso fra l'estremo O e un punto generico di λ , l la lunghezza totale di λ , sarà $dL = ds$ e la (1) potrà scriversi

$$(1') \quad V_\lambda = \int_0^l \frac{\mu(s)}{r} ds.$$

Supponiamo ancora che la densità $\mu(s)$ sia, in tutto l'intervallo $(0, l)$, funzione finita assieme alle sue derivate prima e seconda. Ciò permette di applicare ad essa lo sviluppo di Maclaurin, arrestato al secondo termine, e porge

$$(5) \quad \mu(s) = \mu_0 + \mu'_0 s + \mu_1 s^2$$

essendo μ_0 e μ'_0 i valori di μ e della sua derivata per $s=0$, e μ_1 una funzione di s , anch'essa finita e continua.

Assumiamo una terna di riferimento coll'origine in O e cogli assi orientati come segue: asse x diretto secondo la tangente, nel senso della linea λ ; asse y secondo la normale principale, nel senso della concavità (a piacere, ove fosse nulla la curvatura); asse z diretto in modo da rendere la terna trirettangola e, diciamo, sinistrorsa.

Indichiamo con ξ, η, ζ le coordinate di un punto generico di λ , e con c il valore della curvatura nel punto O .

Avremo, per $s=0$,

$$\begin{aligned} \xi &= 0, & \eta &= 0, & \zeta &= 0; \\ \frac{d\xi}{ds} &= 1, & \frac{d\eta}{ds} &= 0, & \frac{d\zeta}{ds} &= 0; \\ \frac{d^2\xi}{ds^2} &= 0, & \frac{d^2\eta}{ds^2} &= c, & \frac{d^2\zeta}{ds^2} &= 0, \end{aligned}$$

con che lo sviluppo abbreviato di Maclaurin, arrestato al terzo termine, porge, in tutto l'intervallo $(0, l)$,

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi = s + s^3 \xi_1, \\ \eta = c \frac{s^2}{2} + s^3 \eta_1, \\ \zeta = s^3 \zeta_1, \end{array} \right.$$

ξ_1, η_1, ζ_1 rappresentando funzioni di s , finite e continue.

Introduciamo infine: le coordinate x, y, z del punto potenziato P; la sua distanza ε da O; l'inclinazione ϑ di OP sulla direzione positiva x della tangente; l'angolo φ (contato nel verso $y \rightarrow z$), che la proiezione di OP sul piano normale (ad L in O) forma colla direzione positiva y della normale principale.

Sarà evidentemente:

$$(7) \quad x = \varepsilon \cos \vartheta, \quad y = \varepsilon \sin \vartheta \cos \varphi, \quad z = \varepsilon \sin \vartheta \sin \varphi;$$

dopo di che, avendo riguardo alle (6) e ponendo

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} s^2 \xi_1^2 + 2\xi_1 + s^2 \eta_1^2 + c s \eta_1 + s^2 \zeta_1^2 = \sigma, \\ -2(\xi_1 x + \eta_1 y + \zeta_1 z) = S, \\ \sigma s + S = T, \end{array} \right.$$

risulta

$$(9) \quad \begin{aligned} r^2 &= (\xi - x)^2 + (\eta - y)^2 + (\zeta - z)^2 = \\ &= s^2 - 2s\varepsilon \cos \vartheta + \varepsilon^2 + (-c y + T s) s^2. \end{aligned}$$

Il nostro scopo è di indagare il comportamento di V_λ quando P si avvicina indefinitamente ad O, quando cioè si fa convergere a zero la distanza ε , pur seguitando — questo si intende bene — a ritenere P esterno alla linea e quindi $\varepsilon > 0$ (senza di che l'integrale (1') sarebbe privo di significato).

Circa le modalità con cui P si avvicina ad O, non faremo ipotesi speciali, come sarebbe l'ammettere che ciò avvenga secondo un determinato cammino.

Ci basterà precisare una limitazione, che risiede nella natura delle cose, ed è la seguente: trattandosi di un punto P esterno alla linea, il suo avvicinamento ad O non può seguire in direzione tangenziale; noi ammetteremo che, al convergere di ε a zero, la direzione OP si mantenga, non soltanto distinta da x , ma addirittura esterna ad un cono rotondo, tracciato attorno ad x con apertura ϑ_0 non nulla. Con tale restrizione, sarà in ogni caso

$$\vartheta_0 < \vartheta < \pi - \vartheta_0$$

e per conseguenza

$$(10) \quad \frac{1}{\operatorname{sen} \vartheta} < \frac{1}{\operatorname{sen} \vartheta_0},$$

essendo $\frac{1}{\operatorname{sen} \vartheta_0}$ una costante finita.

3. *La distanza ridotta \mathcal{A} e i rapporti $\frac{s}{\mathcal{A}}, \frac{\varepsilon}{\mathcal{A}}$.* — Fissiamo i primi tre termini dell'espressione (9) di r^2 , e poniamo

$$(11) \quad \mathcal{A}^2 = s^2 - 2s\varepsilon \cos \vartheta + \varepsilon^2 = (s - x)^2 + y^2 + z^2.$$

\mathcal{A} può così riguardarsi come ciò che diventa la distanza r , quando vi si pone $c = \xi_1 = \eta_1 = \zeta_1 = 0$, quando cioè, badando alle (6), si passa dalla curva λ alla sua tangente in O (asse delle ascisse). È ben naturale di chiamare \mathcal{A} *distanza ridotta* (rispetto ad r), in quanto la si ottiene sostituendo ad un punto s della curva λ quel punto della sua tangente (in O), che è situato alla stessa distanza s (da O).

Ciò premesso, ricordiamo la nota identità

$$s^2 - 2s\varepsilon \cos \vartheta + \varepsilon^2 = (s - \varepsilon e^{i\vartheta})(s - \varepsilon e^{-i\vartheta})$$

e osserviamo che i due fattori $s - \varepsilon e^{i\vartheta}$, $s - \varepsilon e^{-i\vartheta}$ sono complessi coniugati, ed hanno quindi moduli eguali. D'altra parte il loro prodotto, che è poi il quadrato di questo modulo, vale \mathcal{A}^2 , a norma della (11). Ciascuno di essi ha dunque \mathcal{A} per modulo. Siccome gli argomenti sono eguali e di segno opposto, potremo porre

$$\begin{aligned} s - \varepsilon e^{i\vartheta} &= \mathcal{A} e^{i\tau} \\ s - \varepsilon e^{-i\vartheta} &= \mathcal{A} e^{-i\tau} \end{aligned}$$

con τ reale (al pari di s , ε , ϑ , ecc.).

Queste due equazioni, lineari in s ed ε , sono certo indipendenti, dacchè ϑ non può essere zero, nè π . La loro risoluzione porge

$$(12) \quad \begin{cases} s = -\mathcal{A} \frac{\operatorname{sen}(\tau - \vartheta)}{\operatorname{sen} \vartheta}, \\ \varepsilon = -\mathcal{A} \frac{\operatorname{sen} \tau}{\operatorname{sen} \vartheta}, \end{cases}$$

le quali, avuto riguardo alla disuguaglianza (10), mostrano che i rapporti $\frac{s}{\mathcal{A}}, \frac{\varepsilon}{\mathcal{A}}$ si mantengono essenzialmente finiti, comunque varino (anche tendendo a zero) s ed ε . I valori assoluti di questi rapporti ammettono entrambi come limite superiore la costante $\frac{1}{\operatorname{sen} \vartheta_0}$.

4. *Nozione di ordine.* — Sia N un polinomio omogeneo in x, y, z, s , a coefficienti costanti, od anche funzioni essi stessi dei quattro argomenti, da ritenersi finite per tutti i valori di s appartenenti all'arco λ e per un certo campo (x, y, z) , cui supponiamo appartenga l'origine O .

Sia h il grado di N , k un altro intero qualsiasi, e si consideri una frazione del tipo

$$\frac{N}{A^k}.$$

La differenza $h - k = n$ sarà detta *ordine* della funzione.

Ove si osservi che i rapporti

$$\frac{x}{A} = \frac{\varepsilon}{A} \cos \vartheta, \quad \frac{y}{A} = \frac{\varepsilon}{A} \sin \vartheta \cos \varphi, \quad \frac{z}{A} = \frac{\varepsilon}{A} \sin \vartheta \sin \varphi, \quad \frac{s}{A}$$

rimangono finiti [in virtù delle (12) e (10)] anche per $\varepsilon = s = 0$, si riconosce ovviamente che ogni funzione d'ordine ≥ 0 si conserva finita anche per $x = y = z = s = 0$. Per un qualsiasi altro sistema di valori del campo considerato la cosa è di per sé evidente, data la natura di N e di A , e il fatto che A si annulla soltanto per $\varepsilon = s = 0$.

È importante notare che la derivata (rapporto ad x, y, z) di una generica frazione d'ordine n può essere posta sotto la forma di una frazione d'ordine $n - 1$, purchè, beninteso, si supponga che i coefficienti del polinomio N sieno dotati di derivate finite rapporto ad x, y, z .

Immaginiamo infatti di derivare $\frac{N}{A^k}$ rapporto ad x per es.

Quando si deriva il numeratore N , c'è da tener conto che x vi compare come argomento del polinomio, nonchè (eventualmente) pel tramite dei coefficienti.

Risulteranno perciò due termini, di cui il primo è un polinomio omogeneo di grado $h - 1$, mentre l'altro rimane un polinomio omogeneo di grado h , l'uno e l'altro a coefficienti in generale variabili (funzioni finite di x, y, z, s). Ora si può, in molti modi, riguardare anche il secondo polinomio come omogeneo di grado $h - 1$, anzichè h , bastando all'uopo staccare uno degli h fattori x, y, z, s di ciascun termine e attribuirlo al relativo coefficiente.

La derivazione del numeratore dà in definitiva

$$\frac{N_1}{A^k},$$

dove N_1 è un polinomio (come già N , a coefficienti in generale variabili) di grado $h - 1$.

La derivazione del denominatore A^k porge, a norma della (11),

$$-\frac{kN}{A^{k+1}} \frac{x-s}{A}.$$

Si ha così complessivamente

$$\frac{N_1 A^2 - kN(x-s)}{A^{k+2}}.$$

Dacchè A^2 è un polinomio omogeneo di secondo grado in x, y, z, s , al numeratore compete il grado $k+1$. La frazione è quindi d'ordine

$$h+1 - (k+2) = n-1. \quad \text{c. d. d.}$$

Combinando le due proprietà di derivazione e di comportamento, si ha ancora:

Una funzione d'ordine ≥ 1 si mantiene finita, assieme alle sue derivate (rapporto ad x, y, z), anche per $\varepsilon = s = 0$.

5. *Discriminazione dei termini d'ordine minimo contenuti in $\frac{1}{r}$ e in $\frac{\mu}{r}$.* — In base alle ipotesi del n. 2, c è una costante (curvatura di λ in O) e T una funzione di x, y, z, s , che possiede un limite superiore finito, ogni qualvolta la distanza di P da O non supera un limite prefissato, del resto qualunque, ε_0 .

Supponendo ε_0 abbastanza piccolo e limitando, se occorre, la lunghezza l di λ , potremo ritenere

$$|-cy + Ts| < \text{sen}^2 \vartheta_0,$$

per ogni $\varepsilon \leq \varepsilon_0$ e per ogni $s \leq l$.

Ove si ponga

$$(13) \quad q = \frac{(-cy + Ts)s^2}{A^2}$$

e si ricordi che il modulo di $\frac{s}{A}$ non supera $\frac{1}{\text{sen} \vartheta_0}$, si avrà pure la disuguaglianza

$$|q| < 1.$$

Essa permette di scrivere

$$(14) \quad (1+q)^{-\frac{1}{2}} = 1 - \frac{1}{2}q + q^2 f(q),$$

designando f una funzione di q , olomorfa per $|q| < 1$.

Veniamo ormai al punto principale della discussione, che è lo studio di $\frac{1}{r}$.

Le (9), (11) e (13) danno anzitutto

$$r^2 = A^2 + (-cy + Ts) s^2 = A^2(1 + q).$$

Di qua, elevando entrambi i membri alla potenza $-\frac{1}{2}$ e badando alla (14), si ricava

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{A} \left\{ 1 - \frac{1}{2} q + q^2 f(q) \right\}.$$

Esplicitando $-\frac{1}{2} q$ a norma della (13) e ponendo

$$(15) \quad G = -\frac{1}{2} \frac{Ts^3}{A^3} + \frac{q^2 f(q)}{A},$$

risulta

$$(16) \quad \frac{1}{r} = \frac{1}{A} + \frac{1}{2} cy \frac{s^2}{A^3} + G.$$

Per riconoscere il comportamento di G , conviene richiamarsi al numero precedente, e osservare quanto segue:

1°. q è, a norma della (13), una frazione di prim'ordine: pure di prim'ordine è in conseguenza $\frac{q^2 f(q)}{A}$;

2°. per le (8), σ è funzione finita di s , S funzione lineare omogenea di x, y, z (con coefficienti che sono funzioni finite di s). Risultano quindi di prim'ordine $T = \sigma s + S$, nonchè $-\frac{1}{2} \frac{Ts^3}{A^3}$.

Dopo ciò, il termine complementare G si presenta come somma di due frazioni di primo ordine. La derivabilità dei coefficienti rapporto ad x, y, z essendo evidentemente assicurata, si può asserire, per l'osservazione finale del numero precedente, che G si conserva finito, assieme alle sue derivate rapporto ad x, y, z , anche per $s = \varepsilon = 0$.

La stessa proprietà compete naturalmente a μG , essendo μ la funzione di s (finita assieme alle sue due prime derivate), che rappresenta la densità.

Ove si ponga mente alla espressione (5) di $\mu(s)$, e si considerino i prodotti

$$\frac{s^2 \mu_1}{A}, \quad \frac{\frac{1}{2} cy s^3 (\mu'_0 + \mu_1 s)}{A^3},$$

si vede subito che sono entrambi di primo ordine.

Ne viene, in base alle (15) e (16),

$$(17) \quad \frac{\mu}{r} = \alpha + A,$$

dove

$$(18) \quad \alpha = \frac{\mu_0}{A} + \frac{1}{2} c\mu_0 y \frac{s^2}{A^3} + \mu'_0 \frac{s}{A}$$

e

$$(19) \quad A = \mu G + \frac{s^2 \mu_1}{A} + \frac{\frac{1}{2} c y s^3 (\mu'_0 + \mu_1 s)}{A^3},$$

la funzione A mantenendosi finita assieme alle sue derivate (rapporto ad x, y, z), anche per $\varepsilon = s = 0$.

6. *Espressione asintotica di V_λ .* — L' $\int_0^l \alpha ds$ si valuta coi procedimenti elementari del calcolo.

Anzi tutto, tenendo conto della definizione (11) di A^2 ,

$$A^2 = s^2 - 2sx + \varepsilon^2 \quad (x = \varepsilon \cos \vartheta),$$

potremo scrivere l'espressione (18) di α sotto la forma

$$\begin{aligned} \alpha = & \frac{\mu_0}{A} + \frac{1}{2} c\mu_0 y \frac{A^2 + 2x(s-x) + \varepsilon^2(\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta)}{A^3} \\ & + \mu'_0 \frac{s-x}{A} + \mu'_0 \frac{x}{A} = \} \mu_0(1 + \frac{1}{2} cy) + \mu'_0 x \{ \frac{1}{A} + c\mu_0 xy \frac{s-x}{A^3} \\ & + \frac{1}{2} c\mu_0 y(\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta) \frac{\varepsilon^2}{A^3} + \mu'_0 \frac{s-x}{A}. \end{aligned}$$

Siccome poi

$$\begin{aligned} \frac{1}{A} &= \frac{d}{ds} \log(A + s - x), \\ \frac{s-x}{A^3} &= -\frac{d}{ds} \frac{1}{A}, \\ \frac{\varepsilon^2}{A^3} &= \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{d}{ds} \frac{s-x}{A}, \\ \frac{s-x}{A} &= \frac{d}{ds} A, \end{aligned}$$

così, integrando e limitando fra 0 e l , ove si chiami J_l il complesso dei termini, che si riferiscono al limite superiore l , e si avverta che, per $s=0$, $A = \varepsilon$, risulta subito

$$\begin{aligned} \int_0^l \alpha ds = & - \} \mu_0(1 + \frac{1}{2} cy) + \mu'_0 x \{ \log(\varepsilon - x) + c\mu_0 \frac{xy}{\varepsilon} \\ & + \frac{1}{2} c\mu_0 y \frac{\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta} \frac{x}{\varepsilon} - \mu'_0 \varepsilon + J_l. \end{aligned}$$

Si riconosce senza alcuna difficoltà, in base alle (7) e alla disuguaglianza fondamentale (10), che

$$\begin{aligned} & - \frac{1}{2} c \mu_0 y + \mu'_0 x \left\{ \log \left(1 - \frac{x}{\varepsilon} \right) \right. \\ & c \mu_0 \frac{xy}{\varepsilon} , \\ & \frac{1}{2} c \mu_0 y \frac{\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta} \frac{x}{\varepsilon} = \frac{1}{2} c \mu_0 y \frac{x^2 - y^2 - z^2}{y^2 + z^2} \frac{x}{\varepsilon} , \\ & \left. - \mu'_0 \varepsilon , \right. \end{aligned}$$

nonchè J_i si mantengono finiti, assieme alle loro derivate (rapporto ad x, y, z) anche per $x = y = z = 0$. Potremo quindi scrivere, chiamando B l'insieme di questi termini,

$$\int_0^l \alpha ds = -\mu_0 \log(\varepsilon - x) - \frac{1}{2} c \mu_0 y + \mu'_0 x \left\{ \log \varepsilon + B \right. .$$

Dato il comportamento di A , siamo fatti certi che anche $\int_0^l A ds$ è funzione di x, y, z , che si mantiene finita, assieme alle sue derivate prime, nell'intorno dell'origine.

Se quindi si pone

$$(20) \quad V_\lambda^{(a)} = -\mu_0 \log(\varepsilon - x) - \frac{1}{2} c \mu_0 y + \mu'_0 x \left\{ \log \varepsilon ,$$

$$(21) \quad F_\lambda = B + \int_0^l A ds ,$$

si avrà dalle (1') e (17)

$$(22) \quad V_\lambda = V_\lambda^{(a)} + F_\lambda$$

con F_λ finita assieme alle sue prime derivate.

Il primo addendo $V_\lambda^{(a)}$ costituisce pertanto una espressione asintotica di V_λ atta alla derivazione.

7. *Espressione asintotica del potenziale V .* — Riportiamoci al n. 1 e ricordiamo che, essendo L la linea potenziante ed O un suo punto qualunque, abbiamo immaginato di scindere L nei tratti λ, λ^* e \mathcal{A} , mancando λ^* quando O è un estremo di L .

Ammetteremo, come è ben naturale, che la configurazione geometrica di L e la distribuzione delle masse posseggano i soliti requisiti, siano cioè rappresentabili mediante funzioni finite e *generalmente* derivabili quanto occorre. L'avverbio *generalmente* sta a significare che si esclude al più un

numero finito di punti *angolosi*, nei quali può subire brusche variazioni qualcuno di questi elementi: direzione della tangente, curvatura, densità.

Ciò posto, tanto se O è un punto ordinario, quanto se è un punto angoloso (purchè soltanto non sia un estremo di L), si potranno certamente staccare da una parte e dall'altra di esso due archi λ e λ^* , dotati entrambi delle proprietà specificate al n. 2, e abbastanza brevi, perchè sia valida la disuguaglianza, di cui è parola in principio del n. 5.

Ne viene che i due addendi V_λ e V_{λ^*} della formula (4) posseggono ciascuno una espressione asintotica, a norma della (20).

Il terzo addendo V_λ rimane regolare nell'intorno di O , perchè proviene da elementi situati a distanza finita da O . L'espressione asintotica $V^{(a)}$ di V si riduce dunque a $V_\lambda^{(a)} + V_{\lambda^*}^{(a)}$.

Qualora O sia un estremo, viene a mancare il tratto λ^* e rimane $V^{(a)} = V_\lambda^{(a)}$.

EsPLICITIAMO $V^{(a)}$, distinguendo all'uso tre casi:

a) O è un punto ordinario di L .

Il triedro principale $Oxyz$, relativo all'arco λ , differisce dall'analogo triedro relativo all'arco λ^* soltanto per il fatto che sono diretti per verso opposto i due assi delle x , e anche quelli delle z , se i due triedri si ritengono congruenti (entrambi sinistrorsi per es.).

Affinchè le coordinate x, y, z di P , le quali appariscono nelle due espressioni di $V_\lambda^{(a)}$ e di $V_{\lambda^*}^{(a)}$, siano riportate al medesimo sistema coordinato, basterà, in una delle due, in quella di $V_{\lambda^*}^{(a)}$ per es., scambiare x e z in $-x$ e $-z$.

D'altra parte, trattandosi di un punto ordinario, le due costanti c e μ_0 sono le stesse tanto per $V_\lambda^{(a)}$ quanto per $V_{\lambda^*}^{(a)}$, mentre (essendo opposte le direzioni dei due archi λ e λ^*) il μ'_0 , relativo a $V_{\lambda^*}^{(a)}$, presenta un cambiamento di segno rispetto all'elemento analogo, relativo a $V_\lambda^{(a)}$. Ne risulta

$$(23) \quad -\mu_0 \log(\varepsilon^2 - x^2) - 2 \frac{1}{2} c \mu_0 \eta + \mu'_0 x \log \varepsilon,$$

dove — riassumo, per comodo di consultazione, il significato delle lettere — le coordinate x, y, z si riferiscono al triedro principale della linea L nel punto O , coll'asse x diretto secondo la tangente (in un senso arbitrario) e l'asse y secondo la normale principale (verso la concavità di L); c è la curvatura nel punto O ; μ_0 il valore della densità in questo punto; μ'_0 il valore della derivata di μ (rapporto all'arco, nel senso assunto come positivo sulla tangente); infine $\varepsilon = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ è la distanza del punto potenziato P da O .

b) O è un estremo di L .

Manca l'addendo $V_{\lambda^*}^{(a)}$ e si ha per $V^{(a)}$ l'espressione (20).

c) O è un punto angoloso.

In questo caso sono in generale diverse le orientazioni dei due triedri principali relativi a λ e a λ^* , nonchè i valori di c , μ_0 e μ'_0 .

L'espressione asintotica si ha ancora esplicitando

$$V_{\lambda}^{(\alpha)} + V_{\lambda^*}^{(\alpha)},$$

come nel caso a); ma la trasformazione di coordinate, necessaria per far apparire nei due addendi uno stesso sistema di riferimento, non dà luogo, in generale, a riduzioni significanti.

8. *Espressione asintotica della velocità indotta da un vortice lineare.* — Ferme restando le notazioni finora adoperate, sia ω una funzione di s (finita assieme alle sue due prime derivate), e si ponga

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} P = \frac{1}{2\pi} \int_L \omega \frac{d\xi}{ds} \frac{ds}{r}, \\ Q = \frac{1}{2\pi} \int_L \omega \frac{d\eta}{ds} \frac{ds}{r}, \\ R = \frac{1}{2\pi} \int_L \omega \frac{d\xi}{ds} \frac{ds}{r}. \end{array} \right.$$

L'espressione asintotica di P in un punto ordinario O si ottiene senza altro dalla (23), sostituendo, al posto di μ , $\omega \frac{d\xi}{ds}$, e, per conseguenza,

$$\frac{d}{ds} \left(\omega \frac{d\xi}{ds} \right) = \omega \frac{d^2\xi}{ds^2} + \frac{d\omega}{ds} \frac{d\xi}{ds},$$

al posto di μ' .

Analogamente per Q ed R . Nel punto O si ha, in virtù delle (6),

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{ds} = 1, \quad \frac{d\eta}{ds} = 0, \quad \frac{d\xi}{ds} = 0; \\ \frac{d^2\xi}{ds^2} = 0, \quad \frac{d^2\eta}{ds^2} = c, \quad \frac{d^2\xi}{ds^2} = 0. \end{aligned}$$

Se quindi si rappresentano con ω_0 e ω'_0 i valori di ω e di $\frac{d\omega}{ds}$ in O , risulta subito che bisogna porre nella (23):

$$\begin{aligned} \text{per } P, \quad \mu_0 &= \frac{\omega_0}{2\pi} \quad \text{e} \quad \mu'_0 = \frac{\omega'_0}{2\pi}, \\ \text{per } Q, \quad \mu_0 &= 0 \quad \text{e} \quad \mu'_0 = \frac{c\omega_0}{2\pi}, \\ \text{per } R, \quad \mu_0 &= \mu'_0 = 0. \end{aligned}$$

Ne conseguono le espressioni asintotiche

$$(25) \quad \begin{cases} P^{(a)} = -\frac{\omega_0}{2\pi} \log(\varepsilon^2 - x^2) - \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{1}{2} c \omega_0 y + \omega'_0 x \right\} \log \varepsilon, \\ Q^{(a)} = -\frac{1}{\pi} c \omega_0 x \log \varepsilon, \\ R^{(a)} = 0. \end{cases}$$

Il rotore del vettore (P, Q, R) ha per componenti

$$(26) \quad \begin{cases} u = \frac{dR}{dy} - \frac{dQ}{dz}, \\ v = \frac{dP}{dz} - \frac{dR}{dx}, \\ w = \frac{dQ}{dx} - \frac{dP}{dy}. \end{cases}$$

Le loro espressioni asintotiche $u^{(a)}$, $v^{(a)}$, $w^{(a)}$ si hanno senz'altro, limitando nei secondi membri P, Q, R alle parti asintotiche (25).

A prescindere da termini che rimangono finiti anche per $\varepsilon = 0$, risulta

$$(27) \quad u^{(a)} = 0, \quad v^{(a)} = -\frac{\omega_0}{\pi} \frac{z}{\varepsilon^2 - x^2}, \quad w^{(a)} = -\frac{\omega_0}{2\pi} c \log \varepsilon + \frac{\omega_0}{\pi} \frac{y}{\varepsilon^2 - x^2}.$$

Le (26) definiscono in particolare ⁽¹⁾ le componenti u , v , w della velocità provocata, in seno ad un liquido indefinito, da una linea vorticoso L, o meglio da un filetto vorticoso di sezione infinitesima avente L per direttrice e 2ω per momento: in questo caso ω (semicircolazione) è a ritenersi una pura costante, e coincide quindi con ω_0 .

Comunque, le espressioni asintotiche di tale velocità sono date dalle (27), come, per altra via, aveva già dimostrato il dott. Da Rios.

⁽¹⁾ Cfr. per es. Appell, *Traité de mécanique rationnelle* (Paris, Gauthier-Villars, 1903), t. III, pag. 415.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sui liquidi animali.* - II. *Il contenuto in azoto proteico del siero del sangue dei diversi animali* (1). Nota del Corrisp. F. BOTTAZZI.

INTRODUZIONE.

Le determinazioni del contenuto in sostanze proteiche dei liquidi, dei quali nella Nota precedente furono esposti i risultati riguardanti il « tempo di deflusso », hanno una duplice importanza. In primo luogo, possono gettare qualche luce su questi risultati stessi, nel senso che possono eventualmente mostrarci qualche relazione fra il « tempo di deflusso » e il contenuto in colloidi di quei liquidi. In secondo luogo, servono a istruirci sul progressivo arricchirsi dei liquidi animali in sostanze proteiche.

Per quanto riguarda il metodo di separazione dei proteici del siero del sangue o del liquido cavitario, molto ho esitato prima di scegliere quello che mi è parso più conveniente.

Io avevo bisogno di adottare un precipitante universale d'ogni specie di sostanze proteiche, data la grande varietà di quelle che io avrei trovate in liquidi tanto differenti quanto sono per es. il liquido cavitario di una Oloturia o di un'Aplisia, il siero del sangue dei Selacii e quello dei Mammiferi. D'altro canto, era necessario che questo precipitante lasciasse sciolte sostanze azotate, quali l'urea che si trova in grande quantità nel siero dei Selacii, i sali dell'acido urico del siero degli Uccelli, ecc.

Un precipitante dei corpi proteici, che soddisfa a tutte queste esigenze, è appunto il tannino.

Ho usato una soluzione di tannino puro della Casa Merck, satura alla temperatura di 15° C, filtrata, limpidissima, conservata in boccia ermeticamente chiusa al riparo dall'attecchimento delle muffe mediante cloroformio aggiunto sempre in eccesso alla soluzione.

Io precipitavo le sostanze proteiche, aggiungendo dai 5 ai 15 cm³ della soluzione di tannino, a seconda che il liquido era meno o più ricco di proteici, a un volume del liquido che variò dai 30 ai 5, raramente ai 3 cm³, secondo la minore o maggiore ricchezza del liquido in sostanze proteiche. Nei casi, in cui non potevo fare subito la determinazione dell'azoto del precipitato (non mai prima di 24 ore dal momento della precipitazione),

(1) Il materiale fu raccolto nella Stazione Zoologica di Napoli. Le determinazioni quantitative di azoto furono eseguite nel Laboratorio di Fisiologia sperimentale della Regia Università.

aggiungevo 1 o 2 cm³ di cloroformio al miscuglio, conservato in recipienti chiusi con tappo smerigliato, per evitare l'attecchimento dei microrganismi.

In pochi casi volli provare l'influenza che, sulla precipitazione col tannino, esercita l'acidificazione più o meno forte del miscuglio, fatta con acido cloridrico.

Un giorno o più giorni dopo la precipitazione, filtravo il liquido, saggiavo con soluzione di tannino il filtrato per assicurarmi che la precipitazione era stata completa, indi lavavo con la stessa soluzione di tannino il precipitato sul filtro, e del filtro (piccolo, del diametro di 8 cm., privo di azoto) insieme con tutto il precipitato determinavo il contenuto in azoto col metodo di Kjeldahl.

Essendo noto il volume di liquido originale usato, e avendo determinato l'azoto di tutto il precipitato proteico ottenuto, con un semplice calcolo avevo il contenuto in azoto proteico di 100 cm³ del siero di sangue o del liquido cavitario.

Naturalmente, furono fatte (tre volte, a vario intervallo) determinazioni di azoto in campioni dei filtri che si usavano, in campioni della soluzione di tannino (preparata sempre in grande quantità, da servire per molte precipitazioni), e nei liquidi di Kjeldahl. I filtri furono trovati privi di azoto. Delle piccole quantità di azoto trovate nelle determinazioni di controllo fu fatta una media, e ne fu tenuto conto nei singoli esperimenti.

ESPERIMENTI.

Ho fatto, in primo luogo, alcune determinazioni del contenuto in azoto di vari campioni di acqua di mare, presi dai tubi per i quali essa circola nelle stanze del Laboratorio di Fisiologia della Stazione zoologica.

Ho trovato che, in media, il contenuto in azoto dell'acqua di mare da me esaminata è eguale a circa g 0,0007 %.

Seguono le ricerche fatte sui liquidi degli animali marini e terrestri.

31 gennaio 1908. -- Siero di sangue di *Sipunculus nudus* centrifugato e filtrato, privo di *Urnae*.

| | | |
|----------------------------|-----|-----------|
| Liquido cm ³ 18 | N | mg 1,68 |
| | N % | g 0,00933 |

21 febbraio 1908. — Siero di sangue di *Sipunculus nudus*.

| | | |
|----------------------------|-----|----------|
| Liquido cm ³ 30 | N | mg 3,64 |
| | N % | g 0,0111 |

3 gennaio 1908. — Liquido cavitario di *Holothuria tubulosa*.

| | | |
|---------------------------------|-----|-----------|
| Filtrato cm ³ 40 (1) | N | mg 1,54 |
| | N % | g 0,00385 |

(1) Si aggiungono 10 cm³ di soluzione di tannino: scarsissimo precipitato.

| | | |
|--|-----|-----------|
| 31 gennaio 1908. — Liquido cavitario di <i>Holothuriae Poli.</i> | | |
| Filtrato cm ³ 8 (1) | N | mg 0,56 |
| | N % | g 0,907 |
| 21 febbraio 1908. — Liquido cavitario di <i>Holothuriae Poli.</i> | | |
| Filtrato cm ³ 30 (1) | N | mg 1,24 |
| | N % | g 0,0042 |
| 17 gennaio 1908. — Liquido cavitario di <i>Sphaerechinus granularis.</i> | | |
| Filtrato cm ³ 20 (1) | N | mg 0,70 |
| | N % | g 0,0035 |
| Lo stesso liqui- do non filtrato cm ³ 40 (2) | N | mg 1,96 |
| | N % | g 0,0049 |
| 28 dicembre 1907. — Liquido cavitario di <i>Astropecten aurantiacus.</i> | | |
| Filtrato cm ³ 20 | N | mg 0,98 |
| | N % | g 0,0045 |
| 28 dicembre 1907. — Liquido cavitario di <i>Astropecten aurantiacus.</i> | | |
| Filtrato cm ³ 30 | N | mg 1,26 |
| | N % | g 0,0042 |
| 4 gennaio 1908. — Liquido di <i>Asterias glacialis</i> (misto). | | |
| Filtrato cm ³ 17 | N | mg 1,68 |
| | N % | g 0,00988 |
| 3 gennaio 1908. — Liquido cavitario di <i>Aplysia limacina.</i> | | |
| Filtrato cm ³ 25 | N | mg 1,68 |
| | N % | g 0,00672 |
| 31 gennaio 1908. — Liquido cavitario di <i>Aplysia depilans.</i> | | |
| Filtrato cm ³ 20 (3) | N | mg 6,16 |
| | N % | g 0,038 |
| 31 dicembre 1907. — Siero di sangue di <i>Eledone moschata.</i> | | |
| Liquido cm ³ 4 (4) | N | mg 64,26 |
| | N % | g 1,6065 |
| 5 gennaio 1908. — Siero di sangue di <i>Octopus vulgaris.</i> | | |
| Filtrato cm ³ 10 (5) | N | mg 171,34 |
| | N % | g 1,7134 |
| 21 gennaio 1908. — Siero di sangue di <i>Maja squinado.</i> | | |
| Filtrato cm ³ 10 (6) | N | mg 64,26 |
| | N % | g 0,6426 |

(1) Si aggiungono 10 cm³ di soluzione di tannino: scarsissimo precipitato.

(2) Si aggiungono 10 cm³ di soluzione di tannino: precipitato più abbondante.

(3) Si aggiungono 10 cm³ di soluzione di tannino e un po' di cloroformio: si forma un precipitato mediocre, che però non si deposita e non floccifica.

(4) Siccome il liquido è molto denso, si aggiungono prima 10 cm³ di H₂O e poi 10 cm³ di soluzione di tannino: abbondantissimo precipitato.

(5) Per la stessa ragione, qui si aggiungono 20 cm³ di H₂O prima di aggiungere il tannino: abbondantissimo precipitato.

(6) Si aggiunge anche acqua.

17 gennaio 1908. — Siero di sangue di *Maja verrucosa*.

| | | | |
|--------------------------------|-----|----|--------|
| Filtrato cm ³ 6 (1) | N | mg | 43,12 |
| | N % | g | 0,7186 |

21 gennaio 1908. — Siero di sangue di *Maja squinado*.

| | | | |
|---------------------------------|-----|----|--------|
| Filtrato cm ³ 10 (1) | N | mg | 64,54 |
| | N % | g | 0,6454 |

27 febbraio 1908. — Siero di sangue di *Maja squinado*.

| | | | |
|--------------------------------|-----|----|--------|
| Filtrato cm ³ 5 (2) | N | mg | 32,34 |
| | N % | g | 0,6468 |

Altro campione dello stesso siero (trattato nello stesso modo).

| | | | |
|----------------------------|-----|----|--------|
| Filtrato cm ³ 5 | N | mg | 32,62 |
| | N % | g | 0,6254 |

10 marzo 1908. — Siero di sangue di *Homarus vulgaris* (dopo la prima coagulazione).

| | | | |
|--------------------------------|-----|----|--------|
| Filtrato cm ³ 5 (3) | N | mg | 27,02 |
| | N % | g | 0,5404 |

Altro campione dello stesso siero (dopo la seconda coagulazione).

| | | | |
|-------------------------------|-----|----|--------|
| Liquido cm ³ 5 (3) | N | mg | 25,76 |
| | N % | g | 0,5150 |

21 gennaio 1908. — Siero di sangue di *Scyllium stellare*.

| | | | |
|---------------------------------|-----|----|--------|
| Filtrato cm ³ 10 (4) | N | mg | 67,72 |
| | N % | g | 0,6762 |

27 febbraio 1908. — Siero di sangue di *Scyllium stellare*.

| | | | |
|--------------------------------|-----|----|--------|
| Filtrato cm ³ 5 (5) | N | mg | 21,28 |
| | N % | g | 0,4256 |

27 febbraio 1908. — Siero di sangue di *Torpedo marmorata* e *ocellata*.

| | | | |
|--------------------------------|-----|----|--------|
| Filtrato cm ³ 5 (6) | N | mg | 24,92 |
| | N % | g | 0,4984 |

Altro campione dello stesso siero.

| | | | |
|--------------------------------|-----|----|--------|
| Filtrato cm ³ 5 (6) | N | mg | 25,62 |
| | N % | g | 0,5124 |

14 marzo 1908. — Siero di sangue di *Conger vulgaris* (7).

| | | | |
|----------------------------|-----|----|--------|
| Filtrato cm ³ 5 | N | mg | 30,38 |
| | N % | g | 0,6076 |

Altro campione dello stesso siero (7).

| | | | |
|----------------------------|-----|----|--------|
| Filtrato cm ³ 5 | N | mg | 29,96 |
| | N % | g | 0,5992 |

(1) Si aggiunge anche acqua.

(2) Si aggiunge anche pochissimo acido cloridrico diluito.

(3) I due campioni sono trattati nell'identico modo. Il minor contenuto in azoto del secondo campione può esser dovuto al fatto che questo siero s'era intanto spogliato ancora più di fibrina.

(4) Fu aggiunta acqua (10 cm³) prima della soluzione di tannino: abbondante precipitato.

(5) Oltre all'acqua, qui fu aggiunto anche un poco di acido cloridrico; la precipitazione fu imperfetta: a ciò forse è dovuto il minor contenuto in azoto.

(6) In tutte due i campioni fu aggiunto acido cloridrico; la precipitazione dei proteici fu imperfetta; così si spiega il contenuto in azoto abnormemente basso.

(7) Prima di precipitare con tannino fu aggiunta sola acqua, non acido cloridrico.

28 febbraio 1908. — Siero di sangue di Rane.

| | | |
|----------------------------|-----|-----------|
| Filtrato cm ³ 5 | N | mg 30,240 |
| | N % | g 0,6048 |

Altro campione dello stesso siero.

| | | |
|----------------------------|-----|-----------|
| Filtrato cm ³ 5 | N | mg 30,100 |
| | N % | g 0,602 |

26 gennaio 1908. — Siero di sangue di Polli.

| | | |
|----------------------------|-----|-----------|
| Filtrato cm ³ 8 | N | mg 49,70 |
| | N % | g 0,62125 |

28 febbraio 1908. — Siero di sangue di Polli.

| | | |
|----------------------------|-----|----------|
| Filtrato cm ³ 5 | N | mg 30,14 |
| | N % | g 0,6048 |

Altro campione dello stesso siero.

| | | |
|----------------------------|-----|----------|
| Filtrato cm ³ 5 | N | mg 29,96 |
| | N % | g 0,5992 |

13 marzo 1908. — Siero di sangue di Anatra (un poco torbido).

| | | |
|------------------------------|-----|----------|
| Filtrato cm ³ 3,5 | N | mg 19,88 |
| | N % | g 0,568 |

9 marzo 1908. — Siero di sangue di Anatra limpidissimo.

| | | |
|--------------------------------|-----|----------|
| Filtrato cm ³ 5 (1) | N | mg 16,94 |
| | N % | g 0,3388 |

31 gennaio 1908. — Siero di sangue di Coniglio.

| | | |
|-----------------------------|-----|----------|
| Filtrato cm ³ 10 | N | mg 77,14 |
| | N % | g 0,7714 |

19 marzo 1908. — Siero di sangue di Coniglio un poco torbido.

| | | |
|----------------------------|-----|----------|
| Filtrato cm ³ 5 | N | mg 43,12 |
| | N % | g 0,8624 |

Altro campione dello stesso siero.

| | | |
|----------------------------|-----|----------|
| Filtrato cm ³ 5 | N | mg 43,54 |
| | N % | g 0,8708 |

25 marzo 1908. — Siero di sangue di Agnello, conservato per 2 giorni in ghiacciaia, poi fatto gelare in miscuglio frigorifero. Avvenuto il disgelo, furono separati gli strati superiore (α) e inferiore (β); quindi fu rimescolato il siero rimanente (γ). Furono fatte determinazioni di azoto dei tre liquidi:

| | | |
|---|-----|---------|
| (α) Siero cm ³ 5, di aspetto acquoso, pallido. | N | mg 36,4 |
| | N % | g 0,728 |
| (β) Siero cm ³ 3,5 molto viscoso, fortemente pigmentato. | N | mg 69,1 |
| | N % | g 1,97 |
| (γ) Siero cm ³ 5, d'aspetto normale | N | mg 29,8 |
| | N % | g 0,993 |

13 marzo 1908. — Siero di sangue di Bue.

| | | |
|----------------------------|-----|----------|
| Filtrato cm ³ 5 | N | mg 42,56 |
| | N % | g 0,8512 |

(1) È difficile spiegare come mai questo siero contenga così poco azoto proteico. Esso fu trattato come il precedente, senza aggiunta di acido cloridrico. Probabilmente sarà avvenuta perdita o di proteine durante la filtrazione o di NH₃ durante la determinazione dell'azoto.

4 aprile 1908. — Siero di sangue di Bufalo.

| | | |
|----------------------------|-----|----------|
| Filtrato cm ³ 5 | N | mg 68,18 |
| | N % | g 1,3636 |

5 gennaio 1908. — Siero di sangue di Cane.

| | | |
|-----------------------------|-----|----------|
| Filtrato cm ³ 10 | N | mg 98,56 |
| | N % | g 0,9856 |

23 gennaio 1908. — Siero di sangue di Cane (1).

| | | |
|-----------------------------|-----|----------|
| Filtrato cm ³ 10 | N | mg 91,70 |
| | N % | g 0,9170 |

23 gennaio 1908. — Altro siero (normale) di sangue di Cane.

| | | |
|-----------------------------|-----|----------|
| Filtrato cm ³ 10 | N | mg 93,58 |
| | N % | g 0,9358 |

28 febbraio 1908. — Siero di sangue di Cane (a).

| | | |
|--------------------------------|-----|----------|
| Filtrato cm ³ 5 (a) | N | mg 46,62 |
| | N % | g 0,9324 |

Lo stesso siero (b).

| | | |
|--------------------------------|-----|----------|
| Filtrato cm ³ 5 (b) | N | mg 37,52 |
| | N % | g 0,7504 |

15 marzo 1908. — Siero di sangue di Gatto molto pigmentato e un poco torbido.

| | | |
|----------------------------|-----|----------|
| Filtrato cm ³ 5 | N | mg 58,38 |
| | N % | g 1,167 |

28 marzo 1908. — Siero di sangue di Gatto (normale).

| | | |
|----------------------------|-----|----------|
| Filtrato cm ³ 5 | N | mg 40,32 |
| | N % | g 0,8064 |

Altro campione dello stesso siero.

| | | |
|----------------------------|-----|----------|
| Filtrato cm ³ 5 | N | mg 40,74 |
| | N % | g 0,8148 |

25 marzo 1908. — Siero di sangue di Gatto (2).

| | | |
|--------------------------------|-----|----------|
| Filtrato cm ³ 3 (β) | N | mg 24,26 |
| | N % | g 0,8080 |

Altro campione dello stesso siero (3).

| | | |
|--------------------------------|-----|----------|
| Filtrato cm ³ 3 (α) | N | mg 23,94 |
| | N % | g 0,798 |

Altro campione dello stesso siero (3).

| | | |
|--------------------------------|-----|----------|
| Filtrato cm ³ 3 (γ) | N | mg 50,96 |
| | N % | g 1,698 |

(1) Questo siero era stato conservato per alcuni giorni in boccia chiusa, con uno strato di cloroformio al fondo. Il cloroformio aveva precipitato una piccola parte delle proteine. Per ciò il siero filtrato è meno ricco in azoto proteico.

(2) I due campioni di siero furono trattati con poco acido cloridrico puro prima di aggiungerli la soluzione di tannino. La precipitazione delle proteine anche dopo parecchi giorni era imperfetta. Allora fu aggiunto al campione (α) altro acido cloridrico puro a goccia. Questa aggiunta determinò la floccificazione e deposizione del precipitato colloidale sospeso. Il campione (b) fu lasciato com'era: ma dopo la filtrazione, il filtrato era sempre torbido (precipitato colloidale sospeso). La differenza nel contenuto in N proteico dipende appunto dal fatto che in (α) la precipitazione delle proteine fu completata, in (b) fu lasciata incompiuta.

(3) Il campione (α) è preso dallo strato superiore acquoso del siero congelato e poi lasciato a disgelare lentamente; il campione (γ) è preso dallo strato inferiore; il campione (β) dal siero dopo averne rimescolato i diversi strati.

25 marzo 1908. — Siero di sangue di Maiale, limpidissimo, conservato in ghiacciaia per due giorni, quindi fatto gelare in miscuglio frigorifero. Avvenuto il disgelo, furono separati gli strati superiore (α) e inferiore (β), e il rimanente siero fu rimescolato (γ). Furono fatte determinazioni di azoto nei tre liquidi:

| | |
|--|-------------|
| (α) Siero cm ³ 3, d'aspetto acquoso, pallidissimo. | N mg 29,8 |
| | N % g 0,993 |

(β) Andò perduto, perchè si rovesciò il recipiente che lo conteneva.

| | |
|--|-------------|
| (γ) Siero cm ³ 3, d'aspetto normale. | N mg 34,58 |
| | N % g 1,152 |

6 aprile 1908. — Siero di sangue di Maiale, normale.

| | |
|----------------------------------|-------------|
| Siero filtrato cm ³ 5 | N mg 61,6 |
| | N % g 1,230 |

Ordiniamo i valori ottenuti nella Tabella I secondo la classificazione zoologica degli animali di cui fu esaminato il siero di sangue o liquido cavitario, e nella Tabella II gli stessi valori in ordine crescente.

Ho fatto la media di tutti i valori ottenuti negl'Invertebrati inferiori fino all'*Homarus* escluso; questi sono i valori più bassi, e differiscono di poco fra loro. Ho fatto anche la media dei valori ottenuti in più individui della stessa specie, e in animali molto affini fra loro (per es. *Eledone moschata* e *Octopus vulgaris*). Ho escluso dalle Tabelle i valori troppo aberranti, qualunque sia stata la causa dell'abnormità del risultato. Non ho potuto nemmeno tener conto delle due sole determinazioni di azoto proteico fatte sul siero di *Torpedo ocellata* e *marmorata*, perchè a quel siero fu aggiunto acido cloridrico, e quindi la precipitazione dei proteici non fu completa, come dimostra la cifra troppo bassa dell'azoto trovato.

TABELLA I.

| A N I M A L I | N proteico contenuto in 100 cms di liquido in g |
|--|---|
| <i>Sipunculus nudus</i> (siero del liquido cavitario privo di <i>Urnae</i>) | 0,00933 |
| <i>Sipunculus nudus</i> (siero contenente <i>Urnae</i>) | 0,0111 |
| <i>Holothuria Poli</i> | 0,007 |
| <i>Holothuria Poli</i> | 0,0042 |
| <i>Holothuria tubulosa</i> | 0,00385 |
| <i>Sphaerechinus granularis</i> | 0,0035 |
| <i>Idem</i> (siero non filtrato) | 0,0049 |
| <i>Astropecten aurantiacus</i> | 0,0045 |
| <i>Astropecten aurantiacus</i> | 0,0042 |
| <i>Asterias glacialis</i> | 0,00988 |
| <i>Aplysia limacina</i> | 0,00672 |
| <i>Aplysia depilans</i> | 0,038 |
| <i>Eledone moschata</i> | 1,6065 |
| <i>Octopus vulgaris</i> | 1,7134 |
| <i>Maja squinado</i> | 0,6426 |
| <i>Maja verrucosa</i> | 0,7186 |
| <i>Maja squinado</i> | 0,6454 |
| <i>Maja squinado</i> | 0,6468 |
| <i>Idem</i> (lo stesso siero) | 0,6524 |
| <i>Homarus vulgaris</i> (dopo la prima coagulazione). | 0,5404 |
| <i>Idem</i> (dopo la seconda coagulazione) | 0,5150 |
| <i>Scyllium stellare</i> | 0,6762 |
| <i>Conger vulgaris</i> | 0,6076 |
| <i>Idem</i> (lo stesso siero) | 0,5992 |
| <i>Rana esculenta</i> | 0,6048 |
| <i>Idem</i> (lo stesso siero) | 0,602 |
| <i>Gallus domesticus</i> | 0,62125 |
| <i>Gallus domesticus</i> | 0,6048 |
| <i>Idem</i> (lo stesso siero) | 0,5992 |
| <i>Anas domestica</i> | 0,568 |
| <i>Lepus cuniculus</i> | 0,7714 |
| <i>Lepus cuniculus</i> | 0,8624 |
| <i>Idem</i> (lo stesso siero) | 0,8708 |
| <i>Bos taurus</i> | 0,8512 |
| <i>Bubalus buffelus</i> | 1,3636 |
| <i>Canis familiaris</i> | 0,9856 |
| <i>Canis familiaris</i> | 0,9358 |
| <i>Canis familiaris</i> | 0,9324 |
| <i>Felis domestica</i> | 0,8064 |
| <i>Idem</i> | 0,8148 |
| <i>Sus domesticus</i> | 1,230 |

Media N % = g 0,0089

TABELLA II.

| ANIMALI | N proteico % in g |
|---|-------------------|
| <i>Sipunculus nudus</i> | |
| <i>Holothuria Poli</i> | |
| <i>Holothuria tubulosa</i> | |
| <i>Sphaerechinus granularis</i> | |
| <i>Astropecten aurantiacus</i> | Media |
| <i>Asterias glacialis</i> | |
| <i>Aplysia limacina</i> | |
| <i>Aplysia depilans</i> | |
| <i>Homarus vulgaris</i> | 0,5277 |
| <i>Anas domestica</i> | 0,5680 |
| <i>Conger vulgaris</i> | 0,6034 |
| <i>Rana esculenta</i> | 0,6034 |
| <i>Gallus domesticus</i> | 0,6084 |
| <i>Maja squinado</i> | |
| <i>Maja verrucosa</i> | Media |
| <i>Scyllium stellare</i> | 0,6611 |
| <i>Felis domestica</i> | 0,6762 |
| <i>Lepus cuniculus</i> | 0,8106 |
| <i>Bos taurus</i> | 0,8348 |
| <i>Canis familiaris</i> | 0,8512 |
| <i>Sus domesticus</i> | 0,9512 |
| <i>Bubalus buffelus</i> | 1,230 |
| <i>Eledone moschata</i> | 1,3636 |
| <i>Octopus vulgaris</i> | Media |
| | 1,6599 |

CONSIDERAZIONI GENERALI E CONCLUSIONI.

Dalle sopra esposte ricerche risulta chiaramente che:

1) Per quanto riguarda il contenuto in azoto proteico del siero del sangue e rispettivamente del liquido cavitario degli animali marini e terrestri da me studiati, questi si possono dividere in quattro gruppi:

a) Quelli che contengono pochissimo azoto proteico, meno di g 0,5 %, e sono i Sipunculi, gli Echinodermi in generale, e fra i Molluschi le Aplisie; il liquido cavitario di questi animali, e verosimilmente di altri invertebrati marini inferiori, è poverissimo di sostanze proteiche.

b) Quelli il cui liquido cavitario o siero del sangue contiene da g 0,52 a g 0,67 % di azoto proteico, vale a dire (calcolando a 15 % il contenuto in azoto delle loro sostanze proteiche) da g 3,35 a g 4,18 % di sostanze proteiche. Questo gruppo comprende animali appartenenti a specie

diversissime, invertebrati e vertebrati: i Crostacei decapodi, gli Uccelli, le Rane, le Maie e i Selacii.

c) Quelli il cui siero di sangue contiene da 0,8 a 0,9 % di azoto proteico, vale a dire da g 5,06 a g 5,93 % di sostanze proteiche. Questo gruppo è composto di Mammiferi, erbivori e carnivori domestici: gatti, cani, conigli, bovi.

d) Finalmente, quelli il cui siero di sangue ho trovato essere il più ricco di azoto proteico, e sono i Cefalopodi, il cui siero contiene in media g 1,66 % di azoto proteico, vale a dire g 10,37 % di sostanze proteiche.

Ricchissimo di azoto proteico trovai anche il siero del sangue di Bufalo, che contiene g 1,3636 % di N, vale a dire g 8,5 % di sostanze proteiche (anche quello di maiale, che contiene g 1,230 % di N proteico).

2) Se si confrontano i risultati di queste ricerche con quelli della Nota precedente, si osserva che, in generale, il contenuto in proteine dei liquidi esaminati va di pari passo con la viscosità di essi. I liquidi degli animali del primo gruppo contengono la minore quantità di azoto proteico, e sono anche i meno viscosi; il sangue dei Cefalopodi è il più ricco di proteine e presenta il massimo tempo di deflusso, ecc. Si può dunque affermare che la maggiore o minore viscosità del plasma sanguigno è dovuta al maggiore o minor contenuto di esso in proteine.

3) Ciò è confermato anche dal fatto che, negli esperimenti in cui si aumentò artificialmente la concentrazione proteica del siero, i campioni di siero meno viscosi sono quelli che contengono meno azoto proteico, e quelli più viscosi sono invece i più ricchi in proteine.

4) Per quanto riguarda il metodo da me usato: precipitazione delle sostanze proteiche con tannino e determinazione dell'azoto nel precipitato col metodo di Kjeldahl, la bontà di esso risulta dal confronto dei valori numerici da me ottenuti con quelli ottenuti da altri autori.

Io trovo nel siero di sangue dei Mammiferi una quantità di proteine variabile dal 5,06 % al 8,5 %. Ebbene, Lewinsky (1) trovò: nel cane 6,03 %, nella pecora 7,29 %, nell'uomo 7,26 %, nel cavallo e nel maiale circa 8 % di sostanze proteiche. Se l'Autore ottenne valori superiori ai miei, ciò è dovuto evidentemente al fatto che egli dosò l'azoto totale del plasma, e da questo calcolò il contenuto in proteine: nel plasma, non solo esiste in più il fibrinogeno, ma si trovano anche sostanze azotate non proteiche, sebbene in piccolissima quantità.

Similmente, Alderhalden (2) trovò nei Mammiferi quantità di proteine variabili dal 5,35 % nel coniglio al 8,42 % nel cavallo.

Nel siero di sangue di polli, Hammarsten (3) trovò 3,95 % di proteine, e io ho trovato 3,80 %.

(1) Pfüger's Arch., Bd. C, 1903, pag. 611.

(2) E. Abderhalden, Lehrbuch d. physiol. Chemie. Berlin und Wien 1906, pag. 592.

(3) O. Hammarsten, Lehrb. d. physiol. Chemie. VI^e Aufl., Wiesbaden 1907, pag. 188.

Nelle Rane, Halliburton ⁽¹⁾ trovò 2,54 %, di sostanze proteiche, mentre io ne ho trovate 3,77 %.

Nelle Tabelle XXII e XXV del vol. II della mia *Chimica fisiologica*, pp. 174 e 176, sono riferiti molti dati numerici riguardanti il contenuto in sieroproteine di vari animali, e specialmente quelli ottenuti dal di Frassineto nel laboratorio di Fano. Il di Frassineto però separava le globuline mediante precipitazione col solfato di magnesio, le albumine mediante cottura del filtrato, e pesava i precipitati disseccati. Questo metodo non è il più sicuro per determinare il contenuto totale in sostanze proteiche del siero, e forse a ciò è dovuto il fatto che i valori ottenuti da quell'Autore sono sempre più bassi di quelli degli altri autori.

5) Le mie ricerche, finalmente, confermano i risultati di Lewinsky, che cioè fra animali della stessa specie, ma anche fra i diversi individui, esistono differenze nel contenuto del siero in sostanze proteiche, differenze che non sono trascurabili, quando si vede che per es. l'azoto proteico del siero di sangue di gatto è solamente 0,8106 %, e quello del siero di cane è 0,9512 % e quello del siero di bufalo ammonta a 1,3636 %.

Chimica. — *Sopra alcuni omologhi della naftalina* ⁽²⁾. Nota di G. BARGELLINI e G. MELACINI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Mentre sono ben conosciuti molti omologhi del benzene, soltanto pochi omologhi della naftalina sono stati preparati sinteticamente. Lo studio di questi potrebbe essere importante perchè per decomposizione di alcune sostanze naturali (specialmente nella distillazione con polvere di zinco o con P_2O_5) si formano idrocarburi che sono stati caratterizzati come omologhi della naftalina.

È vero che gli idrocarburi ottenuti in tal modo con reazioni troppo energiche, non ci possono mostrare in modo sicuro la costituzione delle sostanze dalle quali si ottengono, ma pure ci possono talvolta fornire qualche utile indizio.

Pensando quindi che fosse interessante imparare a conoscere meglio gli omologhi della naftalina, ci siamo occupati di prepararne alcuni che finora non erano conosciuti. Abbiamo per ora ottenute le due propil-naftaline normali e le due butil-naftaline normali, delle quali in questa Nota descriviamo brevemente la preparazione e le proprietà.

Facendo agire il cloruro di propionile o il cloruro di butirile normale sulla naftalina sciolta nel CS_2 in presenza di cloruro di alluminio, secondo

⁽¹⁾ Cit. da Hammarsten.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

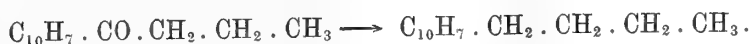
le indicazioni di Rousset (1), si ottengono contemporaneamente i due chetoni isomeri α e β che si possono separare facilmente per mezzo dell'acido picrico, come indicò il medesimo Rousset che per il primo li descrisse.

Ottenuti così i chetoni puri, li riducemmo con iodio, fosforo rosso e acqua, nelle stesse condizioni in cui Claus (2) aveva trasformato in idrocarburi alcuni chetoni derivati del benzene.

Per riduzione dell' α -, e del β -etil-naftil-chetone ottenemmo l' α -, e la β -propil-naftalina normale:



Per riduzione dei due propil-naftil-chetoni, ottenemmo le due butil-naftaline normali:



Abbiamo ancora cominciato a studiare la riduzione dei due isobutil-naftil-chetoni (preparati dal cloruro dell'acido isovalerianico) per avere le iso-amil-naftaline corrispondenti, allo scopo di confrontarle coll'idrocarburo, che il prof. Paternò (3), ottenne dal lapacone. Crediamo migliore, però, di render noti subito i risultati che abbiamo per ora ottenuti, perchè in una recente pubblicazione di Darzens e Rost (4), viene descritta la riduzione con Ni ridotto e H a 180°, dei due etil-naftil-chetoni e dei due isopropil-naftil-chetoni, come mezzo per preparare le due etil-naftaline e le due isobutil-naftaline.

La preparazione dei chetoni fu eseguita seguendo esattamente le indicazioni di Rousset, facendo cioè agire il cloruro di propionile, o il cloruro di butirile normale sulla naftalina sciolta in CS₂ in presenza di cloruro di alluminio. Si ottiene come prodotto della reazione una mescolanza dei due isomeri α e β , che si separano, aggiungendo acido picrico in soluzione alcoolica, alla soluzione alcoolica della mescolanza dei chetoni. Nel caso degli etil-naftil-chetoni, si deposita cristallizzato il picrato dell' α -etil-naftil-chetone meno solubile. Nel caso dei propil-naftil-chetoni si deposita cristallizzato il picrato meno solubile che è quello del β -propil-naftil-chetone.

Decomposti i picrati con carbonato sodico, si ottengono i quattro chetoni che, purificati per distillazione frazionata, mostrano le proprietà descritte da Rousset:

α -etil-naftil-chetone. Bolle a 305°-307°. Il suo picrato fonde a 77°-78°.

β -etil-naftil-chetone. Bolle a 312°-314°.

(1) Bl. (3) 15, 58.

(2) J. für pr. Ch. (2) 45, 380; 46, 490.

(3) Atti R. A. Lincei, vol. XII (8-1-1882).

(4) Comp. Rend. 146, 933.

α-n-propil-naftil-chetone. Bolle a 316°-318°.

β-n-propil-naftil-chetone. Fonde a 50°51'; bolle a 322°-324°. Il suo picrato fonde a 68°-69°.

Di questo *β*-propil-naftil-chetone potemmo isolare alcuni cristalli appiattiti, lunghi qualche centimetro, che furono studiati nell'Istituto Mineralogico della R. Università di Roma, dal prof. A. Rosati, il quale ci ha gentilmente comunicati i seguenti risultati:

« A. Rosati, *Studio cristallografico del composto: β-propil-naftilchetone*.

Sistema triclino:

$$a : b : c = 0,6774 : 1 : 0,6029$$

$$\alpha = 94^{\circ},31'$$

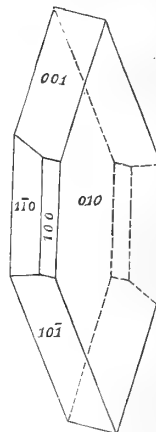
$$\beta = 140^{\circ},3'\frac{1}{2}$$

$$\gamma = 90^{\circ},27'$$

Combinazione delle forme:

$$\{100\}, \{010\}, \{001\}, \{1\bar{1}0\}, \{10\bar{1}\}$$

come si vede dal seguente disegno:



β-propil-naftil-chetone.

Le facce, generalmente molto regolari, si prestano a buone misure goniometriche.

| Spigoli misurati | Angoli osservati | | | Angoli calcolati |
|------------------|------------------|-----------------|--------|------------------|
| | N.° | Limiti | Medie | |
| (001). (010) | 5 | 82°10' — 82°44' | 82°25' | * |
| (100). (010) | 4 | 83,51 — 83,56 | 83,53 | * |
| (100). (110) | 3 | 24,21 — 24,41 | 24,28 | * |
| (001). (110) | 3 | 47, 3 — 47,16 | 47,10 | * |
| (001). (101) | 4 | 60,39 — 60,53 | 60,45 | * |
| (010). (101) | 5 | 86,27 — 86,44 | 86,36 | 86,42 |
| (110). (101) | 1 | — | 78,40 | 78,23 |
| (110). (010) | 5 | 71,40 — 71,53 | 71,47 | 71,39 |

I cristalli ottenuti per lenta deposizione dall'alcool sono incolori, trasparenti, tabulari per prevalente sviluppo della $\{010\}$.

Sulla faccia (010), a luce bianca, una direzione di estinzione fa circa 20° con l'asse *z* nell'angolo *β* ottuso. Sulla stessa faccia, a luce convergente, si nota una figura d'interferenza biassica, alquanto confusa ».

La riduzione dei chetoni a idrocarburi fu eseguita nelle condizioni seguenti:

Una parte di chetone si mescola con un egual peso di fosforo rosso e con un terzo del suo peso di acqua: poi riscaldando leggermente a b. m.

si aggiungono (per ogni peso molecolare di chetone) 4 o 5 pesi molecolari di iodio.

Dopo aver terminato di mettere l'iodio, si comincia con precauzione il riscaldamento a fiamma diretta e a ricadere aggiungendo di tanto in tanto qualche goccia di acqua. Dopo 7-8 giorni si aggiunge acqua al prodotto della reazione e si fa distillare in corrente di vapor d'acqua: il distillato si estrae con etere, si fa svaporare l'etere e il residuo, dopo essiccamento con CaCl_2 fuso, viene distillato sul sodio.

Si ottengono così dei liquidi scolorati che odorano di naftalina e di petrolio. La rendita non è grande: raramente si ha più del 20 %.

α-propil-naftalina normale. La frazione bollente a 274°-275° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1936 di sostanza diedero gr. 0,6495 di CO_2 e gr. 0,1412 di H_2O .

Donde per cento:

| | Trovato | Calcolato per $\text{C}_{13}\text{H}_{14}$ |
|---|---------|--|
| C | 91,5 | 91,8 |
| H | 8,1 | 8,2 |

Il suo picrato fonde a 141°-142°.

β-propil-naftalina normale. La frazione bollente a 277°-279° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1814 di sostanza diedero gr. 0,6105 di CO_2 e gr. 0,1362 di H_2O .

Donde per cento:

| | Trovato | Calcolato per $\text{C}_{13}\text{H}_{14}$ |
|---|---------|--|
| C | 91,78 | 91,8 |
| H | 8,34 | 8,2 |

Il suo picrato fonde a 90°-92°.

Si conosce una *β-propil-naftalina* preparata da Roux (1) facendo agire il bromuro di propile normale sulla naftalina sciolta in CS_2 in presenza di cloruro d'alluminio. Tale *propil-naftalina* bolle a 265° (755 mm.). Il suo picrato fonde a 89°-90°.

Molto probabilmente però la nostra *β-propil-naftalina* non è identica a quella di Roux, sebbene i punti di fusione dei due picrati siano assai vicini.

La *propil-naftalina* di Roux, come fece già notare lo stesso autore, deve essere la *β-isopropil-naftalina* formatasi a causa dell'azione isomerizzante del cloruro d'alluminio. È noto infatti come facendo agire per esempio sul benzene in presenza di cloruro d'alluminio, il cloruro di propile, oppure il cloruro di isopropile, si ottiene il medesimo isopropil-benzene (1).

(1) Ann. de Ch. et de Phys. (6) 12, 315.

(2) Berichte, 11, 1251.

α-butil-naftalina normale. La frazione bollente a 281°-283° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1902 di sostanza diedero gr. 0,6336 di CO₂ e gr. 0,1536 di H₂O.

Donde per cento:

| | Trovato | Calcolato per C ₁₄ H ₁₆ |
|---|---------|---|
| C | 90,92 | 91,3 |
| H | 8,97 | 8,7 |

Il suo picrato fonde a 104°-106°.

β-butil-naftalina normale. La frazione bollente a 283°-285° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2822 di sostanza diedero gr. 0,9428 di CO₂ e gr. 0,2168 di H₂O.

Donde per cento:

| | Trovato | Calcolato per C ₁₄ H ₁₆ |
|---|---------|---|
| C | 91,11 | 91,3 |
| H | 8,53 | 8,7 |

Il suo picrato fonde a 71°-74°.

Una β-butil-naftalina fu preparata prima da Wegscheider (1) e poi da Baur (2) per azione del cloruro o del bromuro di isobutile sulla naftalina sciolta in CS₂, in presenza di cloruro di alluminio. Bolle a 280°. Il suo picrato fonde a 96°.

Questa butil-naftalina che contiene probabilmente il gruppo butilico terziario, è certamente differente della nostra β-butil-naftalina normale.

Chimica. — *Su alcuni ozosali complessi del tungsteno.* Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e GIUSEPPE INGHILLERI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota precedente di uno di noi fu affermata in termini generali la possibilità di ottenere sali complessi del tungsteno ove a far parte dell'anione entri il perossido WO₄ (3). La presente Nota è destinata a render conto dei risultati cui siamo giunti finora nella preparazione di questo tipo di composti.

Anche qui, come nel caso del molibdeno (4), si sono presi come oggetti di esperimento gli ossalati complessi: sali che, mentre sono dotati di notevole stabilità, hanno anche una composizione stechiometricamente semplice,

(1) Monatshefte, 5, 237.

(2) Berichte, 27, 1623.

(3) Questi Rendiconti, XVI, 1907, 1° sem., 966.

(4) Loc. cit.

in grazia della quale riesce più semplice e convincente la interpretazione dei risultati analitici.

In via generale può osservarsi che il tungsteno non ha quella tendenza alla formazione di ozosali complessi che è così spiccata nel suo omologo superiore, l'uranio; esso è inferiore sotto questo riguardo anche al molibdeno, ed i suoi ozosali, quasi tutti solubilissimi, difficilmente possono ottenersi puri ed esenti dai sali normali che han servito a prepararli.

Per tal modo, non abbiamo finora potuto isolare in alcun modo un ozovolframossalato di litio, e solo allo stato impuro il sale potassico e quello di bario; mentre si sono ottenuti in stato di purezza soddisfacente i sali di sodio, ammonio, calcio, che passiamo senz'altro a descrivere.

Ozovolframossalato sodico. — Il volframossalato sodico, come si sa dagli studi del Rosenheim (1), è solubilissimo nell'acqua, e perciò, senza separarlo allo stato solido, ci contentammo prepararne una soluzione concentrata, trattando il volframato sodico colla quantità equivalente di acido ossalico; questo liquido, addizionato di H₂O Merck in leggero eccesso sulla quantità che si calcola pel rapporto WO₃, C₂O₄.Na₂: H₂O₂, depose dopo un certo tempo dei cristallini bianchi, che raccolti e compressi fra carta si dimostrarono essere il persale cercato. Le acque madri, quasi sciropose, addizionate di altra H₂O₂ diedero per aggiunta graduale di alcool un precipitato cristallino, la cui composizione all'analisi risultò identica a quella del primo prodotto.

Per analizzare questo e gli altri ozosali qui riportati, si determinò la quantità complessiva di anidride tungstica e ossido alcalino mediante cauto riscaldamento con successiva calcinazione, quindi trattando con acido nitrico il residuo (2), l'anidride tungstica, da cui l'ossido alcalino per differenza. In un'altra porzione si determinò l'ossigeno attivo per via iodometrica, e l'acido ossalico titolando al permanganato il precipitato avuto con cloruro calcico e ammoniaca dal liquido precedente. Si ebbero così i risultati qui riportati.

| | 1° preparato | 2° preparato | Calcolato |
|-------------------------------|--------------|--------------|-----------|
| WO ₃ | 49,4 | 50,25 | 49,15 |
| O | 3,60 | 3,86 | 3,39 |
| C ₂ O ₄ | 22,55 | 22,56 | 18,64 |
| Na ₂ O | 13,4 | 13,1 | 12,15 |

I valori calcolati si riferiscono alla formula:



secondo la quale il perossido WO₄ avrebbe preso il posto occupato dalla anidride tungstica nel volframossalato iniziale. I valori troppo elevati per il

(1) Z. anorg. Ch., 4, 1893, 360.

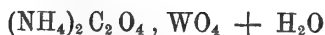
(2) Cfr. Treadwell, Quant. Anal., IV Aufl., 214.

residuo ossalico e un po' anche pel sodio sono probabilmente dovuti all'esser cristallizzata insieme una certa quantità di ossalato acido di sodio, come ha osservato, in casi analoghi, il Rosenheim.

Ozovolframossalato ammonico. — Dopo vari tentativi si trovò conveniente sciogliere in una soluzione di tunstato ammonico un certo eccesso di ossalato ammonico, acidulando fortemente con acido acetico, e dopo aggiunto un eccesso di H_2O_2 evaporare fra i 70° e gli 80° . Per raffreddamento della soluzione concentrata si depone allora un misto dei lunghi aghi dell'ossalato ammonico e di sferocristalli bianchi, i quali, separati dall'ossalato ammonico per rapidi lavaggi con acqua calda, ove sono più lentamente solubili di questo ultimo, poi raccolti e compressi fra carta han fornito alla analisi i risultati seguenti:

| | Trovato | Calcolato |
|----------|---------|-----------|
| WO_3 | 60,7 | 59,5 |
| O | 4,53 | 4,10 |
| N | 7,94 | 7,20 |
| C_2O_4 | 23,52 | 22,53 |

I valori calcolati si riferiscono alla formula:



analoga a quella del sale sodico.

Ozovolframossalato di calcio. — Questo sale è stato ottenuto per azione dell'acqua ossigenata sul volframossalato calcico. Quest'ultimo composto, che finora non era stato preparato, fu ottenuto da noi precipitando una soluzione satura del volframossalato potassico, che è, com'è noto, poco solubile, con cloruro calcico. Si ebbe così un precipitato bianco cristallino fioccoso, che fu separato dalle sue acque madri e compresso fra carta.

Questo sale fu macinato in mortaio con poca acqua in presenza di un piccolo eccesso di H_2O_2 ottenendosi dissoluzione completa in liquido giallastro, da cui per aggiunta di alcool precipitò, piuttosto lentamente, l'ozosale. Questo, dopo raccolto e compresso fra carta, fornì all'analisi i risultati seguenti:

| | Trovato | Calcolato |
|----------|---------|-----------|
| WO_3 | 60,0 | 58,9 |
| O | 4,07 | 4,06 |
| C_2O_4 | 21,9 | 22,3 |
| CaO | 14,5 | 14,2 |

I valori calcolati si riferiscono alla formula:



Per ciò che concerne i sali pei quali abbiamo ottenuto risultati meno soddisfacenti, ci limitiamo a dire che, per quanto riguarda l'ozovolframossalato di potassio, si è osservato che il comune volframossalato $K_2C_2O_4$, $WO_3 + H_2O$, che è assai poco solubile nell'acqua, si scioglie invece largamente in presenza di H_2O_2 , processo che può venire accelerato con mite riscaldamento. Da questo liquido, per aggiunta di alcool, si è ottenuto precipitato un sale, dove, a seconda dei risultati analitici, l'anidride tungstica, il residuo ossalico e l'ossigeno attivo sono contenuti nei rapporti $WO_3:C_2O_4:O = 1:1:1$, ma che contiene un difetto di potassio, e sembra quindi costituire un sale acido.

Relativamente all'ozovolframossalato di bario, un indizio indubbio della formazione di un ozosale si è osservato nel fatto che il volframossalato di bario, di per sè quasi insolubile, si scioglie facilmente nell'acqua contenente H_2O_2 . Peraltro i risultati analitici del sale che precipita da questa soluzione per azione dell'alcool non conducono ad una formula semplice: verosimilmente si tratta di un miscuglio.

Questi studi saranno continuati ed estesi ad altri derivati complessi del triossido di tungsteno.

Chimica. — *Fosfati acidi* (1). Nota di N. PARRAVANO e A. MIELI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Alcuni fosfati hanno la proprietà di combinarsi con l'acido fosforico per dar luogo alla formazione di sali ultra acidi, di composti cioè i quali contengono una quantità di acido fosforico maggiore di quella che comunemente si trova nei fosfati.

Per primo Rammelsberg (2) ha descritto un sale di litio di questa specie $LiH_2PO_4 \cdot H_3PO_4 + aq$. In seguito Filhol e Senderens (3) hanno preparato un fosfato $Na_3PO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot 3H_2O$, e Staudenmayer (4) ha descritto i sali di potassio e di sodio corrispondenti al sale di litio ottenuto da Rammelsberg.

Come l'acido fosforico anche altri acidi organici e inorganici hanno la proprietà di unirsi ai loro sali: così gli acidi formico, acetico, ossalico, fluoridrico, iodico, nitrico, solforico, selenioso, possono tutti dare composti che per una molecola di sale ne contengono a seconda dei casi una, due, ed anche tre di acido.

Questa classe di composti fino ad ora era stata poco presa in considerazione, e solo negli ultimi tempi si è rivolta l'attenzione su di essi, in

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Roma.

(2) Pogg. Ann. 16, 694 (1882).

(3) C. R. 93, 388 (1882).

(4) Z. f. An. Ch. 5, 383 (1894).

maniera che oggi possediamo un discreto numero di lavori che ne hanno chiarito molto la natura (1).

È stata fino ad ora opinione diffusa tra i più quella che considerava questi sali come combinazioni di una grande instabilità, capaci di esistere allo stato solido e non in soluzione.

Oggi invece non si riconosce alcuna differenza sostanziale fra questi e i veri sali complessi stabili in soluzione, come non se ne riconosce fra i sali doppi e i sali complessi. I sali acidi, sia quelli che risultano dalla saturazione incompleta degli acidi polibasici, sia quelli che si formano per unione dei sali neutri od acidi con altre molecole di acido, formano una classe unica di composti differenziati solo dal diverso grado di complessità che presentano in soluzione. Così accanto a quelli che si scompongono appena in contatto dell'acqua se ne trovano numerosi altri che hanno una notevole stabilità in presenza di essa: NaHSO_4 con l'acqua si scompone, e nella soluzione compaiono H-ioni dovuti alla presenza dell'acido solforico, mentre Na_2HPO_4 si scinde in 2Na^+ e HPO_4^{2-} ; $\text{KNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ si altera appena a contatto con piccole quantità di acqua, mentre $\text{KNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ si scioglie in poca acqua senza scomporsi, e solo per ulteriore aggiunta di questa si decompone.

Oggi si sa pure che quando un sale si può unire all'acido rispettivo in diverse proporzioni per dare origine a diversi sali ultra acidi, i rapporti di formazione e di scomposizione sono per questi gli stessi che per gli idrati e i sali doppi, perchè, astraendo dalla temperatura, dipende dalle quantità dei componenti se dalla soluzione si separa il sale neutro o un sale più o meno acido.

Noi siamo perciò attualmente abbastanza informati sulla natura di questi composti, e certo appare degno di interesse il venire completando le nostre conoscenze sopra di essi.

Per queste ragioni ci è sembrato opportuno studiare alcuni sali ultra acidi ai quali dà origine l'acido fosforico.

A questo scopo abbiamo preparato i tre fosfati $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, i due primi già ottenuti da Staudenmayer, il terzo ottenuto e analizzato da noi: e di questi tre sali abbiamo fatto uno studio completo, determinandone la solubilità in acido fosforico e il comportamento rispetto all'acqua.

Sale di sodio.

Lo abbiamo preparato mescolando quantità equimolecolari di fosfato monosodico e acido fosforico, concentrando fino a consistenza sciropposa, e lasciando in riposo. A poco a poco cristallizza il sale di sodio. Esso però in genere si separa con una certa difficoltà, essendo difficile il provocare una

(1) Per la letteratura v. in Koppel e Blumenthal, *Gleichgewichte im System* $\text{K}_2\text{O} - \text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Z. f. An. Ch. 53, 228 (1907).

buona cristallizzazione. Quando il liquido è troppo concentrato col raffreddamento si rapprende in un vetro trasparente, e allora occorre addizionarlo di un po' di acqua e tornarlo a fondere per farlo cristallizzare.

Il sale si presenta in forma di aghi allungati, oppure in prismetti piccoli, splendenti, riuniti a rosetta. È molto deliquescente.

All'analisi ha dato questi risultati:

| | |
|----------|-------|
| P_2O_5 | 65,37 |
| Na_2O | 14,41 |

i quali portano alla formola $NaH_2PO_4 \cdot H_3PO_4$ già stabilita da Staudenmayer e per la quale si calcola $P_2O_5 = 65,12$, e $Na_2O = 14,23$.

Quando viene riscaldato, si conserva inalterato fino a $126^{\circ},5 \pm 0,5$. A questa temperatura fonde interamente in un liquido omogeneo.

Per determinarne la solubilità in acido fosforico abbiamo dovuto prepararci dell'acido fosforico perfettamente anidro; e questo, a dir la verità, non è compito molto facile se si seguono le prescrizioni che ordinariamente si trovano riportate nei trattati.

Generalmente, per privare dell'acqua l'acido fosforico si consiglia di scaldarlo a lungo in stufa a 150° e non oltre. A questo modo però noi ci siamo assicurati che non si riesce ad avere acido fosforico privo di acqua; è opportuno invece riscaldare fra 150° e 160° , fino a che si inizia la formazione di acido pirofosforico. Si fa cristallizzare in parte lo sciroppo che si ottiene, si succhia alla pompa la massa cristallina, e questa si conserva nel vuoto sopra anidride fosforica. A questo modo noi abbiamo ottenuto un acido perfettamente esente di acido pirofosforico, e che fonde a $40^{\circ},6$.

Berthelot aveva trovato come punto di fusione $40^{\circ},75$ ⁽¹⁾, Thomsen $38^{\circ},6$ ⁽²⁾, e Rosenheim ⁽³⁾ il valore certo troppo basso di 35° . Queste differenze sono naturalmente dovute alla presenza di acqua, la quale anche in piccola quantità abbassa notevolmente il punto di fusione dell'acido fosforico.

Con l'acido fosforico a punto di fusione $40^{\circ},6$ da noi preparato, abbiamo eseguito le determinazioni di solubilità, mettendo assieme acido e sale in quantità esattamente pesate dentro tubetti di vetro che chiudevamo alla lampada. Questi tubetti prima li scaldavamo per fonderne il contenuto e avere così un miscuglio omogeneo; poi li raffreddavamo per far di nuovo solidificare il miscuglio, e quindi li mettevamo ad agitare in un bagno di acqua o di soluzione di cloruro di magnesio. Il bagno veniva scaldato lentissimamente: come temperatura di equilibrio si assumeva quella a cui scompariva l'ultima traccia di solido.

⁽¹⁾ Abeggs Handbuch, III B., 3 Teil, pag. 439.

⁽²⁾ Ibid.

⁽³⁾ Berichte, 39, 2840 (1906).

Abbiamo ottenuto così i dati riportati nella tabella seguente:

| $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in peso | NaH_2PO_4 % in peso | Temperature di saturazione |
|--|--|-------------------------------|
| 52,72 | 29,02 | 98,5° |
| 69,59 | 38,31 | 111,0 |
| 77,55 | 42,69 | 119,0 |
| 81,71 | 44,98 | 122,0 |
| 87,20 | 48,01 | 123,0 |

Se con questi dati si rappresentasse graficamente la solubilità di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ in acido fosforico, si avrebbe una curva la quale non presenta particolarità notevoli.

Questo fosfato di sodio è stabile in presenza di una certa quantità di acqua, e solo con quantità maggiori di essa si scompone.

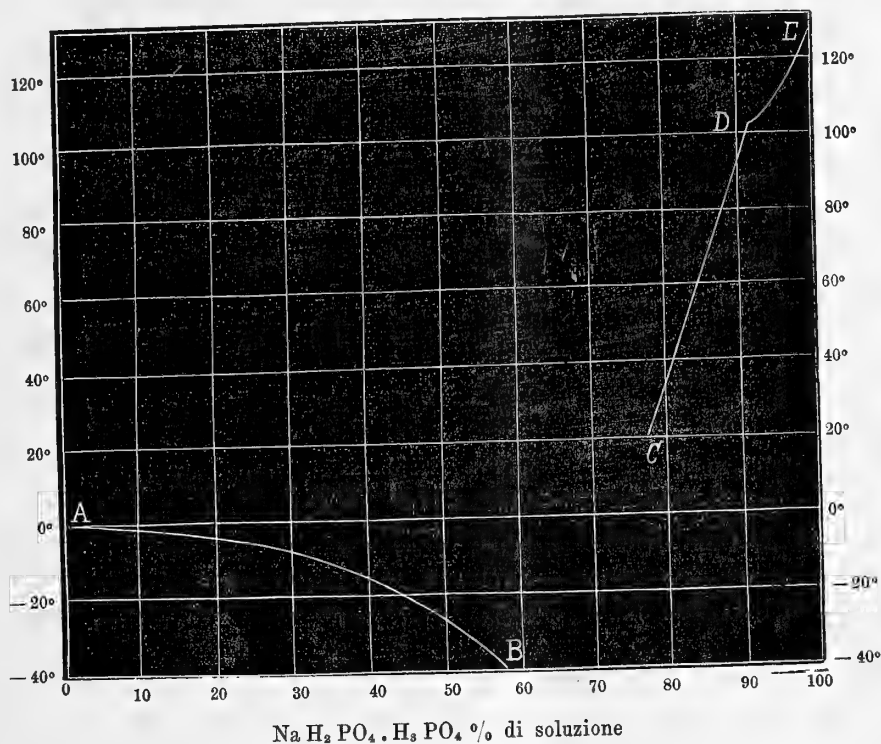
Per studiare il comportamento di fronte all'acqua tanto di questo sale, quanto di quelli di potassio e di ammonio di cui parleremo in seguito, abbiamo operato come per le solubilità in acido fosforico. Le temperature di equilibrio si sono stabilite a questo modo: si scaldava fino a che qualche traccia di solido rimaneva ancora indisciolta, e si notava la temperatura; raggiunto questo punto, s'incominciava ad abbassare la temperatura del bagno, e, sempre agitando, si notava il punto in cui i cristallini del solido incominciavano a crescere. Come temperatura di saturazione si assumeva la media tra queste due temperature limiti.

Nei casi nei quali la cristallizzazione non tornava a compiersi facilmente per raffreddamento, abbiamo assunto come temperatura di equilibrio quella a cui sparivano le ultime porzioni di sostanza solida. Naturalmente in questi casi si procedeva con lentezza massima nel riscaldamento appunto in vicinanza della temperatura di equilibrio.

Le temperature corrispondenti a separazione di ghiaccio sono state determinate col metodo crioscopico ordinario.

| $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in peso | $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in molecole | Temperature di saturazione |
|--|--|-------------------------------|
| 0 | 0 | 0° |
| 20,77 | 1,81 | — 5,7 |
| 26,92 | 2,95 | — 7,9 |
| 34,15 | 4,11 | — 11,4 |
| 56,66 | 9,75 | circa — 38 |
| 70,52 | 16,50 | — |
| 80,46 | 25,39 | 34,0 |
| 81,82 | 27,11 | 41,0 |
| 83,68 | 29,75 | 51,7 |
| 87,48 | 36,62 | 79,7 |
| 88,65 | 39,22 | 85,0 |
| 91,47 | 46,98 | 101,7 |
| 92,67 | 51,09 | 104,5 |
| 95,79 | 65,28 | 110,0 |
| 95,86 | 65,68 | 110,7 |
| 97,99 | 80,12 | 119,0 |
| 100,00 | 100,00 | 126,5 |

Questi numeri ci permettono di costruire il seguente diagramma.



L'ascissa dà le concentrazioni in sale $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ per cento grammi di soluzione, e l'ordinata dà le temperature di equilibrio.

Le temperature di equilibrio qui prese in considerazione si riferiscono a soluzioni acquose contenenti NaH_2PO_4 e H_3PO_4 in quantità equimolecolare, perchè noi abbiamo determinato le temperature a cui sparisce la fase solida in miscugli di sale $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ e acqua.

Come si vede, compaiono nel diagramma tre curve distinte: AB lungo la quale si separa ghiaccio, CD che corrisponde alla separazione di NaH_2PO_4 , e DE che corrisponde a $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ come fase solida. Della esistenza di quest'ultimo come fase solida lungo DE ci siamo assicurati con l'esame diretto del solido che è in equilibrio con le soluzioni a quelle concentrazioni.

Il punto d'incontro della CD con la AB non fu potuto trovare sperimentalmente, perchè al di sotto delle temperature indicate nel diagramma le soluzioni si rapprendono in un vetro trasparente senza alcun accenno a cristallizzare.

Sale di potassio.

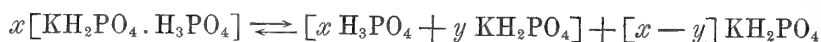
È stato preparato nella stessa maniera del sale di sodio. Qualche volta dal liquido denso si separano cristalli di KH_2PO_4 facilmente riconoscibili dalla forma cristallina; ma più spesso cristallizza lentamente $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ in aghi lunghissimi perfettamente simili a quelli del sale di sodio. Anche esso entra subito in deliquescenza all'aria.

All'analisi ha dato:

| | |
|------------------------|-------|
| P_2O_5 | 60,44 |
| K_2O | 20,38 |

Questi dati portano alla formola $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, pure essa stabilita già da Staudenmayer, per la quale si calcola $\text{P}_2\text{O}_5 = 60,64$ e $\text{K}_2\text{O} = 20,13 \%$.

Per questo sale Staudenmayer dà 127° come punto di fusione. Noi invece abbiamo osservato che a $127^\circ,5$ il sale subisce solo una fusione parziale: si forma un liquido che è una soluzione di KH_2PO_4 in H_3PO_4 e resta solido un po' di KH_2PO_4 . La trasformazione può rappresentarsi a questo modo:



Continuando a scaldare, a 139° il KH_2PO_4 scompare tutto per completa soluzione e si ottiene un liquido limpido.

Come per il sale di sodio, anche per questo di potassio abbiamo stabilito una serie di temperature di saturazione in miscugli di sale e di acido fosforico.

| $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in peso | KH_2PO_4 % in peso | Temperature di saturazione |
|---|---------------------------------------|-------------------------------|
| 18,17 | 10,56 | $38,5^\circ$ |
| 58,42 | 33,97 | 84,0 |
| 77,53 | 45,08 | 110,0 |
| 89,26 | 51,90 | 126,5 |

Il comportamento di questo sale rispetto all'acqua è stato studiato allo stesso modo che per il sale di sodio. Ecco le temperature di equilibrio per una serie di soluzioni che contengono tutte KH_2PO_4 e H_3PO_4 nello stesso rapporto.

| $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in peso | $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in molecole | Temperature di saturazione |
|---|---|-------------------------------|
| 0 | 0 | 0° |
| 3,337 | 0,27 | — 0,6 |
| 8,284 | 0,69 | — 1,7 |
| 12,13 | 1,05 | — 2,5 |
| 20,50 | 1,94 | — 5,7 |
| 29,43 | 3,11 | — 6,7 |
| 36,98 | 4,32 | — 9,2 |
| 45,80 | 6,10 | circa 0 |
| 50,33 | 7,21 | + 10,9 |
| 68,44 | 14,30 | 65,2 |
| 72,43 | 16,81 | 78,0 |
| 77,60 | 21,05 | 87,5 |
| 85,88 | 31,86 | 105,5 |
| 92,18 | 47,57 | 120,0 |
| 95,73 | 63,31 | 134,5 |
| 96,10 | 65,47 | 135,0 |
| 98,85 | 88,88 | 137,5 |
| 100,00 | 100,00 | 139,0 |

La curva che si può costruire con questi numeri si riferisce tutta a separazione di ghiaccio e di KH_2PO_4 .

Sale di ammonio.

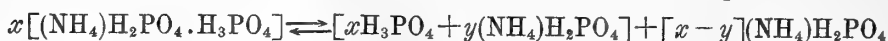
Staudenmayer aveva solo accennato alla possibile esistenza di un sale di ammonio simile a quelli di potassio e di sodio; e infatti noi lo abbiamo ottenuto sciogliendo a caldo la quantità necessaria di $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ in acido fosforico. Ha la forma di aghetti piccoli, splendenti, estremamente deliquescenti. Il sale preparato di recente è perciò sempre umido e dà all'analisi una quantità di P_2O_5 un po' inferiore al calcolato; solo dopo lunga dimora sopra l'anidride fosforica si riesce a togliergli tutta l'umidità e ad avere un sale perfettamente secco.

L'analisi di esso ci ha dato i seguenti risultati:

| | |
|---------------------------|-------|
| P_2O_5 | 66,27 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ | 12,15 |

Al sale spetta perciò una formola simile a quella dei sali di potassio e di sodio: $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, per la quale si calcola $\text{P}_2\text{O}_5 = 66,65$ e $(\text{NH}_4)_2\text{O} = 12,25$ %.

Scaldando il sale da solo, fra 77° e 78° esso subisce una fusione parziale dando una soluzione di fosfato monoammonico in acido fosforico, mentre resta nel fondo il fosfato monoammonico solido. La trasformazione che qui si compie, come nel caso del potassio, è rappresentata dall'equazione:



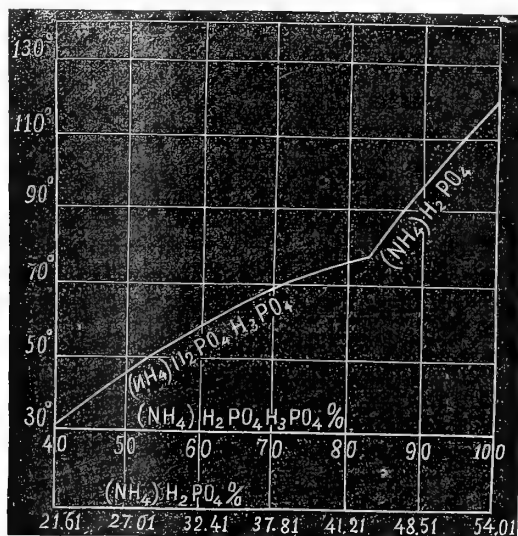
Elevando la temperatura la parte solida va man mano diminuendo finché a 118° è tutto sciolto.

La solubilità in acido fosforico l'abbiamo determinata allo stesso modo che per i sali di sodio e di potassio.

Ecco i valori che abbiamo ottenuti:

| $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in peso | $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ % in peso | Temperature di saturazione |
|---|---|-------------------------------|
| 41,85 | 22,60 | 33° |
| 46,94 | 25,35 | 43,1 |
| 53,54 | 28,91 | 50,2 |
| 69,73 | 37,67 | 67,9 |
| 82,63 | 44,63 | 77,5 |
| 84,69 | 45,74 | 80,5 |
| 89,06 | 48,10 | 91 |

Con questi numeri possiamo costruire la curva di solubilità del sale di NH_4 in acido fosforico.



Come si vede, la curva presenta due rami che si incontrano a 78°, il punto di trasformazione del sale. Lungo un ramo si separa $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$; lungo l'altro $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$.

Come per i sali di sodio e di potassio anche per questo di ammonio abbiamo determinato una serie di temperature di equilibrio per soluzioni che contengono acido e sale nello stesso rapporto.

| $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in peso | $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ % in molecole | Temperature di saturazione |
|---|---|-------------------------------|
| 64,10 | 13,11 | 48,5° |
| 74,07 | 19,47 | 66,2 |
| 84,48 | 31,53 | 92,5 |
| 86,38 | 34,91 | 97,0 |
| 92,58 | 51,34 | 109,8 |
| 95,80 | 65,87 | 112,8 |
| 100,00 | 100,00 | 118 |

Da questi numeri si rileva che a contatto dell'acqua il sale di ammonio si decompone rapidamente.

E. M.





Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

- Serie 1^a — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei, Tomo XXIV-XXVI.
- Serie 2^a — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1^a TRANSUNTI.
2^a MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
3^a MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
- Vol. IV. V. VI. VII. VIII.
- Serie 3^a — TRANSUNTI, Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. I-XIII.
- Serie 4^a — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Vol. I-VII.
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. I-X.
- Serie 5^a — RENDICONTI della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Vol. I-XVII. (1892-1908). 2° Sem. Fasc. 1°.
RENDICONTI della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. I-XVI. (1892-1907). Fasc. 12°.
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Vol. I-VI. Fasc. 1°-16°.
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. I-XII. Fasc. 6°.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI
DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.^o — Roma, Torino e Firenze.

ULRICO HOEPLI. — Milano, Pisa e Napoli.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 5 luglio 1908.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

| | | |
|--|------|----|
| <i>Levi-Civita.</i> Sull'attrazione esercitata da una linea materiale in punti prossimi alla linea stessa | Pag. | 3 |
| <i>Bottazzi.</i> Ricerche chimico-fisiche sui liquidi animali. - II. Il contenuto in azoto proteico del siero del sangue dei diversi animali | » | 16 |
| <i>Bargellini e Melacini.</i> Sopra alcuni omologhi della naftalina (pres. dal Socio <i>Cannizzaro</i>) » | » | 26 |
| <i>Mazzucchelli e Inghilleri.</i> Su alcuni ozosani complessi del tungsteno (pres. dal Socio <i>Paternò</i>) » | » | 30 |
| <i>Parravano e Mieli.</i> Fosfati acidi (pres. dal Socio <i>Cannizzaro</i>) | » | 33 |

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCV.
1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XVII.^o — Fascicolo 2^o

2^o SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 19 luglio 1908.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO
PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonché il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - a) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - b) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - c) Con un ringraziamento all'autore. - d) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 19 luglio 1908.

Chimica. — Sull'origine dell'acido borico nei soffioni della Toscana. Nota del Socio R. NASINI.

In un mio lavoro intitolato: *I soffioni boraciferi e la industria dell'acido borico in Toscana*, da me presentato al VI Congresso internazionale di Chimica applicata, tenuto in Roma nel 1906, e pubblicato prima a parte coi tipi dell'Accademia dei Lincei e poi comparso negli Atti del Congresso stesso, riferendo sulle varie ipotesi escogitate per spiegare la formazione dei soffioni boraciferi e brevemente discutendone, io parlai anche di una ipotesi dell'ing. E. Perrone e così mi espressi:

« Un'altra ipotesi che sembra offrire un maggior grado di possibilità è quella di attribuire l'origine dell'acido borico alle tormaline. Dalla temperatura che hanno i soffioni, e da altre considerazioni di ordine geologico risulterebbe che essi vengono da profondità assai grande, da più migliaia di metri. I nostri studi sulla radioattività, la quale è specialmente in connessione con rocce antiche e non sedimentarie, conferma questa supposizione. D'altra parte, tra i diversi minerali, le tormaline sono assai ricche in boro. Di una connessione tra l'acido borico e le tormaline già si trovano accenni in un lavoro del Pilla ⁽¹⁾, sul quale richiamò la mia attenzione l'on. Ginori Conti: il Pilla così si espresse: « La dipendenza dei soffioni toscani dalle eruzioni granitiche porfiriche di Maremma è dimostrata ancora dall'abbondanza della tormalina nei graniti e ne' porfidi di quel paese. Tutti sanno che l'acido borico fa parte della composizione di questo minerale e

⁽¹⁾ Prof. Leopoldo Pilla, *Breve cenno sopra la ricchezza minerale della Toscana*, pag. 157. Pisa, 1845, presso Rocco Vannucchi.

ciò stabilisce un bellissimo nesso tra la produzione dell'acido borico nei soffioni e le eruzioni granitiche e porfiriche di Maremma ». Alle possibili relazioni tra l'acido borico e la tormalina hanno alluso anche altri autori come il Bischof e A. D'Achiardi, ma è merito dell'ing. Eugenio Perrone di avere nettamente formulata l'ipotesi che l'origine dei soffioni sia proprio da ricercarsi nell'azione dell'acqua sulle tormaline che si trovano nel granito (1).

« Le ragioni che egli adduce sono principalmente queste: 1° che la temperatura originale dei vapori non può essere inferiore ai 250° e che per conseguenza i vapori debbono venire da una profondità fra gli 8000 e i 5000 metri; 2° che a quella profondità con tutta probabilità si trovano nella regione le rocce granitiche tormalinifere, il cui tipo predominante ha i caratteri specifici dei graniti dell'Elba, del Giglio, di Gavorrano e di Campiglia; 3° che le tormaline sono assai ricche di boro; quella verde dell'Elba contiene 7,58 di anidride borica, quella nera nel Giglio 5,56.

« Questa ipotesi dell'ing. Perrone resterebbe anche avvalorata dal fatto che i graniti tormaliniferi dell'Elba, da noi appositamente esaminati, sono notevolmente radioattivi, tra le rocce comuni. Inoltre, contrariamente ai risultati negativi ottenuti dal Bechi, il quale disse di avere esaminato anche le tormaline dell'Elba, noi facendo passare vapor d'acqua riscaldata ad elevata temperatura sopra le tormaline tolte da questi graniti abbiamo ottenuto acido borico nell'acqua di condensazione; in altre prove abbiamo visto che in tal modo si possono ottenere prodotti gassosi radioattivi. Le nostre esperienze avvalorerebbero quindi assai l'ipotesi dell'ing. Perrone.

« Se poi tanto l'acido borico dei soffioni quanto il boro della tormalina abbiano una provenienza più profonda, vale a dire dal magma contenente vapor d'acqua e acido borico, cosicchè acido borico dei soffioni e tormalina abbiano una comune origine invece che l'uno derivare dall'altra, è cosa che naturalmente non può restare che indecisa.

« Certo è però che l'ipotesi del Perrone si presenta come la più ragionevole, perchè essa invoca l'esistenza di un minerale di boro che realmente esiste, ed esiste con molta probabilità alla profondità da cui presumibilmente provengono i vapori: inoltre questo minerale dà per azione del vapor d'acqua acido borico e può impartire la radioattività ai gas e vapori che poi escono dalla terra. Bene inteso che gli altri prodotti contenuti nei vapori dei soffioni possono avere un'origine assai differente e più superficiale, così l'anidride carbonica dalla decomposizione dei calcari, il metano, il petrolio e l'ammoniaca da decomposizione di sostanza organica, l'idrogeno solforato dall'azione dell'anidride carbonica e del vapore d'acqua sui solfuri e così via dicendo ».

È facile vedere che io parlai come chimico e non come geologo o mineralogista, non avendo come tale la più piccola competenza: io dissi so-

(1) *Carta idrografica d'Italia, Fiora, Chiarone, ecc.*, pag. 256. Roma, 1904.

stanzialmente: questa ipotesi si presenta meglio delle altre, giacchè realmente il granito tormalinifero può essere abbastanza ricco in boro; per azione dell'acqua in vapore su di esso si ha acido borico: inoltre questo granito è radioattivo: quindi i gas che si hanno per azione del vapor d'acqua su di esso possono essere pure radioattivi e radioattivi sono i gas dei soffioni.

Geologi e mineralogisti credono non sufficiente l'ipotesi del Perrone ed io, come è ben naturale, non ho nulla da obiettare. Il prof. G. D'Achiardi, che mi ritiene quasi autore dell'ipotesi insieme coll'ing. Perrone, mentre io non ho fatto che esaminarla dal solo punto di vista dal quale un chimico poteva esaminarla, in una sua interessante Memoria ⁽¹⁾ espone, con molto acume e molta dottrina, le ragioni per le quali ritiene che essa non sia sostenibile, e tra queste la principale, alla quale si associa quell'insigne geologo che è Bernardino Lotti, è la seguente ⁽²⁾, che è « insufficiente il materiale tormalinico dei graniti terziari alla somministrazione dell'acido borico ai soffioni, perchè questi graniti non sono tormaliniferi, almeno in modo visibile, che nelle parti periferiche e nei filoni pegmatitici ». E, ripeto, io proprio non ho nulla da dire nè prò nè contro, limitandomi ad affermare che qualitativamente dai graniti tormaliniferi contenenti boro si ha per azione del vapor d'acqua acido borico e si possono avere gas radioattivi. Del rimanente credo che la questione vada esaminata ancora più profondamente e mi riservo di sottoporre alcuni graniti tormaliniferi a quei processi di distillazione di cui si è occupato con tanto successo A. Gauthier nei suoi ultimi lavori. Ma c'è un punto nella Memoria del D'Achiardi che non posso lasciare senza risposta. Egli dice (p. 14 della Memoria); « aggiungerò che la radioattività riscontrata da Nasini per le emanazioni dei soffioni, per il granito tormalinifero dell'Elba e per i prodotti di decomposizione delle tormaline, non è certo un carattere che possa servire a stabilire fra essi un legame. Altrimenti tutte le sorgenti termominerali, tutte le emanazioni gassose dovrebbero provenire da rocce granitiche, essendo tutte più o meno radioattive! Invece il carattere della radioattività, così costante nelle emanazioni gassose, come nelle rocce ipogee, può esserci, se mai, di appoggio a farci ritenere il fenomeno dei soffioni boriferi come un fenomeno puramente vulcanico ».

Io non so perchè il chiarissimo e carissimo Collega faccia dei ragionamenti così... così strani e poi li attribuisca a me. Io dissi: se i vapori provengono da graniti tormaliniferi questa ipotesi potrebbe spiegare anche la radioattività che essi vapori posseggono: giacchè qualunque ipotesi si faccia bisognerà bene, perchè sia completa, che essa renda conto anche della radio-

(1) G. D'Achiardi, *Considerazioni critiche sulla origine dell'acido borico nei soffioni boriferi della Toscana*. Atti della Soc. toscana di scienze naturali. Mem. Vol. XXIII anno 1907.

(2) B. Lotti, *Sulla provenienza dell'acido borico nei soffioni della Toscana*. Rassegna mineraria dell'industria chimica. XXVI, n. 14, 11 maggio 1907.

attività e l'ipotesi del Perrone ne rende conto, mentre non ne renderebbe conto p. es. l'ipotesi del Bechi riguardante i serpentinei. Io non mi sono mai sognato di fare questo bel ragionamento; i graniti tormaliniferi sono attivi; i gas dei soffioni sono attivi; quindi questi derivano da quelli. Non sono ancor giunto — sebbene non più giovanissimo — a fare certi ragionamenti! L'ipotesi del Perrone non urta contro il ragionamento molto ovvio che, i gas essendo radioattivi si deve attribuire loro un'origine che spieghi la loro radioattività. Ma ci sono tante rocce radioattive che non sono graniti e ci sono tanti graniti che non sono radioattivi, e questo ben sa il chiarissimo Collega, il quale, leggendo i miei lavori, si persuaderà che questo da un pezzo sapeva anch'io per esperienze fatte su diverse decine di minerali e di rocce!

Chimica — *Sopra l'ozonizzazione dell'aria per azione dei sali e dell'emanazione di radio.* Nota del Socio R. NASINI e di M. G. LEVI (1).

La questione se i sali di radio e l'emanazione che da essi proviene abbiano il potere di ozonizzare l'ossigeno e l'aria si ritiene in generale risolta in senso positivo, e in tutte quasi le pubblicazioni monografiche e riassuntive sull'argomento si dà come fatto ormai accertato che ozono si produce. Ora in realtà le cose stanno così dal punto di vista sperimentale: la sig.^{ra} Curie e il Giesel affermano che esso si forma, il Ramsay e il Soddy invece lo negano.

La sig.^{ra} Curie nella sua celebre Memoria, *Recherches sur les substances radioactives*, afferma (2) in base ad esperienze già eseguite con P. Curie (3) che i composti di radio ozonizzano l'aria; essa dice « I raggi che escono da una boccetta chiusa contenente del radio non producono ozono nell'aria che attraversano; al contrario un forte odore di ozono si sviluppa quando si apre l'ampolla. Generalmente l'ozono si produce nell'aria quando c'è comunicazione diretta tra questa e il radio. È sufficiente la comunicazione anche per un condotto estremamente stretto: sembra che la produzione di ozono sia connessa alla propagazione della radioattività indotta ».

Nella Memoria sopra citata i coniugi Curie così si esprimevano: « I raggi emessi dai sali di bario radiferi molto attivi sono capaci di trasformare l'ossigeno in ozono. Quando si conserva il sale radioattivo in una boccetta chiusa, si sente nettamente, aprendola, un odore di ozono. È il signor Demarçay che ha scoperto questo fenomeno con un cloruro di bario radifero molto attivo che noi gli avevamo mandato in una piccola boccetta

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

(2) S. Curie, *Recherches sur les substances radioactives*, 2^a ediz. pag. 103.

(3) S. e P. Curie, *Comptes Rendus*, 1899, 129, 823.

chiusa per i suoi studi spettroscopici. Se la boccetta rimane aperta l'odore diminuisce; perchè esso riprenda la sue intensità primitiva basta richiudere la boccetta per una diecina di minuti ». Essi aggiungevano poi di essersi accertati anche colle carte reattive e che il fenomeno stesso si produce pure mettendo il cloruro di bario radifero sulle carte, ed inoltre che, sebbene tutti i prodotti che davano ozono fossero molto attivi e quindi luminosi, la loro azione non era in nessun modo in relazione colla luminosità.

Il Giesel ⁽¹⁾ a proposito di queste esperienze dei Curie dice che le condizioni in cui si produce l'ozono non sono ben precisate. Egli, per parte sua, con un campione di un sale di radiobario in principio non potè apprezzare che un debole odore di bromo, ma però una volta potè accertarsi che l'aria, anche a una certa distanza dalla scatoletta di gomma indurita che era posta vicino a una stufa scaldata, aveva nettamente e fortemente odore di ozono. Il Giesel aggiunge che non può dire se la produzione di ozono fosse favorita dalla grande secchezza dell'aria in vicinanza della stufa.

A proposito di questa formazione di ozono, come dicemmo generalmente accettata nelle pubblicazioni monografiche e nei trattati, il Rutherford ⁽²⁾ così si esprime: « I raggi che provengono da preparazioni attive di radio cambiano l'ossigeno in ozono. La sua presenza può essere svelata all'odore e all'azione sulle carte di ioduro di potassio. Questo effetto è dovuto ai raggi α e β del radio e non ai raggi luminosi che esso emette. Poichè si richiede dell'energia per trasformare l'ossigeno in ozono, questa deve provenire dalla energia delle radiazioni ».

Il Ramsay invece ha sempre negato tale formazione di ozono, ed anche nel suo più recente lavoro la nega in base alle seguenti esperienze ⁽³⁾. « Una boccetta contenente 70 milligrammi di bromuro di radio sciolti nell'acqua venne saldata a un piccolo tubo od U contenente una soluzione di ioduro potassico debolmente acida e amidata. Per sette giorni delle bolle di gas passarono a traverso la soluzione, ma non si vide apparire alcuna colorazione bleu neanche scaldando l'ampolla in modo da poterne estrarre tutto il bromo messo in libertà. Ciò escludeva ugualmente la presenza di ozono. Si è potuto notare che aprendo una capsula contenente del bromuro di radio si sente odore di ozono: io ho aperto diverse capsule, ma non ho mai potuto controllare questo fatto. Di più le esperienze fatte per più di due anni consecutivi confermano questa conclusione. I gas provenienti da 212 milligrammi di bromuro di radio sono stati estratti ogni due o tre giorni per mezzo di una pompa di Töpzer. Il mercurio non presentava nessuna traccia di ossi-

(1) F. Giesel, *Ueber radioactive Substanzen etc.* Collezione dell'Ahrens. Enke. Stuttgart, 1902, pag. 16.

(2) Rutherford, *Radioactivity*. 2^a ediz., pag. 213. Cambridge, 1905.

(3) Sir W. Ramsay, *The chemical action of the radium emanation*. Part I. *Action on distilled Water*. Trans. Chem. Society, 91, 931, anno 1907,

dazione: non era assolutamente diventato opaco e non aveva nessuna tendenza ad aderire alle pareti della pompa. Ora è noto che una traccia di ossigeno ozonizzato basta per rendere il mercurio aderente alle pareti e mettere la pompa fuori di uso. Si può ritenere come sicuro che ozono non si produce per azione di bromuro di radio sull'acqua, non essendo presenti sostanze organiche. Mi mancano esperienze per mostrare se la presenza di sostanze organiche non conduca alla sua formazione ».

Anche il Soddy ⁽¹⁾ si mostra dubbioso circa la produzione dell'ozono. Egli dice: « Anche la produzione di ozono dell'ossigeno sembra un po' dubbia. Certo esso non si forma in molti casi, in cui si protrebbe aspettare. Ma non vi è dubbio che l'ossigeno sotto l'influenza del radio e della emanazione diventa molto attivo e alla temperatura ordinaria produce sotto questa azione delle ossidazioni di cui non è capace nelle circostanze usuali. Il mercurio viene cambiato in ossido giallo e si forma anidride carbonica quando l'emanazione accumulata nell'ossigeno viene in contatto con sostanze contenenti carbonio ». E il Soddy aggiunge che si protrebbe ammettere che la molecola dell'ossigeno venisse dissociata dai raggi e i singoli atomi provocassero queste ossidazioni come fa l'ossigeno nascente. « Per l'unione di un atomo e di una molecola si produrrebbe ozono, ma certo questo non si ha in tutti i casi. La produzione di ozono, se pure ha luogo, si può quindi considerare come un caso speciale del processo generale, cioè della formazione di ossigeno atomico ».

In relazione con alcune nostre indagini, che miravano a spiegare la presenza dell'ozono in vicinanza di rocce fortemente radioattive e di acque cariche di emanazione ⁽²⁾, noi ci siamo occupati di questo argomento ed abbiamo più volte potuto osservare con sicurezza che ozono si produce nelle seguenti condizioni. Una boccetta contenente 5 milligrammi di bromuro di radio disciolti in 30 c. c. di acqua veniva introdotta aperta in un pallone di 5 litri di capacità pieno di aria, che veniva lasciato a sè a temperatura ordinaria per alcune ore, avendo cura di chiudere il pallone, colla boccetta in esso sospesa, con un vetro smerigliato. Si notava nettissimo l'odore caratteristico dell'ozono e si potevano avere anche, un po' lente, ma sicure, le reazioni caratteristiche dell'ozono su carte reattive preparate di fresco con joduro potassico e salda di amido, con joduro potassico e fenoltaleina. Ripetendo le esperienze, chiudendo però il pallone con tappo di sughero o di gomma, non si osservava più la produzione di ozono, nè all'odore nè alle carte reattive: parrebbe quindi che esso venisse distrutto.

E nemmeno abbiamo mai osservato l'odore di ozono aprendo la boccetta, che, per essere assai piccola, era quasi ripiena della soluzione del sale.

⁽¹⁾ Soddy, *Die Radioaktivität*, pag. 135. Leipzig, 1904.

⁽²⁾ R. Nasini e M. G. Levi, *Studio chimico-fisico sulla sorgente di Fiuggi presso Anticoli di Campagna*. Gazz. chimica italiana, XXXVIII, pag. 190, 1908.

Abbiamo anche cercato di stabilire se l'emanazione di per sè poteva produrre l'ozonizzazione. L'esperienza si conduceva nel seguente modo. Si arricchiva di emanazione, per mezzo della solita soluzione di bromuro di radio, l'aria contenuta in un grande pallone: poi, dopo aver tolto il bromuro di radio, si spingeva quest'aria in un altro pallone pieno di acqua, aspirandola facendo uscire l'acqua: l'aria passava da un pallone all'altro dopo aver traversato lentamente un tubo scaldato e questo allo scopo di distruggere l'ozono formatosi: il pallone era chiuso con tappo foderato di stagnola. In questo modo non abbiamo mai potuto osservare formazione di ozono. Non oseremmo però affermare che l'esperienza sia decisiva. Potrebbe darsi che, concentrando l'emanazione molto più di quello che noi abbiamo potuto fare, essa di per sè sola ozonizzasse l'aria nelle condizioni che abbiamo indicato.

Ci sembra, concludendo, che non sia dubbia la produzione dell'ozono in presenza di sali di radio in soluzione tenendo aperto il recipiente in una atmosfera di aria o di ossigeno. La differenza sostanziale tra le nostre esperienze e quelle del Ramsay consiste in ciò, che noi abbiamo agito in presenza di molta aria.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sui liquidi degli animali.* - III. *Variazioni della conduttività elettrica, viscosità e tensione superficiale del siero del sangue durante la dialisi* ⁽¹⁾.
Nota del Corrisp. F. BOTTAZZI, G. BUGLIA e A. JAPPELLI.

Queste ricerche sono state fatte ciascuna volta sullo stesso siero di sangue; ma le condizioni in cui aveva luogo la dialisi furono diverse. In alcuni casi ci si servì di dializzatori di pergamena artificiale, in altri di dializzatori di « viscosi » (Leune); a volte il liquido interno fu agitato, a volte no; a volte i campioni tolti a intervalli determinati furono filtrati, altre volte no; anche l'acqua esterna qualche volta fu cambiata, per lo più no, ecc. Gli effetti del variare di alcune di queste condizioni sono brevemente esposti qui appresso.

Del siero di sangue abbiamo determinato la conduttività elettrica ⁽²⁾, la viscosità ⁽³⁾ e la tensione superficiale ⁽⁴⁾; naturalmente, abbiamo anche

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

(2) Metodo di Kohlrausch.

(3) Propriamente nel testo sono riferiti i valori del tempo di deflusso (*t*) del siero, sempre per il medesimo viscosimetro di Ostwald (il volume del liquido, la temperatura era sempre la stessa); in minuti, secondi e quinti di secondo.

(4) Propriamente nel testo sono riferiti i valori del dislivello del liquido (petrolio bollito) nelle due branche del manometro. Per il metodo, ved. G. Fano e M. Mayer, Arch. di Fisiol., IV, 1907, pp. 165-177.

preso nota del momento in cui il siero incominciava a intorbidarsi, del momento in cui il precipitato di globulina incominciava a depositarsi, ecc.; e qualche volta abbiamo misurato anche la variazione totale di volume che subiva il siero nel dializzatore.

In due grafici (I e II) abbiamo riassunti i risultati di due esperimenti (Esp. V e VI) che differiscono fra loro essenzialmente perchè in uno la viscosità diminuisce sempre, mentre nell'altro prima diminuisce un poco e poi aumenta.

ESPERIMENTO I (10 marzo 1908).

75 cm³ di siero di sangue di cane sono messi a dializzare in tubo di pergamena artificiale contro acqua distillata (circa 2 litri). Ogni ora se ne toglie un campione, di cui si determina il tempo di deflusso (*t*) per il viscosimetro di Ostwald alla temperatura di 37° e la conduttività elettrica alla stessa temperatura. La dialisi avviene alla temperatura dell'ambiente (13°-14° C).

| Ore dal principio della dialisi | Volume di siero tolto in cm ³ | Ore alle quali si fanno le determinaz. | <i>t</i> (H ₂ O <i>t</i> = 0'.51". ¹ / ₅ "') | <i>k</i> |
|--|--|--|---|--------------------------|
| (Siero normale) 0 | 3 | 9 e 15' am | 1'.10" | 16417 × 10 ⁻⁶ |
| 1 | 3 | 10 e 15' " | — | 10696 " |
| 2 | 4 | 11 e 15' " | 1'.12". ¹ / ₅ "' | 7742 " |
| 3 | 4 | 12 e 15' pm | 1'.12" | 4481 " |
| 4 | 4 | 1 e 15' " | 1'.14". ³ / ₅ "' | 3648 " |
| 5 | 4 | 2 e 15' " | 1'.15". ³ / ₅ "' | 2227 " |
| 6 | 4 | 3 e 15' " | 1'.17" | 2005 " |
| 7 | 4 | 4 e 15' " | 1'.17" | 1799 " |
| Si sospende la dialisi. La si ricomincia il giorno appresso. | | | | |
| Prima di ricominciare la dialisi. | | | | |
| 7 bis | 4 | 12 e 40' pm | 1'.13". ⁴ / ₅ "' | 1742 " |
| 8 | 4 | 1 e 40' " | 1'.12" | 1548 " |
| 9 | 4 | 2 e 40' " | 1'.14" | 1486 " |
| 10 | 4 | 3 e 40' " | 1'.13" | 1376 " |
| 11 | 4 | 4 e 40' " | 1'.12". ¹ / ₅ "' | 1324 " |
| 12 | 4 | 5 e 40' " | 1'.12". ³ / ₅ "' | 1294 " |

Totale ore 12 Tot. cm.³ 54

La quantità di siero rimasta nel dializzatore è = 34 cm³. La quantità di siero tolto per le successive determinazioni è = cm³ 54. Cm³ 34 + cm³ 54 = cm³ 88 - 75 = cm³ 13. Dunque sono entrati nel dializzatore cm³ 13 di acqua.

L'esperimento fu diviso in due periodi. Durante il primo periodo si ebbe un aumento progressivo del tempo di deflusso; durante il secondo periodo il tempo di deflusso si trovò di nuovo minore e rimase pressochè costante nelle sei determinazioni che furono fatte.

Questo risultato può spiegarsi nel seguente modo:

Il siero non fu mai filtrato prima della determinazione di *t*. Ora, verso la sesta ora di dialisi si osserva che il siero diventa molto torbido, per la precipitazione delle

globuline. Questa precipitazione, con la quale coincide il massimo valore di t , è preannunziata dall'aumentare del tempo di deflusso, che si comincia a constatare fin dalla seconda, e più ancora fin dalla quarta ora di dialisi.

Lasciato il siero, fuori dal liquido esterno, fino al giorno appresso, naturalmente le globuline precipitate si depositarono al fondo del dializzatore, in guisa che il siero soprastante, che era preso per fare le determinazioni di t e di K , era limpido, privo di granuli colloidali.

Evidentemente, a ciò è dovuta la diminuzione dei valori di t osservata nel secondo periodo, e quindi anche la differenza fra i valori di t delle ultime determinazioni del primo periodo e quelli delle determinazioni del secondo periodo.

Questa interpretazione sarà confermata da alcuni dei seguenti esperimenti.

La conduttività elettrica presenta una caduta rapidissima nelle prime quattro ore; la diminuzione consecutiva avviene poi meno rapidamente.

La precipitazione delle prime porzioni di globulina, a giudicare dall'aspetto del siero preso dal dializzatore, avviene quando la diffusione degli elettroliti cessa di essere rapida e diviene più lenta.

ESPERIMENTO II (14 marzo 1908).

Cm³ 50 di siero di sangue di bue sono dializzati in dializzatore di "viscose" (Leune). Ogni mezz'ora si determina il tempo di deflusso e la conduttività del liquido. La dialisi e le determinazioni di t e di K sono fatte alla temperatura ambiente di 13°-14° C. Il liquido preso ciascuna volta dal dializzatore (circa 6 cm³) non era filtrato; dopo le determinazioni veniva rimesso nel dializzatore; naturalmente una piccola quantità ne andava perduta.

| Ore di dialisi | Ora alla quale si fa la determinazione | t (H ₂ O, $t =$ 1'.17". ⁴ / ₅ " | k |
|----------------|--|--|-------------------------|
| | 8 e 30' am. | 2'.52". ⁴ / ₅ " | 8705 × 10 ⁻⁶ |
| 0 e 30' | 9 " | 2'.53". ¹ / ₅ " | 7018 " |
| 1 | 9 e 30' " | 2'.53". ³ / ₅ " | 5949 " |
| 1 e 30' | 10 " | 2'.55". ³ / ₅ " | 5144 " |
| 2 | 10 e 30' " | 2'.57" | 4121 " |
| 2 e 30' | 11 " | 2'.58" | 3707 " |
| 3 | 11 e 30' " | 2'.58". ² / ₅ " | 3312 " |
| 3 e 30' | 12 " | 3'. 0". ² / ₅ " | 2917 " |
| 4 | 12 e 30' pm. | — | — |
| 4 e 30' | 1 " | — | — |
| 5 | 1 e 30' " | 3'. 2". ⁴ / ₅ " | 2088 " |
| 5 e 30' | 2 " | 3'. 1" | 1979 " |
| 6 | 2 e 30' " | 3'. 2". ³ / ₅ " | 1651 " |
| 6 e 30' | 3 " | 3'. 0". ³ / ₅ " | 1525 " |
| 7 | 3 e 30' " | 2'.56". ² / ₅ " | 1458 " |
| 7 e 30' | 4 " | 2'.56". ¹ / ₅ " | 1348 " |

Sospesa la dialisi, si trovano nel dializzatore 47 cm³ di liquido; 3 cm³ di liquido sono andati perduti.

In questo esperimento, si ebbe anche una caduta della conduttività elettrica a meno della metà del valore primitivo già entro le prime due ore. Il massimo di tempo di deflusso fu raggiunto verso la quinta ora, quando la conduttività era ridotta a circa un quarto del valore primitivo; rimase presso che stazionario per un certo tempo (periodo

di sospensione dei granuli colloidali); poi il tempo di deflusso tornò ad abbassarsi (periodo di deposizione del precipitato con progressiva chiarificazione del siero).

Degno di nota è il fatto che il siero, filtrato alla fine delle otto ore di dialisi, aveva già perduto la capacità di coagulare al calore di ebullizione.

ESPERIMENTO III (21 marzo 1908).

Questo esperimento differisce dagli altri in ciò, che il siero invece di essere messo tutto in un solo dializzatore, fu distribuito in sette piccoli dializzatori di « viscosi » (Leune), nella quantità di circa 6 cm³ per ciascuno. I dializzatori furono tutti sospesi in un grande recipiente pieno di acqua distillata, e a ogni ora si esaminò il siero contenuto in uno di essi. Temperatura alla quale erano fatte le dialisi e le determinazioni di *t* e di *k*: 13°-14° C.

Ore 9 e 30' am. — Siero normale $t = 2'.47''.\frac{1}{5}$ $k = 8462 \times 10^{-6}$.
 " 10 e 30' " — " " $t = 2'.45''$ $k = 4271$ "

Alle ore 11 e 30' am. la precipitazione delle globuline è già evidente in 3 dei sette dializzatori.

Ore 12 m. — Siero normale $t = 2'.45''$ $k = 1930 \times 10^{-6}$.

La precipitazione è avvenuta in tutti i dializzatori, sebbene in grado diverso.

Ore 1 pm. — Siero normale. $t = 2'.51''$ $k = 1514 \times 10^{-6}$.
 " 2 " — " " $t = 2'.39''.\frac{3}{5}$ $k = 947$ "

L'esperimento non dette risultati soddisfacenti; e la ragione è manifesta. I tubi non potevano avere pareti che permettessero in modo identico la dialisi, e quindi in alcuni la precipitazione delle globuline avvenne prima, in altri dopo. I valori di *t* e di *k* non sono quindi paragonabili fra loro.

Una cosa risultò evidentissima: che la conduttività già alla fine della prima ora di dialisi era diminuita della metà! Ciò era dovuto naturalmente alla piccolezza del volume di liquido che dializzava, e quindi alla relativa grandezza della superficie attraverso la quale avveniva la diffusione degli elettroliti.

ESPERIMENTO IV (24 marzo 1908).

Cm³ 60 di siero di sangue di bue sono messi a dializzare, alla temp. di 13°,5-14°,5 C. in un grande dializzatore di « viscosi » (Leune). Ogni ora se ne toglie un campione di 5 cm³, che vien filtrato e poi serve per le determinazioni di *t* e di *k* alla temperatura dell'ambiente (13°,5-14°,5 C). I campioni non sono rimessi nel dializzatore, così che il volume del siero man mano diminuisce.

| Ore di dialisi | Ora alla quale si prende il campione di siero | <i>t</i> (H ₂ O, <i>t</i> = 1'.17''. $\frac{4}{5}$) | <i>k</i> |
|--|---|---|-------------------------|
| — | 10 am. | 2'.18''. $\frac{2}{5}$ '' | 9181 × 10 ⁻⁶ |
| 1 | 11 " | 2'.18''. $\frac{2}{5}$ '' | 6655 " |
| 2 | 12 " | 2'.16''. $\frac{1}{5}$ '' | 4963 " |
| 3 | 1 pm. | 2'.15'' | 3980 " |
| 4 | 2 " | 2'.11''. $\frac{4}{5}$ '' | 3424 " |
| (Alle ore 2 e 30' si vede già la parete del dializzatore coperta di un tenue strato di precipitato). | | | |
| 5 | 3 " | 2'. 9''. $\frac{3}{5}$ '' | 2143 " |
| 6 | 4 " | 3'.10''. $\frac{2}{5}$ '' | 1616 " |
| 7 | 5 " | 2'.10''. $\frac{1}{5}$ '' | 1157 " |

(La dialisi continua per tutta la notte, fino al giorno appresso).

24

10 am. del giorno 2'.12".2/s" seguente.

597 "

In questo esperimento, tanto la conduttività elettrica quanto il tempo di deflusso nelle prime ore diminuiscono notevolmente, fino alla quinta ora. Dalla quinta ora in poi, la conduttività elettrica continua a diminuire, ma più lentamente, mentre il tempo di deflusso torna ad aumentare.

Il comportamento della conduttività elettrica non presenta per ciò nulla di essenzialmente diverso da quanto abbiamo osservato negli altri esperimenti. Nel comportamento della viscosità del siero, invece, osserviamo che essa prima diminuisce e poi torna un poco ad aumentare.

Lo stesso siero serve per le determinazioni di tensione superficiale.

Cm³ 60 di siero di sangue di bue sono messi a dializzare alla temp. di 13°,5-14°,5 in un dializzatore di « viscose » (Leune). Ogni ora se ne toglie un campione di 5 cm³, che vien filtrato e poi serve per la determinazione della tensione superficiale. I campioni non sono rimessi nel dializzatore, così che il volume del siero man mano diminuisce. Durante questo esperimento l'acqua distillata del vaso contenente il dializzatore non venne mai cambiata. Le determinazioni di tensione superficiale sono fatte a 37° C.

| Ore di dialisi | Ora alla quale si prende il campione di siero | Dislivello del liquido del manometro in mm. |
|--|---|---|
| — | 10 am | 36.5 |
| 1 | 11 " | 36.5 |
| 2 | 11 " | 36.5 |
| 3 | 1 pm. | 36.1 |
| 4 | 2 " | 35.7 |
| (Alle ore 2 e 30' si vede già la parete del dializzatore coperta di un tenue strato di precipitato). | | |
| 5 | 3 " | 34.7 |
| 6 | 4 " | 35.7 |
| 7 | 5 " | 35.2 |

(La dialisi continua la notte, fino al giorno appresso).

24

10 am. al giorno seguente 35.2

ESPERIMENTO V (27 marzo 1908).

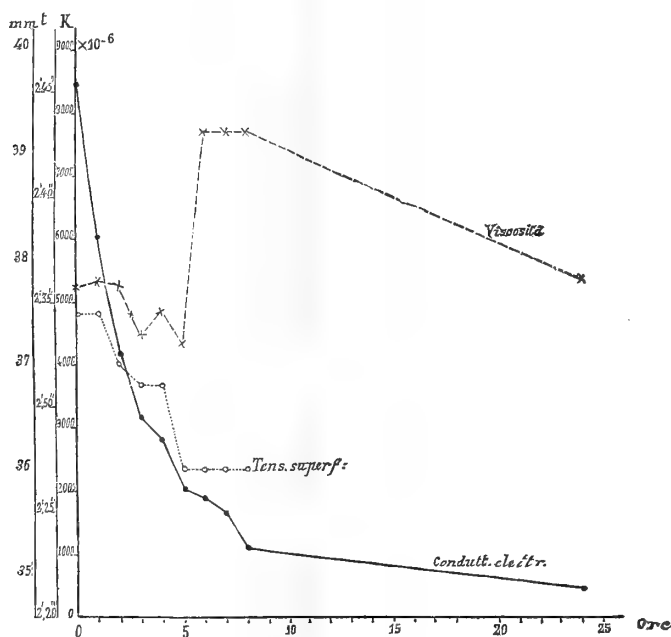
Cm³ 50 di siero di sangue di bue sono messi in un dializzatore di « viscose » (Leune), nel quale pesca un agitatore automatico (bastoncino di vetro torto a spirale) messo in movimento da un motorino elettrico. Ciò è fatto allo scopo di rimescolare perfettamente il siero e ottenere un'omogenea ripartizione dei granuli, quando avviene la precipitazione delle globuline. Naturalmente, il rimescolamento deve anche accelerare la diffusione dei cristalloidi. Tale accelerazione è inoltre agevolata cambiando ogni ora l'acqua distillata del vaso. La dialisi vien fatta a una temperatura costante di 5° C.; le determinazioni di t e di k sono fatte a 14°-15° C. I campioni di siero, ciascuno di 5 cm³, non sono filtrati prima di determinare t e k , nè restituiti al liquido originale.

| Ore di dialisi | Ore in cui si fanno le determinazioni | t ($H_2O, t = 1'.15''.1/5''$) | k |
|----------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| — | 10 am. | $2'.35''.3/5''$ | 8422×10^{-6} |
| 1 | 11 " | $2'.36''$ | 6010 " |
| 2 | 12 " | $2'.35''.4/5''$ | 4261 " |
| 3 | 1 pm. | $2'.33''.3/5''$ | 3224 " |
| 4 | 2 " | $2'.34''.3/5''$ | 2882 " |
| 5 | 3 " | $2'.33''$ | 2044 " |
| 6 | 4 " | $3'.43''$ | 1840 " |
| 7 | 5 " | $2'.43''$ | 1380 " |
| 8 | 6 " | $2'.43''$ | 1140 " |

(La dialisi continua tutta la notte, fino al giorno appresso).

| | | | |
|----|-----------------------------|-----------|-------|
| 24 | 10 am. del giorno appresso. | $2'.36''$ | 494 " |
|----|-----------------------------|-----------|-------|

I campioni tolti alle ore 4, 5 e 6 pm. furono esaminati il giorno appresso, vale a dire dopo che il precipitato globulinico si era depositato al fondo dei vasetti, in cui era stato conservato.



Curva I (Esp. 27 marzo 1908).

Lo stesso siero serve per le determinazioni di tensione superficiale.

Cm³ 50 di siero di sangue di bua sono messi in un dializzatore di « viscose » (Leune), nel quale pesca un agitatore automatico (bastoncino di vetro torto a spirale) messo in movimento da un motorino elettrico. La dialisi vien fatta a una temperatura costante di 5° C; le determinazioni di tensione superficiale sono fatte a 37° C. I campioni di siero

ciascuno di 5 cm³ non sono filtrati prima di determinare la tensione superficiale, nè restituiti al liquido originale. Durante questo esperimento l'acqua distillata del vaso contenente il dializzatore veniva cambiata ogni ora.

| Ore di dialisi | Ore in cui si fanno le determinazioni | Dislivello del liquido del manometro in mm. |
|----------------|--|---|
| — | 10 am. | 37.5 |
| 1 | 11 " (il liquido si fa opalescente) | 37.5 |
| 2 | 12 am. (si osservano piccoli fiocchi) | 37.0 |
| 3 | 1 pm. | 36.8 |
| 4 | 2 " (l'opalescenza del liquido è di molto aumentata) | 36.8 |
| 5 | 3 pm. | 36.0 |
| 6 | 4 " | 36.0 |
| 7 | 5 " | 36.0 |
| 8 | 6 " | 36.0 |

ESPERIMENTO VI (3 aprile 1908).

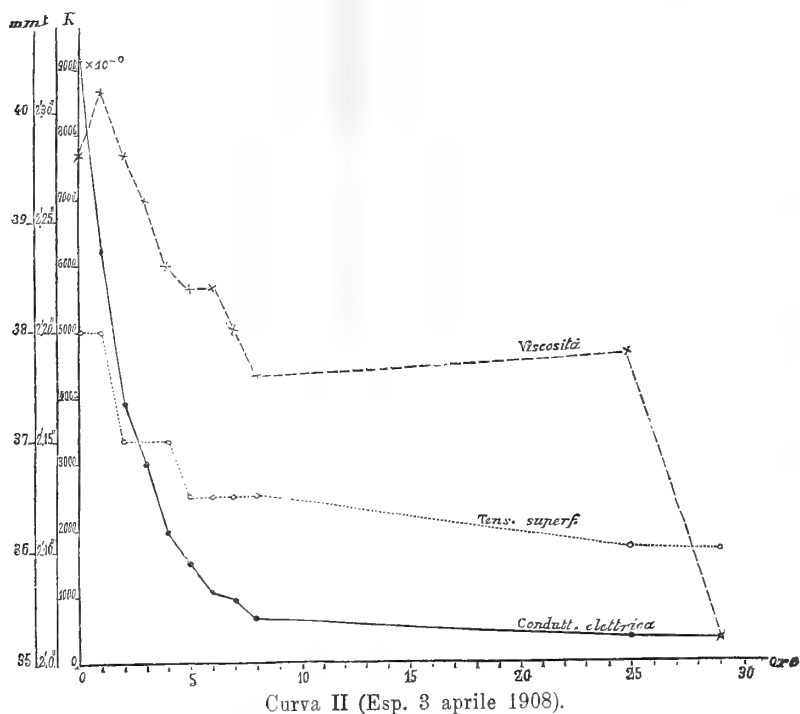
Cm³ 50 di siero di sangue di bue in dializzatore di « viscoso » (Leune). Dialisi a 5° C. Ogni ora si cambia l'acqua distillata nel vaso esterno. Il siero nel dializzatore è agitato continuamente nel modo detto dianzi. I campioni di siero, ciascuno di 5 cm³, sono filtrati, ma non più rimessi nel dializzatore. Le determinazioni di *t* e di *h* si fanno a 14°-15° C.

| Ore di dialisi | Ore in cui si fanno le determinazioni | <i>t</i> | <i>h</i> |
|----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| — | 9 e 15' am. | 2'.28". ⁴ / ₅ " | 9192 × 10 ⁻⁶ |
| 1 | 10 e 15' " | 2'.31". ² / ₅ " | 6268 " |
| 2 | 11 e 15' " | 2'.28". ⁴ / ₅ " | 3939 " |
| 3 | 12 e 15' pm. | 2'.26". ¹ / ₅ " | 3004 " |
| 4 | 1 e 15' " | 2'.23" | 1954 " |
| 5 | 2 e 15' " | 2'.22". ² / ₅ " | 1487 " |
| 6 | 3 e 15' " | 2'.22" | 1067 " |
| 7 | 4 e 15' " | 2'.20". ² / ₅ " | 977 " |
| 8 | 5 e 15' " | 2'.18". ³ / ₅ " | 795 " |
| 25 | 10 e 15' am. | 2'.19" | 417 " |
| 29 | 2 e 15' pm. | 2'. 6" | 366 " |

del giorno seguente.

Lo stesso siero serve per le seguenti determinazioni di tensione superficiale.

Cm³ 50 di siero di sangue di bue in dializzatore di « viscoso » (Leune). Dialisi a 5° C. Il siero nel dializzatore è agitato continuamente come nell'esperimento del 27 marzo. I campioni di siero, ciascuno di 4 cm³, sono filtrati ma non rimessi nel dializzatore. Le determinazioni di tensione superficiale si fanno a 37° C. Ad ogni ora si cambia l'acqua distillata nel vaso esterno.



| Ore di dialisi | Ora in cui si fa la determinazione | Dislivello del liquido del manometro in mm. |
|--------------------------------|------------------------------------|---|
| — | 9.15' am. | 38.0 |
| 1 | 10.15' " | 38.0 |
| 2 | 11.15' " | 37.1 |
| (il liquido si fa opalescente) | | |
| 3 | 12.15' " | 36.8 |
| 4 | 1.15' pm. | 37.0 |
| 5 | 2.15' " | 36.5 |
| 6 | 3.15' " | 36.5 |
| 7 | 4.15' " | 36.5 |
| 8 | 5.15' " | 36.5 |
| 25 | 10.15' am. | 36.0 |
| 29 | 2.15' pm. | 36.0 |
| del giorno seguente | | |

CONCLUSIONI.

1) La conduttività elettrica del siero di sangue diminuisce notevolmente durante la dialisi, prima rapidissimamente, poi sempre più lentamente; la più cospicua diminuzione ha luogo già nelle prime tre ore di dialisi.

2) Anche la tensione superficiale si comporta allo stesso modo: diminuisce prima rapidamente, poi lentamente; la più cospicua diminuzione della tensione superficiale ha luogo nelle prime cinque ore di dialisi.

3) Le dette variazioni della conduttività elettrica e della tensione superficiale sono rese certe tanto se il siero, prima delle rispettive determinazioni, è filtrato, quanto se non è filtrato.

4) La viscosità del siero si trova che diminuisce, se il liquido viene filtrato prima di determinare il tempo di deflusso; tuttavia, anche in questi casi, si può osservare nel principio della dialisi un lieve aumento del tempo di deflusso (Curva II).

Se invece il siero non viene filtrato, la viscosità da prima presenta variazioni di poco rilievo; ma poi, quando incomincia la flocchificazione della globulina, aumenta notevolmente, per tornare poi a diminuire, quando il precipitato incomincia a depositarsi (Curva I).

5) La flocchificazione della globulina è già molto cospicua verso la quinta o sesta ora di dialisi, tanto nei dializzatori di pergamena artificiale, quanto in quelli di « viscosi » (Lenne).

6) La diminuzione della conduttività elettrica è evidentemente dovuta alla diffusione degli elettroliti, che, come è noto, determina anche la precipitazione della sieroglobulina.

La diminuzione della viscosità, quando si filtra il siero, è anch'essa evidentemente un effetto dell'impoverirsi del siero in colloidi; mentre l'aumentare della viscosità, quando i granuli di globulina rimangono sospesi (siero torbido), è dovuto verosimilmente al passare del siero dallo stato di *gel* (secondo A. Mayer) a quello di *sol*, o magari all'aumentare di volume dei granuli ultramicroscopici di esso.

Non altrettanto facile è lo spiegare la costante diminuzione della tensione superficiale da noi osservata. Forse altre ricerche, parte già fatte da uno di noi (1), parte in corso di esecuzione, sulle variazioni della tensione superficiale del siero del sangue in diverse condizioni sperimentali, varranno a chiarire il fenomeno osservato.

(1) G. Buglia. Biochem. Zeitschr., XI, 311, 1908.

Fisica terrestre. — *La Radiazione solare al Monte Rosa.* — *Osservazioni eseguite alla Capanna-Osservatorio Regina Margherita negli anni 1905-1906.* Nota del dott. CAMILLO ALESSANDRI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

La Capanna-Osservatorio Regina Margherita trovasi, come è noto, sulla estrema vetta della Sjnalkuppe o Punta Gnifetti del gruppo del Monte Rosa ed ha la seguente posizione geografica:

| | |
|---|----------------|
| latitudine boreale | 45°. 55'. 35". |
| longitudine Est da Greenwich | 7°. 55'. 30". |
| altitudine sul livello del mare | m. 4560. |

L'opportunità di studiare in quell'alta stazione la radiazione solare è così manifesta, da non richiedere parole per essere dimostrata. Le osservazioni vennero iniziate nell'estate del 1905 e continuate negli anni successivi. Nelle seguenti tabelle è riunito il materiale d'osservazione relativo agli anni 1905 e 1906; di quello relativo al 1907; verrà detto in altra Nota. Nelle tabelle si comunica.

- I. Il giorno delle osservazioni;
- II. L'ora delle medesime espressa in tempo medio dell'Europa Centrale.
- III. La pressione atmosferica in mm. di mercurio. I valori relativi vennero desunti dai diagrammi ottenuti con un barometro registratore Richard grande modello, rettificato per confronto colle indicazioni di un termobarometro;
- IV. La temperatura dell'aria (indicazioni del termometro asciutto dello psicrometro);
- V. La temperatura segnata dal termometro bagnato dello psicrometro. Nel 1905 mi valse di uno psicrometro a fionda; nel 1906 di uno psicrometro ad aspirazione di Assmann;
- VI e VII. La direzione e la velocità del vento. I valori relativi vennero desunti dai diagrammi ottenuti con due registratori Richard (anemometro e anemoscopio) regalati all'Osservatorio Regina Margherita da S. A. R. il Duca degli Abruzzi, e che avevano formato parte della suppellettile scientifica della « Stella Polare »;
- VIII. Il potenziale elettrico dell'aria. I numeri della colonna VIII vennero ricavati dai diagrammi ottenuti con un elettrometro registratore ideato dallo scrivente e del quale venne data una descrizione sommaria nella nota « Campagna meteorologica del 1904 al Monte Rosa », Memorie del R. Istituto Lombardo di Scienze e lettere, vol. XX, 1905, pag. 177;

IX. I valori della intensità della radiazione solare in piccole calorie per cm² e per min. primo, vennero ricavati dalle osservazioni fatte con un pireliometro a compensazione elettrica di Ångström (pireliometro n. 57). Questo venne costruito nel 1904 dall'illustre inventore prof. Knut Ångström dell'università di Upsala, appositamente per l'osservatorio del Monte Rosa, dietro richiesta del prof. Ciro Chistoni, direttore dell'Istituto di Fisica Terrestre dell'Università di Napoli. Il prof. Chistoni volle in persona occuparsi della montatura del pireliometro, quale venne mandato dall'Ångström, in modo da renderlo meglio adatto alle condizioni in cui doveva essere adoperato, e della preparazione e montatura degli strumenti accessori necessari per le misure. Dal prof. Teglio, allora assistente del Chistoni, venne fatto il confronto fra il pireliometro destinato al Monte Rosa e il pireliometro campione del prof. Chistoni (1).

Come è noto, l'intensità della radiazione ottenuta col pireliometro di Ångström è data dalla formola:

$$Q = \frac{60 \times r \times i^2}{4,19 \times b \times a} \text{ picc. cal. per cm}^2 \text{ e per min. primo}$$

essendo

i = intensità in Ampères della corrente compensatrice;

b = larghezza delle striscie in cm.;

a = potere assorbente delle superficie;

r = resistenza elettrica in Ohm delle striscie per cm.;

Pel pireliometro n. 57 da noi adoperato al Monte Rosa, si ha :

$r = 0,2198$, indipendentemente dalla temperatura ;

$b = 0,1992$;

$a = 0,98$.

L'intensità della radiazione, perciò, è espressa nel nostro caso (indipendentemente dalla temperatura delle striscie) dalla relazione semplice

$$q = 16,12 \times i^2 \text{ picc. cal. per cm}^2 \text{ e per minuto primo}$$

Quale misuratore della corrente compensante, venne usato il milliamperometro Siemens-Halske n. 99630, applicatavi la derivazione n. 19881, per modo che ogni divisione della graduazione veniva a corrispondere a 0,01 di Ampères. Confrontato in precedenza coll'amperometro campione del prof. Chistoni, era stato trovato, praticamente, esatto.

Per quanto si riferisce alla teoria e all'uso del pireliometro, rimando alla Memoria dell'Ångström (2) e non mi vi trattengo, essendo ormai cose note.

Per le osservazioni alla Capanna Margherita, non essendo possibile l'installazione all'aperto degli strumenti di misura, perchè ivi il freddo intenso avrebbe congelato i liquidi delle pile, e, soprattutto, per le oscillazioni do-

(1) V. Rend. R. Accademia dei Lincei, vol. XV, 1° sem., serie 5^a, fasc. 4°.

(2) V. Nova Acta regiae Societatis Scientiarum Upsalientis; series tertias vol. XVI, 1893.

vute al vento e all'instabilità dei sostegni non sarebbe stato possibile l'uso del galvanometro, venne collocato sulla terrazza dell'Osservatorio il solo apparato pireliometrico propriamente detto, mentre le pile, l'amperometro, il galvanometro, il cannocchiale-scala e gli altri accessori per la misura, vennero tenuti all'interno e posti sui pilastri fissi della stanza a terreno della torretta (1). Per le misure, mentre il custode Francioli, sulla terrazza, manteneva orientato verso il sole il tubo pireliometrico, io, all'interno, regolavo la corrente compensatrice e facevo le letture all'amperometro e al galvanometro. Al mattino, nei primi minuti di sole, e alla sera poco prima del tramonto, anzichè ricorrere alla riduzione a zero del galvanometro mediante la corrente elettrica compensatrice (al che non si poteva riuscire pel rapido variare dell'intensità della radiazione solare), ricorrevo al seguente espediente: senza lanciare la corrente compensatrice nella striscia del pireliometro riparata dal sole, leggevo le deviazioni prodotte nell'ago del galvanometro dalla corrente termoelettrica dovuta alla radiazione solare; poi, subito dopo, proteggendo entrambe le striscie pireliometriche dall'azione dei raggi solari, facevo in modo di riprodurre, per mezzo della corrente delle pile, le stesse deviazioni al galvanometro, prima ottenute per mezzo del riscaldamento solare;

X, XI e XII. L'attinometro di Arago consiste, come è noto, in una coppia di termometri a bulbo sferico (uno dei quali affumicato) racchiusi in involucri di vetro in cui è stato praticato il vuoto. All'ombra (o meglio nella oscurità) i due termometri segnano la stessa temperatura; al sole, invece, ed anche semplicemente alla luce diffusa, il termometro annerito segna una temperatura superiore all'altro: si ammette che l'intensità della radiazione sia proporzionale alla differenza fra le temperature segnate dai due termometri. I risultati che si ottengono con questo apparecchio, non sono certo paragonabili, per esattezza, con quelli che si possono avere col pireliometro di Ångström. Credetti nondimeno utile di provvedere l'osservatorio del Monte Rosa dello strumento di Arago, principalmente per le ragioni seguenti:

a) perchè essendone l'uso, relativamente, semplice, avevo la possibilità di affidarne l'impiego al custode Francioli, e così anche quando io, per qualsivoglia ragione, sono impossibilitato a fare le osservazioni col pireliometro di Ångström, possono, nondimeno, le osservazioni attinometriche, in qualche modo, venir continuate;

b) perchè, fino a questi ultimi anni, quasi tutte le osservazioni attinometriche in alta montagna vennero eseguite con lo strumento di Arago: per la critica dei risultati cui sono giunti gli osservatori che mi hanno preceduto, non sarà inutile raccogliere al Monte Rosa, simultaneamente alle osservazioni col pireliometro di Ångström, anche accurate e numerose osservazioni coll'attinometro di Arago.

(1) V. C. Alessandri, *Due mesi sulla vetta del Monte Rosa*, Boll. Soc. Geografica Ital., giugno 1906.

TABELLA I.
OSSERVATORIO REGINA MARGHERITA - ANNO 1905.

| Giorno | Ora | PSICROMETRO | | VENTO | VOLTS | Q | ATTINOMETRO DI BRAGO | | | | Osservazioni |
|--------|-----|----------------|---------------|--------|-------|-------|----------------------|--------------------------|--------------------------|---|--------------|
| | | term. asciutto | term. bagnato | | | | term. metro nero | term. metro a bulbo nero | differenza attinometrica | | |
| I | II | III | IV | VI | VII | IX | X | XI | XII | | |
| Agosto | 14 | h m 438,5 | — 2,2 | — | — | 1,570 | + 28,8 | + 12,0 | 16,8 | libero; mare di nubi in Valsesia. | |
| " | " | 438,5 | — 2,0 | — | — | 1,559 | 29,0 | 13,2 | 15,8 | | |
| " | " | 438,4 | — 2,0 | — | — | 1,549 | 30,0 | 13,0 | 17,0 | | |
| Agosto | 15 | 438,3 | — 5,5 | — | — | 1,549 | 29,5 | 14,0 | 15,5 | Cumuli vaganti al mattino; cielo libero nel pomeriggio; mare di nubi in Valsesia. | |
| " | " | 438,3 | — 4,2 | — | — | 1,559 | 31,2 | 12,0 | 19,2 | | |
| " | " | 438,3 | — 4,0 | — | — | 1,280 | 32,2 | 15,8 | 16,4 | | |
| " | " | 438,4 | — 3,0 | — | — | 1,549 | 33,2 | 16,7 | 16,5 | | |
| " | " | 438,5 | — 3,2 | — | — | 1,549 | 33,5 | 17,5 | 16,0 | | |
| Agosto | 19 | 438,9 | — 1,2 | — | — | 1,559 | 31,0 | 15,0 | 16,0 | libero; vento; cumuli vaganti. | |
| Agosto | 20 | 439,9 | — 0,5 | — | — | 1,570 | 32,5 | 15,0 | 17,5 | Cielo sereno; vento forte; la compensazione riesce difficile. | |
| " | " | 439,8 | — 1,6 | — | — | 1,530 | 52,5 | 15,0 | 17,5 | | |
| " | " | 439,7 | — 3,0 | — | — | 1,510 | — | — | — | | |
| Agosto | 21 | 440,5 | — 1,5 | — | — | 1,550 | 29,3 | 15,3 | 14,0 | Cielo sereno; vento forte; la compensazione riesce difficile. | |
| " | " | 440,6 | — 2,0 | — | — | 1,599 | 30,5 | 15,9 | 14,6 | | |
| " | " | 440,7 | — 2,1 | — | — | 1,610 | 32,5 | 17,0 | 15,5 | | |
| " | " | 440,7 | — 2,2 | — | — | 1,599 | 32,5 | 16,5 | 16,0 | | |
| " | " | 440,8 | — 2,3 | — | — | 1,589 | — | — | — | | |
| " | " | 440,7 | — 2,5 | — | — | 1,580 | 33,1 | 17,0 | 16,1 | | |
| Agosto | 30 | 425,3 | — 12,5 | — 13,4 | — | 1,549 | 18,7 | 4,2 | 14,5 | Notte abbastanza calma; cielo abbastanza sereno al mattino, ma vento; cielo bellissimo e sole perfettamente sereno durante l'eclisse che ebbe luogo al Monte Rosa, dalle 13 ^h .5m alle 14 ^h .55m (v. Osservazioni meteorologiche elettrometriche e pireliometriche al Monte Rosa durante l'e- | |
| " | " | 425,8 | — 13,0 | — 11,8 | S | 1,559 | 21,0 | 4,7 | 16,3 | | |
| " | " | 425,9 | — 10,5 | — 11,9 | S | 1,610 | 24,5 | 6,5 | 18,0 | | |
| " | " | 426,0 | — 10,1 | — 10,9 | S | — | 28,8 | 9,0 | 19,8 | | |
| " | " | 426,5 | — 10,0 | — 12,2 | S | 1,651 | 28,0 | 9,2 | 18,8 | | |
| " | " | 426,6 | — 11,5 | — 12,3 | S | 1,549 | 28,5 | 9,0 | 19,5 | | |

(Continuazione)

TABELLA I.
OSSERVATORIO REGINA MARGHERITA - ANNO 1905.

| Giorno | I | Ora | | B | PSICROMETRO | | VENIO | VOLTS | Q | ATTINOMETRO DI ARAGO | | | Osservazioni | | | | | | |
|--------|----|-----------------------------|----|-------|----------------|------|-------|-------|----|----------------------|-----|-----------|--------------|------|--------------------------|--|--------------------------------|------|--------------------------------|
| | | tempo medio Europa Centrale | II | | term. asciutto | IV | | | | term. bagnato | V | Direzione | | VI | velocità in m al secondo | VII | potenziale elettrico dell'aria | VIII | piccole calorie (pireliometro) |
| Agosto | 30 | 13,41 | h | m | — | 12,5 | — | 12,8 | S | 5,0 | 720 | 1,073 | 18,5 | 3,2 | 15,3 | <i>clisse del 30 Agosto 1905</i> Nota di C. Alessandri, Memorie della Società degli Spettroscopisti Italiani, volume XXXVI, anno 1907). Tutto il giorno si ebbe un bel mare di nubi in Valsesia e in Valle del Lys a circa 1000 metri al disotto della Capanna Margherita. Dopo l'eclisse, verso le 16 ^a , le nubi incominciarono a sollevarsi e sembrava prossima la bufera, ma poi, verso le 17, tornò bello. | | | |
| " | " | 13,51 | " | 26,8 | — | 12,0 | — | 13,0 | S | 4,5 | 750 | 1,816 | 13,5 | 0,5 | 13,0 | | | | |
| " | " | 14,11 | " | 26,9 | — | 13,5 | — | 14,0 | SW | 4,5 | 900 | 0,582 | + | 0,5 | 7,0 | | | | |
| " | " | 14,16 | " | 26,9 | — | — | — | — | SW | 5,0 | 950 | 0,362 | — | — | — | | | | |
| " | " | 14,17 | " | 26,9 | — | — | — | — | SW | — | — | 0,307 | — | — | — | | | | |
| " | " | 14,18 | " | 26,9 | — | — | — | — | SW | — | — | 0,303 | 3,0 | 8,4 | 5,6 | | | | |
| " | " | 14,20 | " | 26,9 | — | — | — | — | SW | — | — | 0,298 | — | — | — | | | | |
| " | " | 14,22 | " | " | — | — | — | — | — | — | — | 0,298 | — | — | — | | | | |
| " | " | 14,23 | " | " | — | — | — | — | — | — | — | 0,321 | — | — | — | | | | |
| " | " | 14,27 | " | " | — | — | — | — | — | — | — | 0,343 | 5,2 | 10,3 | 5,1 | | | | |
| " | " | 14,28 | " | " | — | — | — | — | — | — | — | 0,368 | — | — | — | | | | |
| " | " | 14,29 | " | " | — | — | — | — | — | — | — | 0,392 | 6,5 | 12,5 | 6,0 | | | | |
| " | " | 14,35 | " | " | — | — | — | — | — | — | — | 0,477 | 6,5 | 13,0 | 6,5 | | | | |
| " | " | 14,36 | " | " | — | — | — | — | — | — | — | 0,516 | — | — | — | | | | |
| " | " | 14,37 | " | " | — | — | — | — | — | — | — | 0,540 | — | — | — | | | | |
| " | " | 14,38 | " | " | — | — | — | — | — | — | — | 0,576 | — | — | — | | | | |
| " | " | 14,39 | " | " | — | — | — | — | — | — | — | 0,582 | — | — | — | | | | |
| " | " | 14,41 | " | " | — | — | — | — | — | — | — | 0,607 | 6,0 | 14,0 | 7,7 | | | | |
| " | " | 14,43 | " | " | — | — | — | — | — | — | — | 0,665 | — | — | — | | | | |
| " | " | 14,49 | " | " | — | — | — | — | — | — | — | 0,867 | — | — | — | | | | |
| " | " | 14,51 | " | " | — | — | — | — | — | — | — | 0,975 | — | — | — | | | | |
| " | " | 14,55 | " | " | — | — | — | — | — | — | — | 1,000 | — | — | — | | | | |
| " | " | 14,57 | " | " | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | | | | |
| " | " | 14,59 | " | 26,9 | — | 13,6 | — | 15,6 | — | 5,0 | 650 | — | 12,0 | 1,5 | 10,5 | | | | |
| " | " | 15,11 | " | 426,9 | — | — | — | — | — | — | — | 1,100 | — | — | — | | | | |
| " | " | 15,12 | " | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,264 | — | — | — | | | | |
| " | " | 15,14 | " | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,310 | — | — | — | | | | |
| " | " | 15,14 | " | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,330 | — | — | — | | | | |
| " | " | 15,16 | " | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,358 | — | — | — | | | | |
| " | " | 15,18 | " | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,382 | — | — | — | | | | |

(Continuazione)

TABELLA I.
OSSERVATORIO REGINA MARGHERITA - ANNO 1905.

| Giorno | Ora | B | PSICROMETRO | | VENTO | VOLTS | Q | ATTINOMETRO DI ARAGO | | Osservazioni | |
|-----------|-----------------------------|-----------------------|----------------|---------------|-----------|--------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| | | | term. asciutto | term. bagnato | | | | termo- metro a bulbo nero | termo- metro a bulbo nero | | differenza attinometrica |
| I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII |
| | tempo medio Europa Centrale | pressione atmosferica | term. asciutto | term. bagnato | Direzione | velocità in m al secondo | potenziale elettrico dell'aria | piccole calorie (pibello- metro) | termo- metro a bulbo nero | termo- metro a bulbo nero | differenza attinometrica |
| Agosto | 30 | 26,9 | 12,5 | 13,2 | SW | — | — | 1,450 | — | — | — |
| " | " | — | 12,4 | 12,6 | S | 50 | 200 | 1,450 | — | — | — |
| " | " | — | — | — | S | — | — | 1,580 | — | — | — |
| " | " | — | — | — | S | — | — | 1,559 | 26,0 | 6,5 | 19,5 |
| " | " | — | — | — | S | — | — | 1,559 | 25,0 | 6,0 | 19,0 |
| " | " | 27,0 | 12,5 | 12,7 | S | — | — | — | — | — | — |
| " | " | 27,2 | 12,5 | 12,8 | S | — | — | — | — | — | — |
| " | " | 27,5 | 13,2 | 13,8 | S | — | — | — | — | — | — |
| " | " | 27,7 | 14,0 | 14,7 | S | 50 | — | — | — | — | — |
| " | " | 27,8 | 14,0 | 14,9 | S | 50 | — | — | — | — | — |
| Agosto | 31 | 430,1 | 10,7 | 11,2 | — | 0,1 | — | 1,651 | 29,2 | 12,3 | 16,9 |
| " | " | 30,4 | — | — | — | 0,1 | — | 1,640 | — | — | — |
| " | " | 30,5 | 10,6 | 11,2 | — | 0,1 | — | 1,630 | 32,5 | 14,2 | 18,3 |
| Settembre | 1 | 434,0 | 10,0 | 13,2 | — | 4,5 | 950 | 1,640 | 23,5 | 7,2 | 16,3 |
| " | " | 34,1 | — | — | — | 2,5 | 960 | 1,640 | 25,2 | 8,6 | 16,6 |
| " | " | 34,2 | 10,5 | 12,3 | — | 2,5 | 965 | 1,651 | — | — | — |
| " | " | 34,2 | — | — | — | 4,5 | 990 | 1,651 | — | — | — |
| " | " | 34,2 | — | — | — | 3,5 | 1000 | 1,651 | 26,0 | 9,0 | 17,0 |
| " | " | 34,2 | 9,0 | 10,6 | — | 5,6 | 1050 | 1,661 | 27,0 | 9,2 | 17,8 |
| Settembre | 5 | 440,2 | — | — | — | 2,0 | — | 1,570 | — | — | — |
| " | " | 40,2 | 1,0 | 2,5 | — | 2,0 | — | 1,599 | 34,2 | 18,0 | 16,2 |
| " | " | 40,3 | 0,6 | 3,6 | — | 1,5 | — | 1,610 | 34,6 | 18,4 | 16,2 |
| " | " | 40,3 | — | — | — | 1,0 | — | 1,600 | 35,5 | 18,5 | 17,0 |
| " | " | 40,3 | 1,5 | 5,0 | — | 1,5 | — | 1,559 | — | — | — |
| Settembre | 11 | 439,8 | — | — | — | 11,0 | 1250 | 1,549 | 32,4 | 14,5 | 17,9 |
| " | " | 39,7 | 21 | 5,3 | — | 11,0 | 1250 | 1,610 | — | — | — |

Sereno e calmo fino a mezzogiorno; piccola burrasca di neve alle 14^h, poi di nuovo bello.

Sereno perfettamente tutto il giorno; vento di NW.

Il tempo, buono fino alle 14^h, si fa poi nebbioso e verso le 15^h piove a rovesci; fu questa l'unica volta in cui si vede piovere alla Capanna Margherita.

Tempo splendido ma il vento disturba le osservazioni.

TABELLA II.
OSSERVATORIO REGINA MARGHERITA - ANNO 1906.

| Giorno | Ora | PSICROMETRO | | | VENTO | VOLTS | Q | ATTINOMETRO DI ARAGO | | | Osservazioni | |
|--------|-----|----------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------------------|---|--|-----------------------------|-------------------------|--------------|--|
| | | term. asciutto | term. bagnato | term. a bulbo nero | | | | termo-metro a bulbo nero | termo-metro a bulbo metrica | differenza | | |
| I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII | |
| | h m | m | | | Div- zione | velocità in m al secondo | poten- ziale elettrico dell'aria | piccole calorie (pirelo- metro) | termo- metro nero | termo- metro nero | | |
| Agosto | 23 | 11 25 | 439,3 | 1,0 | — | 2,1 | — | 1,640 | + 34,9 | + 15,9 | 19,0 | Cielo sereno tutto il giorno; mare di nubi in Val- |
| " | " | 12 10 | 39,3 | 3,1 | NE | 1,8 | — | 1,640 | 33,9 | 14,4 | 19,5 | sesia. |
| " | " | 12 55 | 39,2 | 1,8 | " | 2,1 | — | 1,630 | 34,7 | 15,6 | 19,1 | |
| " | " | 13 55 | 39,1 | 3,8 | " | 2,5 | — | 1,610 | 34,6 | 15,9 | 18,7 | |
| " | " | 14 50 | 39,0 | 3,6 | N | 2,5 | — | 1,599 | 33,5 | 14,4 | 19,1 | |
| " | " | 15 50 | 39,0 | 3,5 | N | 2,3 | — | 1,549 | 32,5 | 13,6 | 18,9 | |
| " | " | 16 50 | 38,9 | 4,2 | N | 2,5 | — | 1,461 | 30,0 | 12,2 | 17,8 | |
| " | " | 17 44 | 38,8 | 4,5 | N | 2,5 | — | 1,358 | 26,6 | 10,6 | 16,0 | |
| Agosto | 27 | 8 45 | 438,1 | 3,2 | SE | 2,2 | — | 1,480 | 28,5 | 12,0 | 16,5 | Cielo sereno; mare di nubi in Valsesia. |
| " | " | 9 40 | 38,0 | 3,4 | " | 2,3 | — | 1,559 | 30,7 | 13,0 | 17,7 | id. |
| " | " | 10 30 | 37,9 | 2,8 | " | 2,5 | — | 1,559 | 31,5 | 13,2 | 18,3 | ● libero; Cu vaganti. |
| " | " | 11 20 | 37,8 | 2,9 | " | 6,6 | — | 1,651 | 32,3 | 13,7 | 18,6 | id. |
| " | " | 12 — | 37,8 | 3,0 | ESE | 7,7 | — | 1,580 | 33,0 | 15,0 | 18,0 | Aureola; Cu prossimi al ● |
| " | " | 13 15 | 37,7 | 5,2 | ESE | 8,9 | — | 1,630 | 31,5 | 12,5 | 19,0 | ● libero; Cu vaganti. |
| " | " | 14 20 | 37,3 | 4,2 | E | 11,1 | — | 1,630 | 31,5 | 12,3 | 19,2 | id. |
| " | " | 15 5 | 37,2 | 2,4 | E | 11,1 | — | 1,630 | 35,2 | 16,3 | 18,9 | id.; vento. |
| " | " | 16 10 | 37,1 | 3,6 | E | 10,0 | — | 1,559 | 35,0 | 17,0 | 18,0 | id. |
| Agosto | 28 | 10 10 | 436,5 | 3,4 | SW | 6,5 | — | 1,630 | 33,4 | 14,4 | 19,0 | Leggiera aureola; mare di nubi. |
| " | " | 12 40 | 37,1 | 2,1 | " | 8,8 | — | 1,651 | 33,6 | 14,0 | 19,6 | id. |
| " | " | 13 20 | 37,2 | 4,6 | " | 10,0 | — | 1,640 | 32,0 | 12,7 | 19,3 | id. |
| " | " | 14 — | 37,3 | 3,4 | " | 5,6 | — | 1,651 | 33,7 | 14,5 | 19,2 | id. |
| " | " | 16 50 | 37,7 | 3,9 | " | 8,6 | — | 1,559 | 33,7 | 17,0 | 16,7 | id. |
| " | " | 17 25 | 37,8 | 3,6 | " | 4,0 | — | 1,450 | 31,0 | 15,3 | 15,7 | id. |

(Continuazione)

TABELLA II.
OSSERVATORIO REGINA MARGHERITA - ANNO 1906.

| Giorno | Ora tempo medio Europa Centrale | B pres- sione atmosfe- rica | PSICROMETRO | | VENTO | VOLTS | Q | ATTINOMETRO DI ARAGO | | | <i>osservazioni</i> | |
|-----------|---|---|-------------------|------------------|-------|-------|------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|---|
| | | | term. asciutto | term. bagnato | | | | termo- metro a bulbo nero | termo- metro a bulbo nero | diffe- renza attino- metrica | | |
| I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII | |
| Settembre | 2 | h m 438,6 | 1,2 | 8,2 | N | 2,2 | — | 1,470 | — | — | — | Cielo perfettamente sereno tutto il giorno. |
| " | " | 8 30 38,7 | 0,8 | 7,5 | N | 3,3 | — | 1,549 | 38,5 | 18,1 | 14,4 | |
| " | " | 10 15 38,9 | 0,0 | 6,3 | N | 3,3 | — | 1,651 | 36,6 | 17,6 | 19,0 | |
| " | " | 11 — 38,9 | 0,1 | 7,0 | " | 2,5 | — | 1,660 | 87,7 | 19,1 | 18,6 | |
| " | " | 11 35 38,9 | 1,6 | 8,4 | " | 5,4 | — | 1,701 | 38,5 | 19,4 | 19,1 | |
| " | " | 12 55 39,0 | 1,8 | 8,9 | " | 2,3 | — | 1,640 | 38,2 | 19,4 | 18,8 | |
| " | " | 13 15 39,0 | 4,0 | 9,2 | EWE | 2,1 | — | 1,640 | 38,5 | 19,6 | 18,9 | |
| " | " | 16 35 38,8 | 3,2 | 9,4 | " | 7,8 | — | 1,540 | 30,2 | 13,6 | 16,6 | |
| " | " | 17 45 38,8 | 3,2 | 9,4 | E | 3,5 | — | 1,538 | 25,1 | 10,5 | 14,6 | |
| Settembre | 3 | 9 40 438,8 | 2,2 | 8,2 | NNE | 2,0 | — | 1,620 | 34,5 | 17,0 | 17,5 | Tempo molto favorevole; cielo perfettamente sereno tutto il giorno. |
| " | " | 10 20 38,9 | 0,6 | 7,5 | " | 2,5 | — | 1,651 | 36,6 | 19,0 | 17,6 | |
| " | " | 11 — 39,0 | 0,6 | 6,8 | " | 3,0 | — | 1,660 | 38,1 | 18,6 | 19,5 | |
| " | " | 12 — 39,0 | 3,0 | 9,2 | " | 2,2 | — | 1,651 | 39,0 | 19,8 | 19,2 | |
| " | " | 13 10 39,1 | 2,6 | 8,6 | " | 3,3 | — | 1,651 | 38,2 | 19,5 | 18,7 | |
| Settembre | 8 | 8 20 439,5 | 5,0 | — | NNE | 2,1 | — | 1,451 | — | — | — | Mare di nubi; sereno fino alle 13 ^h , alla qual ora si solleva qualche cumulo e si resta nella nebbia; alle 13 ^h 20 ^m è di nuovo ben sereno e tale si mantiene fino alle 15, dopo di che, il cielo si rannuvola e alle 17 si ha temporale. |
| " | " | 9 — 39,6 | 4,5 | — | " | 1,8 | — | 1,520 | — | — | — | |
| " | " | 9 37 39,7 | 4,5 | — | " | 2,1 | — | 1,570 | — | — | — | |
| " | " | 10 5 39,8 | 4,0 | — | " | 1,8 | — | 1,580 | — | — | — | |
| " | " | 10 45 39,8 | 3,8 | — | " | 2,0 | — | 1,580 | — | — | — | |
| " | " | 11 15 39,9 | 3,2 | — | " | 1,8 | — | 1,590 | — | — | — | |
| " | " | 12 55 39,9 | 3,3 | — | NE | 3,5 | — | 1,580 | — | — | — | |
| " | " | 13 35 39,8 | 3,5 | — | " | 4,5 | — | 1,550 | — | — | — | |
| " | " | 14 30 39,8 | 4,0 | — | ENE | 4,5 | — | 1,549 | — | — | — | |

Mineralogia. — *Studio chimico delle zeoliti di Montresta (Sardegna)* ⁽¹⁾. Nota del dott. LUCIANO PELACANI, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Nelle vicinanze di Montresta (circondario di Oristano) a pochi metri dall'abitato, nell'andesite augitico-iperstenica che fiancheggia la strada che viene da Bosa, trovasi un importante giacimento di zeoliti. Esse tappezzano le pareti delle geodi, o sono disseminate nella roccia in vene ed amigdale. La *stilbite* non è mai sola, ma associata alla *heulandite* ed alla *cabasite*. Le altre specie si trovano anche sole, per quanto più frequentemente cristallizzate insieme. La *mesolite* è di gran lunga più abbondante delle altre specie; vengono poi in ordine decrescente di quantità la *cabasite*, l'*heulandite* e la *stilbite*.

Il prof. Millosevich ha recentemente pubblicato alcune notizie ⁽²⁾ sul giacimento e sulle forme di queste zeoliti, e per suo consiglio e col suo aiuto, di cui gli sono grato, io ne ho intrapreso lo studio chimico, non soltanto per determinarne la composizione quantitativa, ma anche per studiare il loro comportamento circa la perdita ed il riassorbimento dell'acqua e portare così un modesto contributo alla risoluzione del problema della costituzione chimica di questi interessanti minerali tanto discusso e non ancora risoluto.

La *mesolite* e l'*heulandite* di Montresta non furono ancora analizzate; della *cabasite* si conosce un'analisi del Rimatori ⁽³⁾.

Mesolite. — Si trova anche sola in vene, amigdale e geodi, nelle quali sporgono i cristalli aciculari rigidi o flessibili, che continuano le fibre più grosse che si impiantano sulle pareti delle cavità della roccia o sui cristalli di *cabasite*. Più spesso è associata alla *cabasite*, raramente alla *heulandite*.

L'analisi chimica ha portato ai seguenti risultati:

| | |
|--|---------|
| Si O ₂ | 42,94 |
| Al ₂ O ₃ | 25,05 |
| Ca O | 10,87 |
| Na ₂ O | 8,12 |
| K ₂ O | traccie |
| H ₂ O | 13,32 |
| | 100,30 |

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Sassari.

⁽²⁾ F. Millosevich, *Appunti di mineralogia sarda. Il giacimento di zeoliti presso Montresta*. Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XVIII, serie V, 1° sem. 1908.

⁽³⁾ C. Rimatori, *Sulle cabasiti di Sardegna e sulla granulite di Striegau in Slesia*. Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. IX, serie V, 2° sem. 1900.

Si tratta dunque di una vera mesolite con quantità ragguardevoli di calce e di soda, che differisce dalle altre note soprattutto per la maggiore quantità di queste due basi e per la minore quantità di silice e di allumina. Fu determinato anche il comportamento circa la perdita ed il riassorbimento dell'acqua coi seguenti risultati:

In essicatore ad acido solforico a pressione e temperatura ordinaria.

| | | | | |
|-----------------------------------|-----|---|---|------|
| Dopo 24 ore perde 0,43 % di acqua | | | | |
| " | 48 | " | " | 0,57 |
| " | 72 | " | " | 0,59 |
| " | 336 | " | " | 0,76 |

Dopo 4 ore, in ambiente saturo di umidità, la zeolite riassorbe tutta l'acqua perduta.

In essicatore ad acido solforico ed a pressione di 6 cm.

| | | | | |
|-----------------------------------|-----|---|---|------|
| Dopo 24 ore perde 0,99 % di acqua | | | | |
| " | 48 | " | " | 1,05 |
| " | 72 | " | " | 1,09 |
| " | 144 | " | " | 1,16 |
| " | 408 | " | " | 1,23 |

L'acqua emessa è riassorbita in 5 ore.

La stessa zeolite viene poi riscaldata alle diverse temperature fino a peso costante (che si raggiunge dopo 3-5 ore di riscaldamento) coi seguenti risultati:

| | | | | |
|----------------------------------|---------|---|---|------|
| a 100-105° perde 0,92 % di acqua | | | | |
| | 125-130 | " | " | 1,40 |
| | 150-160 | " | " | 1,85 |
| | 175-180 | " | " | 2,09 |
| | 200-210 | " | " | 3,26 |
| | 250-260 | " | " | 4,84 |
| | 300-310 | " | " | 6,06 |
| | 350-360 | " | " | 9,03 |

La mesolite di Hauenstein, secondo Hersch, perde a 100° 2,43; a 160° 3,19; a 200° 4,93; a 250° 5,99; a 300° 7,92; al rosso 14,50 %. La mesolite che si considera come una miscela isomorfa di scolecite e di natrolite, riguardo all'emissione dell'acqua per riscaldamento si avvicina più alla prima che alla seconda specie.

L'acqua perduta a 100° viene riassorbita in 20 ore

| | | | | | | | |
|---|---|------|---|---|---|-----|---|
| " | " | 125° | " | " | " | 20 | " |
| " | " | 150° | " | " | " | 60 | " |
| " | " | 175° | " | " | " | 78 | " |
| " | " | 200° | " | " | " | 120 | " |
| " | " | 250° | " | " | " | 120 | " |
| " | " | 300° | " | " | " | 230 | " |

L'acqua emessa a 350-360° (9,03 %) viene solo parzialmente ripresa (3,09 %) dopo 650 ore con una perdita definitiva di 5,94 %. Dopo calcinazione, la quantità di acqua emessa è di 13,32 %, della quale neppure una piccola parte viene riassorbita, anche dopo esposizione della zeolite per molti giorni in ambiente saturo d'umidità.

Cabasite. — Si presenta in cristalli di dimensioni maggiori delle altre specie, isolati o geminati, associati più frequentemente alla mesolite, più raramente alla stilbite (sulla quale i cristalli sono in parte impiantati). Ancora più rara è l'associazione della cabasite coll'heulandite.

L'analisi chimica ha dato i seguenti risultati, alquanto differenti da quelli ottenuti dal Rimatori. La differenza più rilevante si riscontra nella quantità di acqua, che io determinai dopo aver privata la zeolite dell'acqua igroscopica, frapponendone la polvere tra carta bibula per qualche giorno. La maggior quantità di acqua da me ottenuta importa necessariamente una minore quantità degli altri componenti.

| | |
|--|--------------|
| Si O ₂ | 46,30 |
| Al ₂ O ₃ | 21,96 |
| Ca O | 7,78 |
| K ₂ O | 2,27 |
| H ₂ O | <u>21,37</u> |
| | 99,68 |

Secondo Rimatori:

| | |
|--|--------------|
| Si O ₂ | 47,96 |
| Al ₂ O ₃ | 22,51 |
| Ca O | 6,27 |
| K ₂ O | 2,96 |
| H ₂ O | <u>19,68</u> |
| | 99,38 |

Comportamento circa la perdita ed il riassorbimento dell'acqua:

Sull'acido solforico a pressione e temperatura ordinaria.

| | |
|----------------------------------|--|
| Dopo 6 ore perde 1,44 % di acqua | |
| " 24 " " 2,55 " | |
| " 48 " " 2,96 " | |
| " 72 " " 3,24 " | |
| " 96 " " 3,43 " | |
| " 120 " " 3,49 " | |
| " 240 " " 4,01 " | |
| " 450 " " 4,72 " | |
| " 690 " " 4,86 " | |

Dopo 690 ore il peso è costante. L'acqua emessa in questo tempo viene ripresa in tre ore dalla zeolite posta in ambiente saturo di umidità.

Sull'acido solforico a pressione di 6 cm.

| | | | |
|-------------|-------|--------|----------|
| Dopo 24 ore | perde | 4,86 % | di acqua |
| " 48 " | " " | 5,33 | " |
| " 72 " | " " | 5,61 | " |
| " 96 " | " " | 5,79 | " |
| " 120 " | " " | 5,83 | " |
| " 240 " | " " | 5,82 | " |

In ambiente umido la zeolite riassorbe in tre ore tutta l'acqua perduta.

Dopo riscaldamento fino a peso costante, che si raggiunge in 3-5 ore.

| | | | |
|------------|-------|--------|----------|
| a 100-110° | perde | 6,02 % | di acqua |
| 150-160 | " | 10,88 | " |
| 200-210 | " | 14,96 | " |
| 250-260 | " | 16,73 | " |
| 300-310 | " | 17,79 | " |
| 350-360 | " | 18,30 | " |

L'acqua emessa alle varie temperature fino a 250-260° viene riassorbita in tre ore; quella emessa a 300-350° in 48 ore.

Dopo arroventamento fino a peso costante perde 21,37 % di acqua.

Dopo 850 ore in ambiente umido riassorbe 5,51 % d'acqua, nè il peso aumenta anche dopo parecchi giorni. La perdita definitiva è quindi del 15,86 %.

Arroventata fino a fusione incipiente, perde totalmente la proprietà di riassorbire acqua.

Confrontando i risultati ottenuti riguardo all'emissione ed al riassorbimento dell'acqua di queste due specie, sono messi in evidenza i seguenti fatti:

1°. La cabasite emette acqua in quantità sempre decrescente alle varie temperature fino a 350°. Quindi, mentre a 200° ha già perduto circa i due terzi della sua acqua, da 200° a 350° ne perde soltanto poco più di un sesto ed il rimanente coll'arroventamento. La mesolite invece perde acqua in proporzione sempre crescente; mentre a 200° ne ha perduto soltanto un quarto, fra questa temperatura ed i 350° ne perde circa la metà ed il resto per arroventamento.

2°. Il riassorbimento dell'acqua perduta col riscaldamento alle varie temperature fino a 350° avviene rapidamente e completamente nella cabasite; mentre nella mesolite, riscaldata alle stesse temperature, si compie più lentamente e, dopo riscaldamento a 350°, soltanto parzialmente.

3°. Dopo arroventamento, la cabasite assorbe ancora circa un quarto dell'acqua totale emessa; la mesolite invece non ne assorbe affatto.

Heulandite. — Si presenta in cristalli di piccole e mediocri dimensioni, frequentemente di forma tabulare, con faccie talvolte curve, lucenti in vario grado. Si associa più frequentemente alla stilbite, più raramente alla cabasite ed alla mesolite.

Eccone i risultati dell'analisi:

| | |
|--|----------------------------------|
| Si O ₂ | 57,59 |
| Al ₂ O ₃ | 15,69 |
| Ca O | 7,62 |
| SrO-BaO | tracce riconoscibili alla fiamma |
| Na ₂ O | 2,87 con tracce di potassio |
| H ₂ O | 15,77 |
| | <u>99,54</u> |

Chimicamente questa heulandite si accosta a quella di Beruford analizzata da Rammelsberg (1), con la quale, secondo il Millosevich, ha anche analogie cristallografico-fisiche.

La quantità di heulandite disponibile non è sufficiente per studiarne il comportamento circa l'emissione ed il riassorbimento dell'acqua.

Stilbite. — È la specie più scarsa del giacimento. Si trova in piccoli cristalli, isolati o compenetrati, più spesso in aggruppamenti cristallini a struttura fibrosa e disposizione a ventaglio od a covone, di color bianco e lucentezza perlacea. Non è mai sola, bensì associata all'heulandite ed alla cabasite.

Nel materiale raccolto vi si rinviene in così piccola quantità da non bastare per un'analisi.

Mineralogia. — *Contributi alla mineralogia della Sardegna.*
Nota di A. PELLOUX, presentata dal Socio G. STRUEVER.

II. *Sopra alcuni cristalli di idocrasio del Sarrabus e dell'Iglesiente* (2).

Dalle quarziti della miniera di Baccu Arrodas nel Sarrabus e precisamente da quegli stessi banchi in cui l'ing. Stefano Traverso (3) raccolse la wollastonite, il granato, l'epidoto ed altri minerali derivanti dal metamorfismo, determinato in questa roccia dall'intrusione di dicchi di porfiriti pirossenica ed anfibolica, proviene un esemplare, che a prima vista potrebbe

(1) Zeitschr. d. d. geol. Ges., XXI, 1869, pag. 93.

(2) Vedi per la I parte di questo lavoro: A. Pelloux, *Contributi alla mineralogia della Sardegna: I. Atacamite, valentinite, leadhillite, caledonite, linarite ed altri minerali dell'Argentiere della Nurra* (Porto Torres). Rend. Acc. Lincei, vol. XIII, serie 5^a, 2° sem. 1904.

(3) Vedi S. Traverso, *Quarziti e scisti metamorfici del Sarrabus (Sardegna)*. Atti della Società ligustica di Scienze Naturali e Geografiche. Anno IV, fasc. I, Gennaio 1893.

scambiarsi per granato misto alla pirrotina, nel quale il trattamento con acido acetico mise allo scoperto, liberandola dalla calcite che la nascondeva, una piccola geode tappezzata da nitidi cristallini di idocrasio.

Intorno a questi cristalli di Baccu Arrodas raccolti dall'ing. G. B. Traverso e facenti parte della collezione del Museo Civico Genovese e ad altri che, avuti gentilmente dal Prof. Lovisato, provengono invece dalla miniera di Rio Planu Castangias nell'Iglesiente, dove si trovano intimamente commisti alla blenda ferrifera ad indio studiata dal dott. Rinatori⁽¹⁾, credo opportuno il dare un ragguaglio, non avendo nessuno, che io sappia, sino ad oggi, descritto l'idocrasio di queste o di altre località della Sardegna.

Ricordo anzitutto come l'esistenza dell'idocrasio nell'Isola sia stata per la prima volta indicata dal Lamarmora, il quale riferisce⁽²⁾ trovarsi questo minerale, insieme al granato, nella località di S'Acqua Arruinosa presso S. Vito, dove accompagna il ferro ossidulato.

Lo Jervis⁽³⁾ cita lo stesso minerale fra quelli che si rinvennero insieme al granato nella miniera ferrifera di Sa Ginestra a circa 20 Km. ad ovest di Pula, mentre il Lovisato, oltre che a Rio Planu Castangias, trovò l'idocrasio, sempre unito al granato, in una roccia quarzosa negli scisti che nel Vallone di Ospe, presso Oliena nel Nuorese, contengono la molibdenite e la molibdite; è probabile inoltre che, quantunque meno comune del granato, possa l'idocrasio trovarsi in qualcheuna delle molte altre località dell'Isola in cui l'esistenza del primo di questi minerali è stata segnalata⁽⁴⁾.

Tanto i cristalli di Baccu Arrodas come quelli di Rio Planu Castangias, hanno dimensioni piccolissime, misurando al massimo 7 mm. di lunghezza per 1 1/2 di diametro, ed abito prismatico determinato dall'allungamento secondo l'asse verticale; ma mentre i primi sono finiti da una parte, gli altri, di rado terminati da un lato, lo sono anche eccezionalmente da tutti e due.

Le facce osservate nei cristalli di Baccu Arrodas sono le seguenti: a (010) m (110) f (120) φ (350) o (011) e (001) s (131) p (111) t (341) d (241).

Il prisma (110) è la forma predominante e presenta, il più delle volte, una striatura verticale che è invece meno marcata e non sempre si osserva nelle altre facce della zona prismatico; seguono i prismi (120) e (010), mentre la base è più o meno estesa a seconda dello sviluppo delle facce

(1) Vedi C. Rimatori, *Analisi ponderale e spettroscopica di nuove blende sarde*. Rend. R. Acc. Lincei, Serie V, Vol. XIV, fasc. 12. Roma, 1905.

(2) Vedi A. Di La Marmora, *Voyage en Sardaigne*. Turin, 1839, vol. I, pag. 154.

(3) Vedi G. Jervis, *I tesori sotterranei d'Italia*. Vol. III. "Le Isole", pag. 38. Torino, 1881.

(4) Vedi D. Lovisato, *Il granato a Caprera ed in Sardegna*. Rend. della R. Acc. dei Lincei. Roma, 1896.

piramidali, che in vario grado la riducono sino a farla quasi sparire. La superficie della base è per lo più ruvida e poco lucente presentando in qualche cristallo delle cavità microscopiche a contorno quadrato.

Delle piramidi la (131) è abbastanza estesa e quasi sempre presente; molte piccole sono invece le (011), (331) e (241). Più rare tutte le altre forme, compresa la piramide (111) che però è bene sviluppata in alcuni cristalli, mentre manca del tutto in altri, rarissimo è il prisma (350) osservato soltanto in un cristallo con una sola faccia molto sottile.

Mentre le faccie della zona prismatica riflettono bene, quantunque spesso presentino, delle immagini multiple, dovute alla striatura, la base e le piramidi danno misure non sufficientemente esatte da autorizzare al calcolo del rapporto parametrico per i cristalli di questa località.

Nel seguente specchio sono riportati gli angoli misurati, messi a confronto con quelli dati dalle Winkeltabellen del Goldschmidt e da questo autore calcolati in base al rapporto $a : c = 1 : 0,5376$.

| Forme | Indice | Valori calcolati degli angoli di posizione | | Media degli angoli di posizione misurati | | Numero delle osservazioni | Limite delle osservazioni | |
|-----------|--------|--|---------|--|---------|---------------------------|---------------------------|------------------|
| | | φ | ρ | φ | ρ | | φ | ρ |
| <i>m</i> | 110 | 45° 0' | — | 45° 1' | — | 8 | 44° 55' - 45° 5' | — |
| φ | 350 | 38 58 | — | 31 8 | — | 1 | 31° 8' | — |
| <i>f</i> | 120 | 26 34 | — | 26 21 | — | 9 | 26 5 - 26 56 | — |
| <i>o</i> | 011 | 0 | 28° 15' | — | 28° 11' | 6 | — | 28° 5' - 28° 25' |
| <i>p</i> | 111 | 45 0 | 37 14 | 45 1 | 37 23 | 3 | 44 55 - 45 5 | 37 23 - 37 34 |
| <i>t</i> | 331 | " | 66 20 | — | 66 20 | 3 | — | 66 19 - 66 20 |
| <i>s</i> | 131 | 18 26 | 59 32 | 18 29 | 59 29 | 2 | 18 27 - 18 31 | 59 25 - 59 34 |
| <i>d</i> | 241 | 26 34 | 67 25 | 26 28 | 67 48 | 2 | 26 26 - 26 30 | 67 46 - 67 50 |

Come si vede la media dei valori degli angoli misurati si avvicina con sufficiente approssimazione al valore calcolato degli angoli.

Il colore dei cristalli di Baccu Arrodas è giallo di resina più o meno carico; alcuni sono trasparenti, altri invece sono torbidi in modo uniforme: in tutti il pleocroismo è insensibile. Una lamina tagliata parallelamente alla base lascia scorgere, alla polarizzata convergente, una croce che si scompone col ruotare del preparato, come accade nei cristalli biassici ad angolo assiale piccolissimo. Il segno della doppia rifrazione è normale e cioè negativo.

Nella massa dell'esemplare, che è formato di idocrasio compatto, trovansi disseminati dei granuli di pirrotina a contorno irregolare, mentre nella geode, insieme ai cristalli descritti, si osservano delle masserelle informi di

granato giallo miste ad una sostanza terrosa di colore verdiccio che ritengo essere clorite. La calcite che ostruiva la geode era bianca e spatica.

Nei cristalli di Rio Planu Castangias le forme osservate sono le seguenti:

$$a (010), m (110), u (021), o (011), c (001), p (111).$$

Tali forme si presentano combinate in vario modo, ma essenzialmente secondo due tipi. In uno si ha assoluto predominio del prisma (110) e della base su tutte le altre forme, le quali sono rappresentate da piccole facce, non sempre presenti, del prisma (010), della piramide (111) e più raramente della (021); nell'altro tipo, che è meno comune, le facce prismatiche hanno sviluppo irregolare predominando ora (110) ed ora (010), mentre le piramidi (111), (021) e (011) maggiormente estese che nel tipo più comune, ma in modo variabilissimo da faccia a faccia, riducono la base ad essere appena visibile.

Anche per questi cristalli le misure ottenute non si prestano per il calcolo del rapporto parametrico. Gli angoli messi a confronto coi valori teorici sono indicati nella seguente tabella:

| Forme | Indice | Valori calcolati degli angoli di posizione | | Media degli angoli di posizione misurati | | Numero delle osservazioni | Limite delle osservazioni | |
|----------|--------|--|--------|--|--------|---------------------------|---------------------------|-----------------|
| | | φ | ρ | φ | ρ | | φ | ρ |
| <i>m</i> | 110 | 45° | 90° | 45° | 90° | 6 | 44° 56'-45° 11' | 90° |
| <i>o</i> | 011 | 0 | 28 15' | 0 | 28 38' | 1 | 0° | 28° 38' |
| <i>u</i> | 021 | 0 | 47 04 | 0 | 47 20 | 2 | 0 | 47° 18'-47° 22' |
| <i>p</i> | 111 | 45 | 37 14 | 45 | 37 12 | 5 | 45°-45°11' | 37 8-37 22 |

Se i cristalli di idocrasio di Baccu Arroddas sorgono su di una massa compatta dello stesso minerale, questi del Rio Planu Castangias stanno invece irregolarmente distribuiti nella blenda ferrifera, che li avvolge, in individui isolati, in fascetti di cristalli in accrescimento parallelo ed anche, ma più raramente, in gruppi complessi, coll'apparenza di geminati, in cui più individui sembrano compenetrarsi a vicenda senza che sia possibile determinare se e con quale legge si abbia una geminazione.

Il colore dei cristalli di Rio Planu Castangias è generalmente più cupo di quello dell'idocrasio di Baccu Arroddas e qualche volta dal giallo passa al verdastro; i caratteri ottici sono normali. Oltre che dalla blenda, i cristalli sono accompagnati da pirite e da limonite epigenica di quest'ultimo minerale.

Dell'idocrasio di Rio Planu Castangias venne eseguita un'analisi chimica del dott. Carlo Rimatori, analisi fino ad oggi inedita, che mi fu comunicata

insieme agli esemplari avuti in istudio dall'illustre prof. Lovisato, e che qui di seguito riporto:

| | |
|--|--------|
| Si O ₂ | 39.17 |
| Al ₂ O ₃ | 11.35 |
| Fe ₂ O ₃ | 13.39 |
| Ca O | 33.31 |
| Mg O | tracce |
| Na ₂ O | tracce |
| K ₂ O | 3.74 |
| | <hr/> |
| | 100.96 |

Notevole in questa composizione è il forte tenore in sesquiossido di ferro e così pure rilevante è la dose di potassa, mentre invece non si hanno che delle tracce di magnesia e di soda e piuttosto scarsa è l'allumina. Il peso specifico alla temperatura di 22° fu calcolato dal Lovisato, che lo trovò corrispondente a 3,358.

Chimica. — *Saponificazione dei grassi per mezzo dell'idrossilamina* (1). Nota del dott. EUGENIO MORELLI, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

L'esame delle sostanze grasse, di origine animale oppure vegetale, che nella maggior parte dei casi sono costituite da miscugli più o meno complessi, viene eseguito per lo più facendo le solite determinazioni (proprietà fisiche, numero di acido, numero di saponificazione, numero di iodio, ecc.); in altri casi il grasso viene saponificato per mezzo degli alcali e successivamente si studiano i prodotti che in tal modo si formano: l'alcool da una parte (che nella maggior parte dei casi è costituito dalla glicerina) e gli acidi grassi dall'altra.

L'esame degli acidi (oppure quello dei grassi) viene eseguito per lo più in blocco, sopra il miscuglio, e ciò dipende sopra tutto dalle difficoltà che si incontrano a separare gli acidi l'un dall'altro, difficoltà che sono dovute specialmente al basso punto di fusione che gli acidi presentano, ad analoga solubilità nella maggior parte dei solventi e molto probabilmente a relazioni di isomorfismo (dovuto ad analogia di struttura) che legano gli uni agli altri.

Anche la separazione degli acidi per mezzo dei loro sali, come è noto, non è scevra di difficoltà.

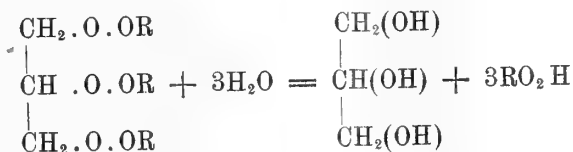
Per questi motivi, in occasione di alcune determinazioni che recentemente ho avuto occasione di eseguire sopra alcuni grassi normali e patolo-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di studi superiori di Firenze.

gici, io ho cercato di stabilire alcuni metodi per mezzo dei quali fosse possibile trasformare direttamente i grassi in derivati che nelle ordinarie condizioni di esperienza fossero ben cristallizzati e avessero un punto di fusione superiore a quello degli acidi da cui derivano.

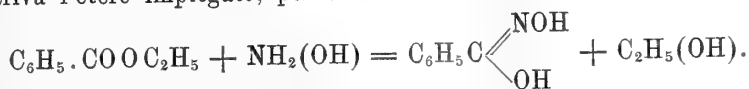
Dalle numerose esperienze che finora ho eseguito, in questa Nota preliminare mi limiterò ad accennare a quelle ottenute mediante la saponificazione per mezzo dell'idrossilamina.

Come è noto, la saponificazione dei grassi, sia essa eseguita per mezzo di alcali, di acidi, ovvero anche a mezzo del vapore di acqua soprarisaldato, in ultima analisi si riduce a un processo di idrolisi:



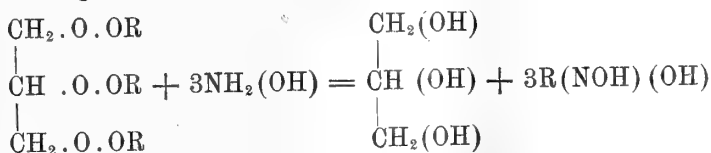
dove RO_2H rappresenta l'acido grasso che si è formato.

L'azione dell'idrossilamina sopra gli eteri degli alcool monovalenti è stata studiata, come è noto, per la prima volta da Jeanrenaud (1) il quale in tal modo pervenne agli acidi idrossamici, corrispondenti agli acidi da cui deriva l'etere impiegato, per es.



Si opera in presenza di eccesso di alcali ed in soluzione alcoolica e perciò si perviene direttamente ai sali degli acidi idrossamici.

Era quindi da aspettarsi che anche le sostanze grasse, che si devono riguardare come eteri dell'alcool trivalente glicerina, si fossero comportati rispetto all'idrossilamina in modo analogo, avessero formato cioè i derivati idrossamici degli acidi grassi costituenti il gliceride impiegato.



La reazione, che si compie con grande facilità, ha pienamente confermato le previsioni, e in tal modo si pervenne a prodotti ben definiti, che presentano tutti i caratteri degli acidi idrossamici, sono molto stabili e possiedono punto di fusione superiore a quello degli acidi da cui derivano.

Prima di iniziare la ricerca sopra i miscugli, ho eseguito alcune esperienze con i gliceridi di alcuni acidi provenienti dalla fabbrica di Kahlbaum di Berlino.

Lo stesso metodo si può applicare anche per lo studio delle lecitine.

(1) Berichte, XXII, 1270.



La soluzione di gr. 1,8 di cloridrato di idrossilamina in alcool metilico bollente, si aggiunge alla soluzione di gr. 1,3 di sodio in alcool etilico, e quindi si filtra per eliminare il cloruro di sodio formato. Al liquido limpido vengono aggiunti 5 gr. di tristearina e a lungo si agita. Apparentemente non accadono modificazioni; dopo aver lasciato a sè per circa un'ora, scaldando a bagnomaria la sostanza solida facilmente si scioglie, e per raffreddamento formasi abbondante deposito bianco cristallino. Nel domani vien raccolto su filtro, lavato con alcool ed essiccato su acido solforico.

Il suo peso corrisponde a gr. 5,4, il che dimostra che il rendimento in sale è quantitativo, e che questo è insolubile in alcool.

Bollito con acqua dà un liquido torbido e che fa schiuma, segno che il sale viene in parte idrolizzato. Si acidifica con acido acetico e, raccolto su filtro l'abbondante precipitato formatosi, si lava onde levare l'acetato di sodio e l'eccesso di acido acetico.

Il prodotto così ottenuto, a freddo è poco solubile in alcool ed in benzolo, meno in etere, quasi insolubile in etere di petrolio. Ricristallizzato dall'alcool due volte e lavato con molto etere, fonde a 104°.

Essiccato su acido solforico diede all'analisi i seguenti numeri:

- I. gr. 0,1842 di sostanza diedero gr. 0,4906 di CO_2 e gr. 0,2100 di H_2O ;
 II. gr. 0,3131 di sostanza diedero cc. 13,3 di azoto a 28° e a 761 mm.

In 100 parti:

| | Trovato | Calcolato per $C_{18}H_{37}O_2N$ |
|---|---------|----------------------------------|
| C | 72,63 | 72,24 |
| H | 12,66 | 12,37 |
| N | 4,64 | 4,68 |

La sostanza è insolubile nell'acqua che per questa ragione non vien colorata dal percloruro di ferro; invece la soluzione alcoolica dà, con lo stesso reattivo, la bellissima colorazione rosso-violetta propria degli acidi idrossamici.

Se si scioglie in alcool, con l'aggiunta poi di alcuni cc. di soluzione di acido solforico diluita al 25 % e si riscalda, tosto alla superficie del liquido si raccolgono delle goccioline oleose che vanno aumentando man mano procede l'ebollizione. Dopo un'ora si aggiunge circa lo stesso volume di acqua e si raffredda. L'acido stearico solidifica alla superficie del liquido, e in questo rimane sciolto il solfato di idrossilamina.



Come nel caso precedente, una soluzione di gr. 0,9 cloridrato di idrossilamina in alcool metilico, viene unita alla soluzione di gr. 0,6 di sodio in alcool etilico; se ne separa il cloruro di sodio e al liquido limpido si aggiungono gr. 2,5 di tripalmitina. Sbattendo a lungo, come per la tristearina, non si osservano modificazioni. Però scaldando a bagnomaria il deposito si scioglie e per raffreddamento ricristallizza un abbondante deposito bianco. Raccolto su filtro viene lavato con alcool ordinario prima, poi con alcool assoluto ed essiccato nel vuoto su acido solforico. Il peso è di gr. 2,05: a differenza del derivato dalla tristearina, il rendimento non appare quantitativo, e ciò in causa della maggior solubilità in alcool di questo sale. Di fatti l'alcool di lavaggio, concentrato, lascia abbondante deposito.

Il sale, decomposto con acido acetico, viene raccolto su filtro e lavato con acqua; ricristallizzato dall'alcool e lavato con etere, fonde a 99°.

Il prodotto essiccato su H_2SO_4 diede all'analisi i seguenti numeri:
gr. 0,2997 di sostanza diedero cc. 14,4 di azoto a 28° e 763 mm.

In 100 parti:

| | Trovato | Calcolato per $C_{15}H_{33}O_2N$ |
|---|---------|----------------------------------|
| N | 5,26 | 5,16 |

Come lo stearinidrossamico, anche quest'acido in soluzione alcoolica dà con il percloruro di ferro la colorazione rosso-violetta, e così pure, sciolto in alcool e bollito previa aggiunta di soluzione diluita di H_2SO_4 , si scinde in acido palmitico e in solfato di idrossilamina.



Procedendo come per la preparazione dell'acido stearinidrossamico, alle già dette quantità di cloridrato di idrossilamina e di sodio, vengono aggiunti 5 gr. di trioleina. Sbattendo per più di mezz'ora, la trioleina si scioglie per dare un liquido omogeneo, giacchè questo sale, a differenza dello stearinidrossamico, è solubile in alcool. Concentrato il liquido fino all'accenno di separazione e precipitato con acqua il composto, viene acidificato con acido acetico onde scindere il sale e poi filtrato. L'abbondante deposito bianco si lava a lungo con acqua. Il prodotto è liquido a temperatura ordinaria e solubilissimo nella maggior parte dei solventi. Meno solubile è nell'etere di petrolio e perciò, allo scopo di purificarlo, viene sciolto in questo solvente e cristallizzato dalla soluzione ancora tiepida raffreddando per pochi momenti con ghiaccio. Raccolto il deposito su filtro, e lavato con etere di petrolio,

si ricristallizza più volte da tale solvente: si ottiene così sotto forma di una massa cristallina costituita da aghi sottilissimi. Viene raccolta su filtro, rilavata in etere di petrolio e infine, lasciata per un po' di tempo evaporare all'aria, è posta nel vuoto su acido solforico. Il punto di fusione è di 61°.

Il prodotto diede all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,3096 di sostanza diedero cc. 13,8 di azoto a 25° e 759 mm.

In 100 parti:

| | Trovato | Calcolato per $C_{18}H_{35}O_2N$ |
|---|---------|----------------------------------|
| N | 4,94 | 4,71 |

Come i due già descritti acidi, anche questo dà in soluzione alcoolica la colorazione rossa con il percloruro di ferro e, bollito con H_2SO_4 diluito, si scinde in acido oleico e solfato di idrossilamina.

La diversa solubilità nei solventi, dei composti descritti, già dimostra la possibilità di una separazione dai loro miscugli.

Parti uguali di acido stearinidrossamico e di palmitinidrossamico fusi assieme, abbassano il loro punto di fusione fino a 95°. Questi abbassamenti potranno senza dubbio servire a stabilire la proporzione con la quale queste sostanze entrano in un miscuglio; tanto meglio in quanto il derivato dall'oleina, che sempre si accompagna ai corpi suddetti nei grassi naturali, facilmente si può eliminare data la sua grande solubilità nei comuni solventi.

Le ricerche verranno continuate in questo laboratorio.

Chimica. — *Selenio e iodio* ⁽¹⁾. Nota di G. PELLINI e S. PEDRINA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In tutti i trattati di chimica inorganica si parla dell'esistenza di due composti definiti fra il selenio e l'iodio, che corrispondono alle formule Se_2I_2 (protoioduro di selenio), e SeI_4 (tetraioduro di selenio).

Gli studî sopra queste due combinazioni sono di vecchia data, e precisamente furono eseguiti dallo Schneider ⁽²⁾.

Secondo questo autore, il protoioduro di selenio si ottiene in diversi modi:

1°. Per fusione dei due elementi nel rapporto atomico 1:1. Lo stesso metodo era già stato impiegato dal Trommsdorff ⁽³⁾.

2°. Per azione di quantità equivalenti di ioduro d'etile e protobromuro di selenio a 100°, in tubi chiusi, per 12 ore.

Si ottiene con questi metodi una massa cristallina che fonde fra 68° e 70°. I solventi dell'iodio asportano completamente questo elemento dal

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

⁽²⁾ Poggendorff's Annalen, 129, 627 (1866).

⁽³⁾ N. I. Pharm. Trommsdorff (2), 12, 45 (1826).

composto; quest'ultimo poi cede iodio alla temperatura ordinaria, e per riscaldamento lo cede in modo completo. Tuttavia sembrò allo stesso Schneider che la sostanza da lui ottenuta avesse carattere di composto, perchè l'acqua lo decompose parzialmente con formazione di acido selenioso e acido iodidrico.

Il tetraioduro di selenio venne pure descritto dallo Schneider, che lo ottenne, sia per combinazione dei due elementi nel rapporto atomico 1:4, sia per azione dell'acido iodidrico sull'acido selenioso, sia per doppia decomposizione fra ioduro d'etile e tetrabromuro di selenio.

La massa granulosa grigio-scura che si ottiene con questi metodi, fonde a 75°-80°, e i solventi dell'iodio e il riscaldamento tolgono al composto tutto l'iodio. L'acqua lo decompone molto lentamente.

Eccetto questa comunicazione dello Schneider, non esiste nella letteratura che una osservazione di Guyot (1), il quale afferma che il selenio e l'iodio formano un protoioduro facilmente cristallizzabile.

Se noi consideriamo gli elementi S, Se, Te da un lato e Cl, Br, I dall'altro, la capacità di formare combinazioni fra loro è in relazione con la loro posizione nel sistema periodico. La stabilità delle combinazioni cresce nelle due serie col crescere del peso atomico. Così le combinazioni del cloro, bromo, iodio col tellurio, sono più stabili di quelle con lo zolfo. Fra le combinazioni degli alogeni con uno qualunque degli elementi del gruppo dello zolfo, quelle del cloro sono le più stabili.

Per ciò che si riferisce agli ioduri di selenio, è da notarsi come ricerche più recenti di quelle di Schneider dimostrano che fra l'acido selenioso e l'acido iodidrico avviene una reciproca riduzione ed ossidazione, tanto che su questa reazione è fondato un metodo quantitativo di determinazione del selenio (2). Il comportamento dei composti Se_2I_2 e SeI_4 al calore e verso i solventi dell'iodio, se non si può addurre come un argomento decisivo in favore della mancanza di combinazione fra i due elementi considerati, pure parla in favore d'una facilissima decomponibilità. Si noti inoltre che le supposte combinazioni fra iodio e zolfo sono contraddette dalle ricerche recenti di Boulouch (3). Questo autore, determinando le linee di fusione e di solidificazione di questi corpi per mezzo del dilatometro, ha potuto concludere che:

1°. Lo zolfo e l'iodio fondono insieme, dando luogo nè a composti definiti, nè a soluzioni solide.

2°. Essi formano un eutectico, la cui composizione è di 0,543 di zolfo, per 0,457 di iodio, e il cui punto di fusione è 65°,5.

Per l'iodio ed il selenio noi abbiamo determinato le temperature di fusione e di solidificazione dei miscugli a differente composizione, mediante

(1) Comptes Rendus, 72, 685 (1871).

(2) Peirce. Z. anorg. Chemie, 12, 409 (1896).

(3) Comptes Rendus, 136, 1577 (1903).

il termometro. Il selenio si comporta in ciò analogamente allo zolfo, come lo dimostrano le ricerche da noi istituite.

PARTE SPERIMENTALE.

Venne determinato l'andamento delle curve di fusione e di solidificazione delle miscele dei due componenti, notando le temperature di 10 in 10 secondi. Data la natura dei due elementi, noi abbiamo eseguito due diagrammi (temperatura-tempo), distinti per ogni singolo miscuglio, corrispondenti, l'uno alla determinazione della temperatura eutectica, eseguita sempre per fusione, l'altro alla determinazione delle temperature di fusione o solidificazione dei due componenti dalle rispettive miscele a composizione variabile. I miscugli, una volta fusi, non solidificano rapidamente e nettamente, ma, anche alla temperatura ambiente, rimangono pastosi per lungo tempo, in specie quelli a elevato tenore in iodio. Le determinazioni sullo stesso miscuglio vennero perciò ripetute dopo solidificazione completa.

Nel mentre che per le miscele da 0 fino al 50 % atomico di selenio è possibile determinare nettamente il punto in cui comincia a separarsi allo stato solido l'iodio puro, e meno bene il fenomeno inverso; per le miscele dal 50 al 100 % atomico di selenio non è possibile ottenere nessuna indicazione per raffreddamento della massa omogenea e fusa.

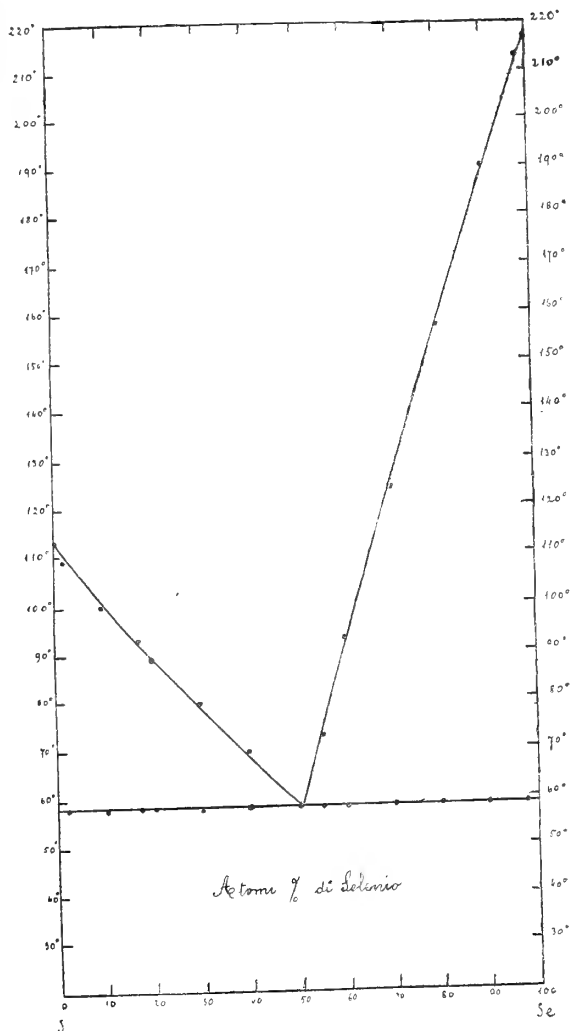
Le miscele venivano immerse in bagni esterni a paraffina, aventi una temperatura costante e di poco più elevata o più bassa delle temperature da determinarsi.

I risultati sono riassunti nella seguente tabella e corrispondente diagramma di fusione (1):

| % Se | Temperatura di fusione | Temperatura di solidificazione | Temperature eutectiche | Medie delle temperature di fusione e di solidificazione | Medie delle temperature eutectiche |
|------|------------------------|--------------------------------|------------------------|---|------------------------------------|
| 0 | 112.5° | 113° | — | 113° | — |
| 2 | — | 109 | 58° | 109 | 58° |
| 10 | 99-100-99,5 | 100-100,5 | 57-57,5 | 100 | 57,5 |
| 17.2 | 92-93 | 93-93 | 58-58 | 93 | 58 |
| 20 | 87,5-91-91-89 | 88-87-89,2 | 58-58,5-57,5 | 89 | 58 |
| 30 | 83 | 79-79 | 57-58 | 80 | 57,5 |
| 40 | 71-73 (?) | 69 | 58 | 70 | 58 |
| 50 | — | — | 57,5-57-58-58-58 | — | 58 |
| 55 | 73 | — | 58 | 73 | 58 |
| 60 | 93-93 | — | 58-59-56-59,5-58-58 | 93 | 58 |
| 70 | 122-125 | — | 57-58,5 | 123,5 | 58 |
| 80 | 157-157-157 | — | 58-57-58 | 157 | 58 |
| 90 | 189-191-191-190 | — | 57-57,5 | 190 | 57,5 |
| 98 | 213 | — | 58 | 213 | 58 |
| 100 | 218,5-218,5 | — | — | 218,5 | — |

(1) La curva dei tempi eutectici che non è riportata nel diagramma, conferma nel suo andamento generale i risultati ottenuti.

Noi possiamo perciò concludere che il selenio e l'iodio non formano nessun composto fra loro, e nemmeno cristalli misti, sia pure in rapporti assai limitati. L'eutectico fonde a 58° e corrisponde quasi esattamente al creduto composto $\text{Se}_2 \text{I}_2$.



Con ciò non si esclude che, in linea generale, possano esistere composti fra iodio e selenio, quando ci si ponga in condizioni sperimentali diverse dalle nostre.

Tuttavia, poichè i diversi metodi impiegati dallo Schneider (fusione e reazioni chimiche) conducono a prodotti identici, si può assicurare che egli era in possesso di miscugli a composizione determinata, e non a veri composti.

Botanica. — *Influenza di alcune concimazioni sulla composizione immediata dei semi di granturco.* Nota del dott. VITTORIO NAZARI, presentata dal Socio G. CUBONI.

La influenza esercitata dalla ricchezza dell'ambiente suolo in alcuni elementi minerali utili alle piante, sulla composizione chimica di queste ultime, è stata oggetto di molti studi.

La letteratura dell'argomento però, se è ricca per tutto ciò che concerne in genere la fisiologia, è ben scarsa per quanto si riferisce alla composizione immediata dei semi che entrano a far parte degli alimenti dell'uomo e degli animali. Data, anzi, la importanza che alcuni prodotti hanno nell'economia animale, gli studi in proposito sinora compiuti debbono ritenersi addirittura insufficienti (1).

Alcuni di tali semi poi, come l'orzo e il granturco, costituendo importanti materie prime per le industrie, presentano un interesse ancor maggiore; ed è appunto dal punto di vista del suo impiego nella fabbricazione della birra, che l'orzo è stato oggetto di numerose ricerche. Del granturco, invece, nessuno sinora si è occupato, eccetto che Soave e Milani (2), e, dato l'ognor crescente impiego che di tali semi si fa nella industria dell'alcool, ci è parso opportuno occuparci anche noi della questione ed abbiamo perciò iniziate in proposito alcune ricerche.

(1) Stazioni agrarie sperimentali italiane, 1907.

(2) La letteratura dell'argomento da noi consultata è la seguente: Lawes e Gilbert, Ronna, Paris, Maison Rustique, 1900, pp. 120 e seg.; Pagnoul, Annales agronomiques, 1894, pag. 466, e 1890, pag. 481; Wolf, *Les engrais*, pag. 255; Gatellier et l'Hôte, Annales agronomiques, 1889, pag. 228 et Comptes rendus CVIII, pag. 859; Johnson, *Come crescano i raccolti*, traduzione di I. Giglioli, pp. 216 e 1217, fratelli Treves, Milano, 1878; Béseler e Maerker, Annales agronomiques, 1883, pag. 427 e Biedermam Centralbl. 1883, pag. 472; Guthrie, Staz. agr. sper. italiane, 1902, pag. 850; Witson, Staz. agr. sper. italiane, 1904, pag. 841; Rhittausen e Pott, Annales agronomiques, 1875, pag. 463 e Landw. Versuchss, 1973, pag. 384; Pagnoul, Annales agronomiques, 1900, pag. 561; Remy, Annales agronomiques, 1885, pag. 397; Yents, idem, 1893, pag. 557; Von Sigmond, Staz. agr. sper. italiane, 1904, pag. 282; Fischer, Chem. C. B., 1894, II, pag. 173; Léo Vignon e F. Conturier, Comptes rendus, 1901, I, 791; Fleurent, Comptes rendus, 1903, II, 1313; Reitmar, Jahresb. f. agrik., 1905, 138 e 140; Stoklasa, Jahresb. f. agrik. 1905, 150; Bleisch, idem, 1905, 150; Lyon Exp. stat. record, 1906, 552; Hunter, Exp. station record, 1905, 659; Whitson, Exp. station record, 1905, 764; Wilfarth e Wimmer, Exp. stat. recor., 1904, 235; Halle, Boll. Soc. agr. ital., 15 giugno 1906; Cserháti, Jour. Chem. Society, agosto 1907, pag. 645; Wein, Exp. stat. rec., 1907, 630; Hopkins, Annales agronomiques, 1900, pag. 567.

Le condizioni nelle quali furono ottenuti i semi che ai detti autori servirono per le analisi ci sembra non siano molto ben determinate (manca per es. l'analisi del terreno, che in simili studî rendesi assolutamente necessaria), e, ad ogni modo comprendono questo speciale fatto, che, cioè, le coltivazioni del granturco crebbero sul rovescio (sia pur di un secondo taglio) di un erbaio di veccia e segala, seminato a sua volta su terreno concimato con letame (di cui non è detta la quantità); ciò fa dubitare che, data la influenza esercitata dalla non piccola quantità di materia organica incorporata al suolo sui materiali di quest'ultimo, le piante di mais siano cresciute, nelle varie parcelle, in presenza di quantità diverse, ma presso che proporzionali, di materiali facilmente assimilabili dalle piante, sia sotto forma organica, sia sotto forma minerale.

I semi di mais che servirono al nostro studio, sono stati prodotti nel Campo dimostrativo del Presidio di Roma. Il terreno, argilloso-calcareo, ha dato all'analisi i seguenti risultati:

| ANALISI MECCANICA | | | ANALISI FISICO-CHIMICA | | |
|-------------------|-----|----------------|---|--|-------------|
| Scheletro | > 5 | 1,2 | Acqua igroscopica | | % gr. 27,22 |
| " | 4 | 9,1 | Perdita a fuoco | | " 87,11 |
| " | 3 | 3,2 | Calcare | | " 223,40 |
| " | 2 | 3,4 | Argilla | | " 543,33 |
| " | 1 | 12,1 | Sabbia e silicati insolubili | | " 110,09 |
| Terra fina | | 971,0 | | | |
| | | <u>1000,00</u> | | | |
| | | | ANALISI CHIMICA SOMMARIA | | |
| | | | Ossido di potassio solubile in HCl bollente | | % gr. 8,93 |
| | | | Anidride fosforica solubile in HCl bollente | | " 0,97 |
| | | | Azoto totale | | " 1,07 |

Nell'anno precedente il terreno era stato coltivato a frumento ed erasi mostrato di uniforme fertilità in tutto il tratto adoperato per le esperienze. Le concimazioni eseguite nelle singole aiuole e la quantità dei prodotti ottenuti, risultano dal seguente prospetto:

TABELLA I.

| Numero della aiuola | CONCIMAZIONE PER ETTARO | | | | | PRODOTTO PER AIUOLA DI mq. 100 | | |
|---------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------|---------------------|------------------|--------------------------------|-------------|--|
| | Perfosfato minerale | Solfato potassico | Nitrato sodico | Solfato ammonico | Calcio- amido | Totale kg. | Semi kg. | Fusti, cartocci e tutoli kg. (per differenza) |
| 1 | — | — | — | — | — | 52,5 | 16,0 | 35,5 |
| 2 | — | — | — | — | — | 47,3 | 16,5 | 30,8 |
| 3 | — | — | — | — | — | 50,2 | 17,2 | 33,0 |
| 4 | 200 | — | — | — | — | 59,0 | 20,5 | 38,5 |
| 5 | 500 | — | — | — | — | 54,0 | 21,1 | 32,9 |
| 6 | 1000 | — | — | — | — | 63,5 | 27,6 | 35,9 |
| 7 | 200 | 150 | — | — | — | 49,4 | 17,4 | 32,0 |
| 8 | 200 | 300 | — | — | — | 54,0 | 18,7 | 35,3 |
| 9 | — | 150 | — | — | — | 49,0 | 16,8 | 32,2 |
| 10 | — | 300 | — | — | — | 47,8 | 16,1 | 31,7 |
| 11 | 200 | — | 150 | — | — | 70,3 | 25,3 | 45,0 |
| 12 | 200 | — | 300 | — | — | 88,4 | 29,4 | 59,0 |
| 13 | — | — | 150 | — | — | 69,8 | 22,0 | 47,8 |
| 14 | — | — | 300 | — | — | 80,0 | 29,0 | 51,0 |
| 15 | 200 | — | — | 150 | — | 82,0 | 27,4 | 54,6 |
| 16 | 200 | — | — | 300 | — | 93,0 | 34,3 | 58,7 |
| 17 | — | — | — | 150 | — | 80,0 | 30,0 | 50,0 |
| 18 | — | — | — | 300 | — | 90,4 | 33,2 | 57,2 |
| 19 | 200 | — | — | — | 150 | 64,5 | 21,0 | 43,5 |
| 20 | 200 | — | — | — | 300 | 79,6 | 27,0 | 52,6 |
| 21 | — | — | — | — | 150 | 60,0 | 25,3 | 34,7 |
| 22 | — | — | — | — | 300 | 70,9 | 29,4 | 41,5 |

Le analisi dei semi sono state eseguite dall'egregio dottor Nicolò Gallo, della R. Stazione Enologica di Asti.

Per la determinazione degli albuminoidi ha servito il contenuto azoto totale (Kyeldahl) moltiplicato pel fattore 6,25. La cellulosa si è ottenuta attaccando la farina dei semi con acido solforico e glicerina. L'amido si è dosato convertendolo in zucchero mediante riscaldamento a 130° in bottiglia di Lintner, per tre ore, in bagno di paraffina.

I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella seguente:

TABELLA II.

| Numero della aiuola | CONCIMAZIONE DI CIASCUNA AIUOLA PER Ha | PER CENTO DI FARINA UMIDA | | | | |
|---------------------|--|---------------------------|-----------------|-------------|-------|-----------|
| | | Acqua | Sostanze grasse | Albuminoidi | Amido | Cellulosa |
| 1 | Teste (senza concime) | 17,52 | 1,10 | 9,84 | 55,00 | 1,79 |
| 2 | idem | 17,20 | 1,20 | 9,31 | 56,00 | 1,98 |
| 3 | idem | 17,40 | 1,08 | 10,50 | 53,00 | 2,62 |
| 4 | Perfosfato minerale Kg. 200 | 18,12 | 1,22 | 10,38 | 59,00 | 1,93 |
| 5 | " " " 500 | 16,12 | 1,26 | 9,84 | 63,00 | 1,80 |
| 6 | " " " 1000 | 17,82 | 1,08 | 9,62 | 64,75 | 2,45 |
| 7 | Solfato potassico " 150 + perfosf. 200 | 19,44 | 0,98 | 10,93 | 59,5 | 1,93 |
| 8 | " " " 300 + perfosf. 200 | 18,14 | 1,12 | 10,38 | 63,00 | 2,66 |
| 9 | " " " 150 | 18,64 | 0,90 | 10,06 | 61,25 | 3,06 |
| 10 | " " " 300 | 19,32 | 0,82 | 10,93 | 62,25 | 3,02 |
| 11 | Nitrato sodico " 150 + perfosf. 200 | 19,24 | 1,14 | 9,32 | 62,00 | 1,76 |
| 12 | " " " 300 + perfosf. 200 | 18,00 | 1,08 | 10,28 | 54,5 | 2,18 |
| 13 | " " " 150 | 18,60 | 0,98 | 10,16 | 53,5 | 2,33 |
| 14 | " " " 300 | 18,82 | 0,92 | 10,61 | 53,3 | 2,42 |
| 15 | Solfato ammonico " 150 + perfosf. 200 | 18,76 | 0,84 | 10,06 | 53,50 | 2,72 |
| 16 | " " " 300 + perfosf. 200 | 19,00 | 1,16 | 11,69 | 55,00 | 3,10 |
| 17 | " " " 150 | 17,66 | 0,88 | 12,31 | 56,00 | 2,72 |
| 18 | " " " 300 | 18,24 | 0,86 | 11,25 | 61,00 | 2,06 |
| 19 | Calciocianamide " 150 + perfosf. 200 | 18,02 | 1,24 | 10,17 | 55,00 | 3,00 |
| 20 | " " " 300 + perfosf. 200 | 18,70 | 0,96 | 10,93 | 55,3 | 2,05 |
| 21 | " " " 150 | 18,38 | 0,86 | 10,38 | 57,00 | 3,00 |
| 22 | " " " 300 | 18,64 | 0,92 | 10,38 | 56,25 | 2,19 |

TABELLA III.

| Numero della aiuola | CONCIMAZIONE DI CIASCUNA AIUOLA PER ETTARO | PER CENTO DI SOSTANZA SECCA | | | |
|---------------------------|---|-----------------------------|------------------|-------|----------------|
| | | Sostanze grasse | Albumi- noidi | Amido | Cellu- losa |
| 1 | Teste (senza concime) | 1,32 | 11,91 | 66,66 | 2,16 |
| 2 | idem | 1,44 | 11,24 | 67,65 | 2,49 |
| 3 | idem | 1,30 | 12,70 | 62,90 | 3,17 |
| 4 | Perfosfato minerale Kg. 200 | 1,48 | 12,66 | 72,04 | 2,35 |
| 5 | " " " 500 | 1,50 | 11,73 | 74,86 | 2,14 |
| 6 | " " " 1000 | 1,31 | 11,71 | 78,79 | 2,98 |
| 7 | Solfato potassico " 150 + perfosf. miner. 200 | 1,09 | 13,55 | 73,84 | 2,38 |
| 8 | " " " 300 + perfosf. miner. 200 | 1,36 | 12,60 | 76,90 | 3,24 |
| 9 | " " " 150 | 1,01 | 12,23 | 75,28 | 3,75 |
| 10 | " " " 300 | 1,01 | 13,54 | 77,15 | 3,74 |
| 11 | Nitrato sodico " 150 + perfosf. miner. 200 | 1,40 | 11,54 | 76,76 | 2,05 |
| 12 | " " " 300 + perfosf. miner. 200 | 1,31 | 12,53 | 66,46 | 2,67 |
| 13 | " " " 150 | 1,19 | 12,49 | 65,73 | 2,86 |
| 14 | " " " 300 | 1,12 | 13,07 | 65,65 | 2,98 |
| 15 | Solfato ammonico " 150 + perfosf. miner. 200 | 1,34 | 12,90 | 65,86 | 3,36 |
| 16 | " " " 300 + perfosf. miner. 200 | 1,43 | 14,43 | 67,90 | 3,81 |
| 17 | " " " 150 | 1,06 | 13,73 | 68,02 | 3,30 |
| 18 | " " " 300 | 1,52 | 13,73 | 76,61 | 2,53 |
| 19 | Calcicocianamide " 150 + perfosf. miner. 200 | 1,51 | 12,31 | 68,43 | 3,82 |
| 20 | " " " 300 + perfosf. miner. 200 | 1,17 | 13,45 | 68,00 | 2,52 |
| 21 | " " " 150 | 1,05 | 12,72 | 69,59 | 3,67 |
| 22 | " " " 300 | 1,13 | 12,76 | 69,15 | 2,67 |

La concimazione fosfatica e quella potassica hanno fatto aumentare sempre la percentuale di amido.

Gli albuminoidi non presentano grandi variazioni: essi non sono aumentati in seguito alla somministrazione dei sali azotati, eccezione fatta pel solfato ammonico.

Le differenze provocate dalla concimazione, nel contenuto in sostanze grasse, sono di piccola entità, e, ad ogni modo, non sono costanti per nessun singolo concime.

La cellulosa presenta qualche sensibile variazione: essa è quasi sempre aumentata per effetto di qualsiasi somministrazione di concime.

Dato il non forte, sebbene costante, aumento della umidità nei semi prodotti dalle piante comunque concimate, i fatti accennati appaiono di importanza un poco minore se si considerano le cifre della tabella III.

Le concimazioni da noi eseguite, sono simili a quelle che nella pratica si adoperano.

Si potrebbe osservare soltanto che, ordinariamente, il granturco, nella sua qualità di pianta da rinnovo, riceve una certa quantità di stallatico oppure vien coltivato dopo un sovescio.

Trattandosi di determinare la influenza che è capace di esercitare un dato concime, è necessario evitare qualunque causa di variazione estranea allo scopo che l'esperienza si prefigge, e, perciò, quantunque non si tratti di ricerche di Laboratorio, deve si adottare qualche espediente, il quale mentre assicuri la esattezza della prova, non diminuisca il valore pratico dei risultati.

Sono questi i principî che ci hanno guidato nello stabilire le concimazioni e che ci hanno fatto scartare qualsiasi sostanza di complessa composizione capace di arricchire molto, direttamente o indirettamente, il terreno di gran copia di materiali facilmente assimilabili dalla pianta. Complessivamente i risultati da noi ottenuti, sono tali da convincere che la composizione immediata dei semi di granturco varii molto a seconda della concimazione. Ma debbonsi tener presenti separatamente l'uno e l'altro dei due principali usi di tali semi. Se, per ciò che riguarda l'alimentazione, le variazioni da noi accertate, non possono considerarsi se non di scarsa importanza, lo stesso non può dirsi quando il medesimo cereale si consideri come materia prima della produzione dell'alcool: è facile comprendere che, ferme tutte le altre condizioni, una percentuale di amido, anche di poco superiore alla normale, possa avere una notevole influenza sul rendimento dell'industria. Riguardo poi agli altri componenti immediati, facciamo notare che, siccome qui si tratta di un prodotto che va sottoposto a fermentazione, anche l'esame di essi acquista importanza. Le numerose ricerche eseguite specialmente in Germania e in Austria, intorno alla influenza delle concimazioni sul contenuto in albuminoidi, in sostanze grasse, ecc., dell'orzo destinato alla fab-

bricazione della birra, sono giustificate appunto dal fatto che ognuna di tali sostanze, spiega una influenza considerevole sull'andamento di quelle fermentazioni.

La necessità nella quale si trova l'agricoltura di molti luoghi d'Italia, di non abbandonare il granturco come pianta da rinnovo, e, d'altra parte, le misure profilattiche contro la pellagra che tendono a far diminuire o anche a far scartare il mais nella alimentazione dell'uomo, contribuiscono certamente a fare aumentare l'uso di questo cereale nella distillazione. È a ritenersi dunque opportuno che altri molti studî si compiano, onde stabilire, come si è già fatto per l'orzo, le condizioni di ricchezza del terreno in uno o nell'altro degli elementi utili alla pianta, le quali possano condurre, nello stesso tempo che ad alti prodotti, ad avere una materia prima quanto meglio è possibile adatta alle fermentazioni alle quali deve venire assoggettata nell'industria dell'alcool.

Concludendo, risulta dalle nostre ricerche, che la composizione immediata dei semi di mais, varia col variare della concimazione somministrata alla pianta che li produce.

La entità di tali variazioni, se può ritenersi di piccola importanza per quanto riguarda l'alimentazione, presenta invece notevole interesse dal punto di vista dell'impiego dei semi di granturco nella fabbricazione dell'alcool.

Le concimazioni fosfatiche e quelle potassiche, sembrano ottimi coefficienti di un sensibile aumento del contenuto in amido dei detti semi.

Le sostanze grasse, quelle azotate e la cellulosa, risentono una minore influenza che l'amido, dalla concimazione; data, però, la importanza che, anche una loro poco differente proporzione, potrebbe avere sull'andamento delle fermentazioni, meritano ogni considerazione e sarà opportuno formino oggetto di ulteriori studî (1).

(1) Porgo vivi ringraziamenti al chiarissimo prof. Federico Martinotti, Direttore della R. Stazione Enologica di Asti, per aver voluto metterci a disposizione il Laboratorio chimico, per la esecuzione delle analisi.

Zoologia. — *Contributo alla fisio-patologia del Mal di Montagna.* Nota del dott. ALBERTO AGGAZZOTTI, presentata dal Socio A. MOSSO.

Gli animali di diversa specie o razza sottoposti alla forte rarefazione dell'aria si mostrano di una sensibilità molto varia e reagiscono anche con differenti sintomi di malessere. Nelle esperienze che descriverò, mi sono proposto di studiare la causa di questo diverso modo di reagire degli animali nell'aria rarefatta. Non mi sono occupato delle differenze individuali, cioè di quelle che si osservano fra gli individui di una medesima razza, ma delle differenze costanti e più grandi che si hanno fra gli individui di specie o razza differente.

Fra le diverse specie di animali, queste differenze di resistenza sono molto forti e da molto tempo conosciute. Tutti sanno che una rana, per esempio, messa sotto la campana pneumatica sopporta, senza dare alcun sintomo di malessere, una pressione inferiore ai 100 mm. di mercurio; un colombo invece ha movimenti oscillatori del capo, andatura incerta e vacillante, vomito ad una pressione di circa 350 mm. Fra i mammiferi, i primi sintomi del mal di montagna si manifestano nel coniglio ad una pressione di circa 200 mm., nel cane a 250 mm., nel gatto a 270 mm. Le scimmie sono ancora più sensibili all'aria rarefatta, tanto che a 300 mm. di pressione sono prese dalla sonnolenza più o meno profonda: lo stesso sintomo compare poi nell'uomo alla pressione ancora alta di 350 mm. circa.

Differenze di resistenza si osservano anche negli animali di ugual specie ma di razza diversa: queste differenze sono evidenti e costanti, e non sono state ancora descritte.

Nei colombi esistono molte razze ben caratterizzate, ciascuna delle quali ha una speciale resistenza alla rarefazione dell'aria. Osservando a che pressione si manifestano in questi animali i movimenti oscillatori del capo, il vacillamento del corpo, durante una graduale e progressiva rarefazione dell'aria, si vede che nella razza più sensibile i primi sintomi di malessere si hanno in media a 394 mm. di pressione, mentre nella razza meno sensibile si hanno a 276 mm. circa (1).

Classificando le razze di piccioni secondo la loro resistenza si ha (1):

| | | | |
|-----|---------------------------------------|---------------------|-----|
| 1°. | Razza Sassetta (o colombo Torraiuolo) | primi sintomi a mm. | 276 |
| 2°. | " Belga (o colombo viaggiatore) | " " " | 318 |
| 3°. | " Modenese (o razza triganina) | " " " | 349 |

(1) Su queste esperienze coi colombi feci già una breve comunicazione al V Congresso dei Fisiologi, tenuto in Torino nel 1901.

| | | | | |
|-----|---|-------------------------|---------------------|-----|
| 4°. | " | Pavoncella | primi sintomi a mm. | 376 |
| 5°. | " | Gazzi inglesi | " " " | 380 |
| 6°. | " | Reggianina | " " " | 394 |

Da ciò si vede che nelle razze che più si scostano dal tipo primitivo della *Columba Livia* e che hanno subito un lungo periodo di selezione per arrivare ad un tipo esteticamente più perfetto, nelle forme del corpo e nel colore delle penne, in esse minore è la resistenza all'aria rarefatta. La razza Sassetta, che più si avvicina pei suoi caratteri alla *Columba Livia* e che vive ancora in uno stato quasi selvatico, è risultata la più forte.

La selezione artificiale agirebbe adunque piuttosto sfavorevolmente sopra la resistenza delle razze alle cause debilitanti dell'aria rarefatta. Si può a priori escludere che le razze più resistenti abbiano subito un adattamento durante la loro evoluzione. Fra i piccioni, per esempio, la razza Belga, che per le sue qualità istintive si è guadagnata il nome di piccione viaggiatore, è quella che spontaneamente vola ad altezze maggiori e può con facilità valicare montagne assai alte: essa avrebbe dovuto mostrarsi la razza più forte, mentre essa è molto inferiore alla razza Sassetta. Anche negli altri uccelli succede lo stesso fatto: P. Bert ha veduto che gli uccelli rapaci, che raggiungono velando altezze atmosferiche straordinarie, sono ugualmente sensibili alla depressione delle passere.

Fra le diverse razze di scimmie la sensibilità all'aria rarefatta è forse ancora più evidente: in un Orang-utan che da parecchi anni vive nell'Istituto di Fisiologia di Torino, ho trovato che i primi sintomi di malessere si hanno in media ad una pressione di 300 mm., mentre in una scimmia *Macacus sinicus* gli stessi sintomi di malessere si hanno ad una pressione di 250 mm.

Tanto negli animali di diversa specie come in quelli di varia razza, noi vediamo che v'è una relazione fra resistenza dell'animale all'aria rarefatta e grado di evoluzione. Quanto più gli animali sono evoluti, tanto più diminuisce in loro la resistenza per l'aria rarefatta. Anche nelle malattie in genere noi vediamo che gli animali non sono ugualmente resistenti, ma non troviamo un rapporto fra grado evolutivo e resistenza alla malattie. Esistono certe malattie alle quali vanno soggetti solo gli individui di una data specie o razza, oppure malattie che colpiscono prevalentemente gli animali inferiori, lasciando immuni le classi superiori.

Nelle malattie hanno grande importanza l'età, il sesso, lo stato di nutrizione ecc. ecc., mentre ciò non ha un'azione molto evidente sulla resistenza degli animali all'aria rarefatta. Un colombo, per esempio, presenta i primi sintomi del mal di montagna al medesimo grado di rarefazione tanto se ben nutrito, quanto se tenuto a digiuno per molti giorni e ridotto in uno stato di profonda magrezza.

Prendiamo ora in esame le condizioni che modificano la resistenza e la

sensibilità di un animale alla rarefazione dell'aria per vedere se esse ci possono spiegare l'influenza della specie e della razza.

Le alterazioni della circolazione sanguigna hanno una influenza sulla resistenza alla rarefazione dell'aria, e ciò è naturale e prevedibile. La forte rarefazione è causa dell'acapnia e dell'anossiemia, e questa sarà più forte se le condizioni della circolazione del sangue sono tali da non permettere di utilizzare il più possibile l'ossigeno atmosferico reso deficiente dalla rarefazione.

Negli animali anemizzati, i sintomi di malessere compaiono ad una rarefazione minore che negli animali normali, come si vede nella seguente esperienza:

20 novembre 1906:

- Ore 15,47. Una scimmia *Macacus sinicus* viene messa sotto alla campana pneumatica, ma non si incomincia subito la rarefazione perchè è agitata.
- ” 16,05. Si incomincia la rarefazione: la pressione diminuisce lentamente, la scimmia fa 45-52 atti respiratori al minuto.
- ” 16,14. Pressione 617 mm.: il respiro è 52.
- ” 16,26. Pressione 357 mm.: socchiude gli occhi, il respiro è ancora normale (52 al minuto).
- ” 16,29. Pressione 297 mm.: sta bene, si muove, giuoca colla campana e fa smorfie a noi che stiamo osservandola.
- ” 16,32. Pressione 257 mm.: il respiro è più frequente e più superficiale; fa 76 atti respiratori al minuto.
- ” 16,34. Pressione 237 mm.: perde le forze e si regge appoggiandosi alle pareti della campana; nel muoversi i movimenti sono incerti, barcolla.
- ” 16,37. Pressione 217 mm.: cade addormentata e non reagisce quando si percuote contro la campana.
- ” 16,38. Pressione 197 mm.: respiro dispnoico ed irregolare. Si interrompe la rarefazione e si ritorna lentamente alla pressione normale; ogni sintomo di malessere rapidamente scompare.

Il giorno dopo alla stessa scimmia vien fatto un salasso dalla carotide di 100 cm³ di sangue; contemporaneamente per la giugolare si iniettano 100 cc. di liquido di Ringer. Dopo tre ore dal salasso si mette la scimmia nuovamente sotto alla campana.

- Ore 14,32. Si incomincia la rarefazione: la scimmia è molto tranquilla, fa 32-30 atti respiratori al minuto.
- ” 14,40. Pressione 417 mm.: la scimmia si muove sotto alla campana e non è possibile contare il respiro.
- ” 14,43. Pressione 357 mm.: sta bene, giuoca col tubo di afflusso dell'aria.

- Ore 14,44. Pressione 337 mm.: diventa un po' sonnolenta.
- ” 14,46. Pressione 317 mm.: perde le forze e si deve appoggiare alla campana; il respiro è più frequente (62 al minuto), più superficiale.
 - ” 14,47. Pressione 297 mm.: dorme e non si sveglia percotendo un oggetto contro la campana in modo da fare un rumore.
 - ” 14,49. Pressione 277 mm.: dà segni di profondo malessere; nel muoversi barcolla.
 - ” 14,51. Pressione 237 mm.: è in uno stato di profondo assopimento; il respiro è molto frequente (76 al minuto).
 - ” 14,55. Pressione 197 mm.: il respiro diventa irregolare, dispnoico; si interrompe l'esperienza; appena tornata alla pressione normale, la scimmia ha convulsioni e dispnea che persiste a lungo.

L'evidenza di questa esperienza è tale che non occorre spendere molte parole d'illustrazione. In condizioni normali, le alterazioni nella meccanica respiratoria si fanno evidenti solo alla pressione di 257 mm., e i sintomi di profondo malessere, con movimenti incoordinati e con perdita delle forze, solo alla pressione di 237 mm.; nella scimmia anemizzata tutti questi sintomi compaiono alla pressione di 317 mm.

Anche negli animali malati, in cui esiste un certo grado di anemia, si riscontra un evidente diminuzione della resistenza.

In una scimmia *Papio anubis* maschio, che da tre anni viveva nell'Istituto di fisiologia a Torino ed aveva servito a parecchie esperienze sull'azione dell'aria rarefatta, si era sviluppata gradatamente una paresi degli arti posteriori e ultimamente essa non poteva più tenersi sulle gambe e rimaneva tutto il giorno seduta. I muscoli degli arti ammalati erano divenuti contratturati e atrofici. La pelle e le mucose erano pallide e lasciavano scorgere anche un certo grado di anemia: infatti all'esame emometrico coll'Emometro di Fleischl-Miescher trovai che essa aveva solo il 10.94 % di emoglobina, e all'esame col contaglobuli di Thoma-Zeiss si ebbero soltanto 3,416000 di globuli rossi per mmc.

In questa scimmia la resistenza all'aria rarefatta era molto diminuita. Quando questo *Papio* era normale, i primi sintomi di malessere — come risulta dalle esperienze fatte su di essa in tempi diversi — si avevano soltanto fra una pressione di 270 e 250 mm.; ed i sintomi più gravi di vomito e perdita delle forze e svenimenti, solo ad una pressione che variava fra 240 e 220 mm.

Quando essa era ridotta alle condizioni suddette, i primi sintomi di malessere si manifestavano a 541 mm. di pressione ed il vomito alla pressione di 341 mm.

Credo utile riferire per esteso alcune esperienze fatte su questa scimmia durante la sua malattia.

6 novembre 1906:

- Ore 10,50. Si mette la scimmia sotto alla campana, e dopo 10 minuti, quando un po' si è tranquillizzata, si incomincia la rarefazione.
- " 11,00. Si incomincia la rarefazione, la ventilazione dell'aria viene regolata in modo che la pressione diminuisce di quattro centimetri di mercurio al minuto; il respiro è di 80-85 atti al minuto.
- " 11,05. Pressione 541 mm.: tiene la testa fra le gambe e si lamenta; il respiro è più frequente (90-93 al minuto).
- " 11,10. Pressione 341 mm.: alza ripetutamente il capo dalle ginocchia per poi lasciarlo ricadere, vomita, il respiro è irregolare (116 al minuto).
- " 11,12. Pressione 280 mm.: sta molto male, vomita di nuovo, si contorce ed ha profonda dispnea.
- " 11,13. Pressione 260 mm.: cade, il respiro si arresta, il corpo lentamente si rilascia; la scimmia è moribonda, si arresta subito la rarefazione e appena si può togliere l'animale dalla campana si pratica la respirazione artificiale, riuscendo a condurre di nuovo in vita la scimmia.

In un'altra esperienza, in cui non si fece la respirazione artificiale, la scimmia morì ad una pressione di 242 mm., mentre in numerose esperienze fatte l'anno prima essa aveva superato benissimo, senza risentirsene affatto, le pressioni di 200 mm.

La poca resistenza di questa scimmia nell'aria rarefatta rimaneva evidentissima anche se essa respirava durante la rarefazione una miscela di ossigeno ed anidride carbonica, come si vede dalla seguente esperienza: si prepararono 600 litri di una miscela d'aria che conteneva O₂ 80%, CO₂ 15%, e la si fece ventilare abbondantemente sotto alla campana durante la rarefazione, in modo da assicurare un perfetto ricambio dell'aria. In questo ambiente artificiale, la resistenza della scimmia naturalmente aumentò tuttavia i primi sintomi si ebbero alla pressione di 250 mm., il vomito alla pressione di 165 mm., e la scimmia dopo una forte convulsione divenne moribonda; l'arresto del respiro si ebbe alla pressione di 135 mm. mentre un'altra scimmia di razza *Macacus sinicus*, non ammalata, con una miscela che conteneva il 67,51% di O₂ e 11,60% di CO₂ alla pressione di soli 96 mm. di mercurio non presentava alcun sintomo di malessere⁽¹⁾: in condizioni normali queste due razze di scimmie *Macacus* e *Papio* hanno la stessa resistenza all'aria rarefatta.

(¹) A. Aggazotti, *Azione simultanea dell'O₂ e CO₂ nel malessere prodotto dalla rarefazione dell'aria*. Rend. R. Accademia Lincei, vol. XIV, pag. 256, 1905.

È probabile che la estrema sensibilità all'aria rarefatta di questa scimmia ammalata non dipendesse soltanto dall'anemia, che non era poi molto forte, ma anche da altre lesioni del sistema nervoso centrale, i polmoni e il cuore si presentarono all'autopsia perfettamente normali.

Le condizioni della circolazione sebbene abbiano una grande importanza nel variare la resistenza all'aria rarefatta, certamente non ci possono spiegare le differenze di resistenza osservate fra le diverse razze e specie: non si può ammettere che coll'evoluzione della specie si modificarono il circolo e il sangue in modo da esagerare gli effetti nocivi dell'aria rarefatta. Le condizioni del sistema nervoso centrale, il suo grado di eccitabilità, devono pure avere un'importanza grandissima nel modificare la resistenza degli animali all'aria rarefatta. I primi sintomi che si osservano durante le forti rarefazioni, i sintomi più evidenti, quelli che danno il quadro tipico del mal di montagna, dipendono da un'alterata funzione del sistema nervoso centrale; come la sonnolenza, le vertigini, i movimenti incoordinati, le convulsioni ecc. È perciò probabile che la causa della differente resistenza degli animali alle depressioni barometriche debba ricercarsi nelle diverse condizioni del sistema nervoso centrale.

Il rapido adattamento e l'acclimatizzazione che si osserva negli animali e nell'uomo sulle alte montagne e sotto alla campana pneumatica sono una prova che gli effetti dannosi delle basse pressioni si esplicano in massima parte sul sistema nervoso: giustamente Mosso osserva che solo al sistema nervoso, è possibile un così rapido adattamento (¹).

Sono specialmente questi sintomi di alterata funzione nervosa quelli che si presentano con caratteri diversi e varia intensità nelle specie e razze di animali quando vengono sottoposti all'azione delle forti rarefazioni.

Esaminiamo questi sintomi. Nelle rane, fra gli anfibii, non si osservano sintomi per lesa funzione del sistema nervoso nemmeno nella rarefazione inferiore a 100 mm. Nei piccioni e negli uccelli in genere i fenomeni di eccitabilità hanno il sopravvento sui fenomeni di depressione; il vomito è facile, e non mancano mai le convulsioni, anche se la rarefazione procede lentamente, purchè la pressione arrivi sotto un certo limite. Nei cani noi osserviamo pure dei sintomi di eccitamento, che si palesano all'inizio della rarefazione con un irrequietezza insolita; ma il vomito e le convulsioni sono meno forti e non costanti come nei piccioni.

Nei cani sono più evidenti che nei piccioni i fenomeni di depressione nervosa cerebrale, che si palesano con la sonnolenza, i movimenti di incoordinazione e di vacillazione del capo; la forza muscolare e tutte le energie vanno scemando gradatamente e ben presto il cane non può più reggersi sulle gambe.

(¹) A. Mosso, *Fisiologia dell'uomo sulle Alpi*, pag. 194, edit. Treves. Milano.

Nelle scimmie, più che nel cane e molto più che negli uccelli, sono evidenti i fenomeni di prostrazione: l'aria rarefatta produce subito in esse apatia e sonno, che raramente viene turbato dal vomito; le convulsioni sono rare e l'animale soccombe senza presentare fenomeni di eccitamento.

Nell'uomo i fenomeni di malessere incominciano esclusivamente nella sfera psichica con un offuscamento dell'intelligenza, con un indebolimento della memoria; l'attenzione riesce difficile, quasi impossibile, questo stato di prostrazione e indifferenza nell'uomo è tanto forte, che molti alpinisti colpiti dal mal di montagna si lascerebbero morire di freddo sul ghiacciaio piuttosto che decidersi di ritornare sui propri passi. L'uomo muore nell'aria fortemente rarefatta in uno stato di prostrazione comatosa senza alcun sintomo di eccitamento, senza convulsioni.

Noi vediamo quindi che i *sintomi nervosi di malessere negli animali meno evoluti sono specialmente di eccitamento e riguardano la sfera midollare, mentre negli animali più evoluti e nell'uomo sono specialmente di depressione ed interessano la sfera cerebrale.*

Una ragione di questo fatto sta probabilmente in ciò, che le diverse parti del sistema nervoso non s'accrescono proporzionalmente nell'evoluzione della specie; più ci avviciniamo all'uomo, più il cervello aumenta e meno il midollo tiene d'importanza e di sviluppo. Contemporaneamente coll'evoluzione della specie s'accresce anche la sensibilità e l'eccitabilità del sistema nervoso centrale.

Il primo quesito che dobbiamo studiare è di vedere quale importanza ha la massa e la eccitabilità del cervello anteriore sulla resistenza e sensibilità di animali di diversa razza alla rarefazione dell'aria. A questo scopo in un primo gruppo di esperienze ho studiato se la resistenza all'aria rarefatta veniva modificata quando l'animale era avvelenato coi veleni specifici del sistema nervoso: il Cloralosio, la Morfina, il Cloroformio.

Queste sostanze, come è noto, entro certi limiti, esplicano la loro azione sui centri corticali e rispettano le funzioni bulbari e midollari. Ogni animale veniva sottoposto a due esperienze: in una prima si determinava la sua resistenza in condizioni normali, in una seconda esperienza, fatta lo stesso giorno o il giorno appresso, si stabiliva la sua resistenza durante l'avvelenamento con una delle suddette sostanze.

Per lo stato ipnotico in cui si trovavano gli animali durante la seconda esperienza, i sintomi di malessere prodotti dalla rarefazione erano solo rilevabili dalle modificazioni della meccanica respiratoria.

Cloralosio. — Questo veleno venne somministrato agli animali per la via gastrica alla dose di 25-40 ccg. per Kg.

ESPERIENZA PRIMA. — Un coniglio di Kg. 2,500 è avvelenato con gr. 0,50 di cloralosio: dopo 25 minuti incominciano i movimenti di incoordinazione e l'ipersecrezione nasale; dopo 40 minuti si addormenta. L'eccitabilità riflessa è molto esagerata. Sottoposto

alla rarefazione dell'aria, si osserva che la frequenza del respiro rimane normale (26-30 al minuto) fino alla pressione di 264 mm.; poi va rapidamente scemando; e alla pressione di 244 mm. il respiro si arresta e l'animale muore. In condizioni normali, il ritmo respiratorio andò gradatamente aumentando fino a 136 atti al minuto quando la pressione è di 284 mm., e la rarefazione potè essere spinta sino a 240 mm. senza che nell'animale si avessero i sintomi più gravi di malessere.

ESPERIENZA SECONDA. — Un cane giovane di due mesi che pesa Kg. 4,500, viene addormentato con gr. 1,25 di cloralosio. Sottoposto alla rarefazione dell'aria, i centri respiratori reagiscono come in condizioni normali; il ritmo del respiro, che all'inizio era di 36 atti al minuto, alla pressione di 165 mm. è di 80. La resistenza del cane perciò non si direbbe modificata.

ESPERIENZA TERZA. — Cane adulto di Kg. 7,200, addormentato con gr. 1,25 di cloralosio. Nell'aria rarefatta, la frequenza del respiro aumenta ancor più che in condizioni normali: alla pressione di 205 mm. è di 112 atti al minuto, mentre che nell'esperienza col cane normale era di 58 atti.

ESPERIENZA QUARTA. — Scimmia *Macacus sinicus* si addormenta con gr. 0,75 di cloralosio. Sottoposta alla rarefazione dell'aria, sopporta come in condizioni normali la pressione di 222 mm.: la frequenza del respiro aumenta da 18 atti al minuto a 44, mentre allo stato di veglia andò da 21 a 78.

Morfina. — Agli animali venne somministrato il Cloridrato di Morfina, in soluzione al 5 % per iniezioni sottocutanee, in dose sufficiente per avere abolita completamente la funzione dei centri psichici.

ESPERIENZA QUINTA. — Ad un cane di Kg. 7 si iniettano sotto cute 10 cgr. di cloridrato di morfina: in mezz'ora il cane dorme; messo sotto alla campana, sopporta bene la rarefazione fino a 202 mm.; il ritmo respiratorio aumenta da 25 a 52 atti respiratori al minuto, senza divenire molto dispnoico. Nel cane sveglia la reazione del respiro nel ritmo fu quasi la stessa: solo nella forte rarefazione era molto dispnoico.

ESPERIENZA SESTA. — Ad una scimmia *Macacus sinicus* si iniettano a più riprese 10 cgr. di cloridrato di morfina sotto cute. Non si addormenta, solo diventa molto intontita e si lascia pungere senza reagire. Sottoposta alla rarefazione dell'aria, essa si addormenta; non si ha un aumento degli atti respiratori, anzi una diminuzione; alla pressione di 585 mm. fa due inspirazioni al minuto, poi il respiro si arresta; ritornati subito alla pressione normale, il respiro a poco a poco si riprende. Sottoposta a una seconda rarefazione dell'aria, l'arresto del respiro si ha alla pressione di 425 mm.; dopo che alla pressione normale si è ripreso, si fa una terza esperienza: l'arresto del respiro si ha alla pressione di 305 mm.; anche questa volta l'animale può essere salvato ritornando subito alla pressione normale.

Cloroformio. — ESPERIENZA SETTIMA. — Si addormenta un cane con una miscela di etere e cloroformio, indi lo si sottopone alla rarefazione: la frequenza del respiro cresce da 34 a 70, poi rapidamente diminuisce e alla pressione di 262 mm. il cane cessa di respirare; ritornati subito alla pressione normale, non si riesce a ricondurlo in vita.

Da queste esperienze si vede che negli animali addormentati coi veleni suddetti, sebbene la funzione dei centri nervosi cerebrali fosse più o meno lesa, non si ha una evidente e costante diminuzione di resistenza all'aria rarefatta. Bisogna però osservare che nell'animale addormentato è difficile giudicare dell'azione dell'aria rarefatta, mancando la maggior parte dei sin-

tomi: come i diversi atteggiamenti dell'animale, la perdita delle forze, gli svenimenti ecc. Inoltre esiste una grande differenza nell'azione di questi veleni sui diversi animali, e, benchè si cercasse di somministrare loro la minima dose ipnotica, pure non è escluso che anche a questa dose venissero interessati anche i centri bulbari e midollari: ciò che ci può spiegare come in alcuni casi la rarefazione provocasse un aumento degli atti respiratorii più forte che negli animali normali (Esperienza terza); come in altri casi la reazione del respiro fosse più debole del normale (Esperienza quarta e settima); e come talora anche avvenisse un arresto del respiro (Esperienza prima e sesta).

In una seconda serie di esperienze ho studiato se la resistenza degli animali alla rarefazione dell'aria si modificava asportando direttamente gli emisferi cerebrali. In queste esperienze, a differenza delle altre, si potevano meglio osservare i sintomi prodotti dalla rarefazione, non essendo l'animale addormentato. Le ricerche vennero fatte sopra dei colombi che, come è noto, si possono facilmente scerebrare. L'animale operato veniva nutrito artificialmente fino a che la ferita fosse guarita, poi veniva sottoposto all'aria rarefatta.

In dieci esperienze che ho fatto su piccioni di varia razza, i risultati furono sempre negativi: non si ebbe mai una modificazione della resistenza; il vomito, le convulsioni avvenivano esattamente alla stessa depressione che in condizioni normali.

Per meglio sorprendere le piccole differenze, ho fatto anche ricerche mettendo contemporaneamente sotto alla campana due colombi della stessa razza l'uno operato, l'altro normale; ma, giunta la rarefazione ad un certo limite, si vedevano i due colombi cadere in convulsioni, poi morire quasi contemporaneamente. Perciò possiamo concludere che:

Le lesioni del cervello anteriore prodotte sia coll'ablazione degli emisferi cerebrali, sia coll'avvelenamento coi narcotici non modificano la resistenza degli animali alla rarefazione dell'aria e non fanno scomparire le differenze di resistenza che esistono fra le diverse specie e razze.

Tuttavia, poichè, come abbiamo veduto, le cause di questa diversa resistenza risiedono probabilmente nelle modificate condizioni del sistema nervoso, noi dobbiamo rivolgere le nostre ricerche ad altre parti del sistema nervoso oltre il cervello anteriore e specialmente il cervelletto. Ciò sarà l'argomento di una prossima Nota.

ELEZIONI DI SOCI

Colle norme stabilite dallo Statuto e dal Regolamento, si procedette alle elezioni di Soci e Corrispondenti dell'Accademia. Le elezioni diedero i risultati seguenti per la Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali:

Furono eletti Soci nazionali:

Nella Categoria I, per la *Meccanica*: SOMIGLIANA CARLO.

Nella Categoria III, per la *Geologia e Paleontologia*: PARONA CARLO FABRIZIO.

Nella Categoria IV, per la *Patologia*: MARCHIAFAVA ETTORE.

Furono eletti Corrispondenti:

Nella Categoria II, per la *Fisica*: CARDANI PIETRO; per la *Cristallografia e Mineralogia*: ARTINI ETTORE.

Nella Categoria IV, per l'*Agronomia*: BACCARINI PASQUALE e SILVESTRI FILIPPO.

Furono eletti Soci stranieri:

Nella Categoria I, per la *Meccanica*: LJAPUNOW ALESSANDRO; per l'*Astronomia*: DESLANDRES ENRICO e SEELIGER UGO; per la *Geografia matematica e fisica*: STERNECK ROBERTO.

Nella Categoria II, per la *Fisica*: CROOKES WILLIAM; per la *Cristallografia e Mineralogia*: LACROIX ALFREDO.

Nella Categoria III, per la *Geologia e Paleontologia*: HEIM ALBERTO.

E. M.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

- Serie 1^a — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei, Tomo XXIV-XXVI.
- Serie 2^a — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1^a TRANSUNTI.
2^a MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3^a MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
- Vol. IV. V. VI. VII. VIII.
- Serie 3^a — TRANSUNTI, Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. I-XIII.
- Serie 4^a — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. I-X.
- Serie 5^a — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
Vol. I-XVII. (1892-1908). 2^o Sem. Fasc. 2^o.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. I-XVI. (1892-1907). Fasc. 12^o.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
Vol. I-VI. Fasc. 1^o-16^o.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. I-XII. Fasc. 7^o.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI
DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.^o — Roma, Torino e Firenze.

ULRICO HOEPLI. — Milano, Pisa e Napoli.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 19 luglio 1908.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

| | |
|--|---------|
| <i>Nasini</i> . Sull'origine dell'acido borico nei soffioni della Toscana. | Pag. 43 |
| <i>Id. e Levi</i> Sopra l'ozonizzazione dell'aria per azione dei sali e dell'emanazione di radio | 46 |
| <i>Bottazzi, Buglia e Jappelli</i> . Ricerche chimico-fisiche sui liquidi degli animali. - III. Variazioni della conduttività elettrica, viscosità e tensione superficiale del siero del sangue durante la dialisi | 49 |
| <i>Alessandri</i> . La radiazione solare al Monte Rosa. Osservazioni eseguite alla Capanna-Osservatorio Regina Margherita negli anni 1905-1906 (pres. dal Socio <i>Volterra</i>) | 58 |
| <i>Pelacani</i> . Studio chimico delle zeoliti di Montresta (Sardegna) (pres. dal Socio <i>Strüver</i>) | 66 |
| <i>Pelloux</i> . Contributi alla mineralogia della Sardegna (pres. <i>Id.</i>) | 70 |
| <i>Morelli</i> . Saponificazione dei grassi per mezzo dell'idrossilamina (pres. dal Corrisp. <i>Angeli</i>) | 74 |
| <i>Pellini e Pedrina</i> . Selenio e iodio (pres. dal Socio <i>Ciamician</i>) | 78 |
| <i>Nazari</i> . Influenza di alcune concimazioni sulla composizione immediata dei semi di granturco (pres. dal Socio <i>Cuboni</i>) | 82 |
| <i>Aggazzotti</i> . Contributo alla fisio-patologia del Mal di Montagna (pres. dal Socio <i>Mosso</i>) | 89 |

ELEZIONI DI SOCI

Risultato delle elezioni nella Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali. Nomina dei signori: *Somigliana Carlo, Parona Carlo Fabrizio e Marchiafava Ettore* a Soci nazionali; *Cardani Pietro, Artini Ettore, Baccarini Pasquale e Silvestri Filippo* a Corrispondenti; *Ljapunow Alessandro, Deslandres Enrico, Seeliger Ugo, Sterneck Roberto, Crookes William, Lacroix Alfredo e Heim Alberto* a Soci stranieri 98

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCV.
1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XVII.^o — Fascicolo 3^o

2^o SEMESTRE.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 2 agosto 1908.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonché il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 2 agosto 1908.

Zoologia. — *Ulteriori ricerche sulla fillossera gallicola della vite* (Dalla fine di maggio alla metà di luglio 1908). Nota del Socio B. GRASSI e del dott. R. GRANDORI.

Le precedenti ricerche si estendevano fino alla fine di maggio; troviamo opportuno di qui riferire quanto abbiamo in seguito verificato.

I.

Riassumiamo in questa prima parte le ricerche che il dott. Grandori ha continuato sui caratteri e sui costumi delle ultime neogallicole della terza generazione (uscite dalle seconde galle), e sulla quarta e quinta generazione.

Le prime neogallicole della quarta e quinta generazione somigliano perfettamente alle prime delle due generazioni precedenti; presentano le stesse piccole variazioni per i peli dell'antenna come per quelle si è già accennato. Aggiungasi che tanto queste tipiche gallicole della quarta e quinta generazione, quanto quelle della seconda e terza presentano l'antenna alquanto più lunga e meno esile di quella della neonata dall'uovo d'inverno. La lunghezza del rostro è di circa 123μ nelle prime neogallicole con carattere di gallicola della quarta e quinta generazione, mentre nelle tardive neonate dello stesso tipo oscilla intorno a 146μ circa.

Nella Nota precedente si era accennato alla produzione di neogallicole con caratteri intermedi fra gallicoli e radicecoli verso la fine della seconda e terza generazione; ora è opportuno precisare in che cosa consistano questi caratteri intermedi.

a) *Antenna*. — Già in altra Nota fu stabilito che nella neogallicola con carattere di tipica gallicola il grosso pelo laterale al disotto del castone olfattivo è sempre inserito almeno una piega al disotto di questo, mentre nella neogallicola con carattere di tipica radiccicola lo stesso pelo è sempre inserito sull'orlo del castone stesso come nelle neoradiccicole. Tra queste due posizioni vi sono però posizioni intermedie, proprie delle forme di cui parliamo. Inoltre questo pelo, che è lungo circa il doppio e molto più robusto nella neogallicola con caratteri di radiccicola, mentre nella neogallicola con caratteri di gallicola è molto più breve ed esile, e presenta nelle forme intermedie lunghezza e grossezza intermedie. Trovansi anche forme nelle quali questo pelo si direbbe di tipica radiccicola per la sua lunghezza, ma esso è inserito una o due pieghe al disotto del castone come nelle tipiche gallicole. Anche queste forme debbono interpretarsi come intermedie, tanto più che vi si aggiunge il carattere intermedio della larghezza dell'antenna, che non si presenta nè così esile come nelle tipiche gallicole, nè così larga come nelle tipiche radiccicole. Quest'ultimo carattere è comune a tutte le forme intermedie in generale, come pure quello delle dimensioni intermedie variabilissime del castone olfattivo, il cui taglio a becco di flauto è sempre nelle forme intermedie meno accentuato che nelle neogallicole con caratteri di tipica radiccicola.

b) *Zampe*. — Le tre paia di peli pari distali del tarso, lunghissimi nelle neogallicole con caratteri di gallicola tipica, e ridotti a metà circa alcuni, altri a circa due terzi in quelle con caratteri di radiccicola, presentano lunghezze intermedie nelle forme di cui parliamo. In alcuni casi si verifica che l'uno dei peli pari BB' del tarso⁽¹⁾ resta lunghissimo, cioè conservasi di tipo gallicolo, l'altro s'accorcia della metà, diventando di tipo radiccicolo. Questi individui s'incontrano però assai raramente.

I sei peli distali della tibia sono meno variabili: in generale si può dire che nelle forme intermedie più somiglianti al tipo gallicolo essi si conservano esili e lunghi quasi come nelle tipiche gallicole, mentre nelle forme intermedie più somiglianti al tipo radiccicolo essi si presentano quasi o del tutto uguali a quelli delle tipiche radiccicole.

c) *Rostro*. — In queste forme intermedie oscilla fra 135 e 146 μ circa.

Questi caratteri, qui sommariamente accennati, delle forme intermedie si riferiscono ad esse; a qualunque generazione appartengano, dalla seconda alla quinta.

Per definire con esattezza il carattere di tipica antenna di radiccicola, può adottarsi il criterio del rapporto fra la lunghezza della parte distale e quella della parte prossimale del terzo articolo. Considerando come linea divisoria fra queste due parti la linea trasversale che passa per il punto

(¹) Adottiamo sempre la nomenclatura di Cornu.

più prossimale dell'orlo esterno del castone olfattivo, si verifica costantemente che tutti i caratteri dell'antenna, delle zampe e del rostro sono di tipica radicecola quando la lunghezza della parte distale del terzo articolo (dalla linea suddetta all'apice dell'antenna, esclusi i peli) supera la lunghezza della parte prossimale (dalla detta linea alla base del terzo articolo); e che detti caratteri di radicecola (specialmente il profondo taglio del castone a becco di flauto e la brevità dei peli distali del tarso) sono tanto più accentuati quanto più la lunghezza della parte distale supera quella della prossimale. In queste tipiche forme di neogallicole con caratteri di radicecole la lunghezza del rostro oscilla fra 146 e 160 μ circa, salvo casi rarissimi in cui può raggiungere un minimo di 140 μ e un massimo di 165 μ circa. E riunendo insieme tutto quanto si è osservato da noi sulla lunghezza del rostro delle neonate, risulta che come il rostro della neogallicola con caratteri di gallicola tipica non raggiunge mai il massimo della neoradicecola, così il rostro di quest'ultima e della neogallicola con caratteri di radicecola non raggiunge mai il minimo della neogallicola con caratteri di gallicola.

Nelle neogallicole con caratteri di radicecola riscontrasi alla testa — se la preparazione è opportunamente fatta — un evidente inizio dei tubercoli caratteristici delle radicecole, come pure riscontrasi evidente nelle neoradicecole. Queste ultime, prima della muta, arrivano a presentare tutti i tubercoli dorsali caratteristici; probabilmente avviene lo stesso anche nelle prime, dopo che sono discese alle radici e s'avvicinano alla muta. Al contrario non riscontrasi traccia dei tubercoli nelle neogallicole con caratteri di gallicola.

È facile accertare negli individui discesi dalle galle sulle radici, dopochè vi hanno compiuta la prima muta, tutti i tubercoli dorsali, in modo che non sono distinguibili dai comuni individui della serie radicecola. Sulla struttura dei tubercoli dorsali, come pure sulle caratteristiche sculture della cuticola del dorso delle neonate e degli stadî ulteriori, ritorneremo nel lavoro in esteso.

A completare quanto fu detto nelle precedenti Note a proposito della proporzione fra neogallicole con caratteri gallicoli, radicecoli e intermedi, che nascono da una stessa madre gallicola, debbonsi tenere presenti le seguenti osservazioni. Come si legge nella precedente Nota, dall'uovo d'inverno escono soltanto neonate con caratteri di gallicola. Dalle uova delle madri gallicole escono invece tanto neonate con caratteri di gallicole, quanto neonate con caratteri di radicecole. Si può dire che nessuna madre gallicola è capace di produrre uova d'una sola sorta (V. più avanti un'apparente eccezione per le viti europee).

Nella seconda generazione (uscendo dalle prime galle) si producono quasi totalmente neonate con caratteri di gallicole su tutti i vitigni; solo un mi-

nimo numero di uova (le ultime deposte) danno neonate con caratteri di radicecole.

Nella terza generazione (uscite dalle seconde galle) si producono a grande maggioranza neonate con caratteri di gallicole e soltanto negli ultimi giorni neonate con caratteri di radicecole, la cui quantità totale prodotta da ogni madre è sempre superiore a quella prodotta nella generazione precedente. Questo numero totale di neonate con caratteri di radicecole varia però col variare dei vitigni nella terza generazione: per es. sulle *Riparie* in generale, e specialmente sulla *Riparia gloire* di Montpellier, la percentuale di neogallicole con caratteri di radicecole può raggiungere circa $\frac{1}{3}$ del numero totale dei giovani uscenti da una galla, mentre sull'*Aramon Rupestris Ganzin N. 1* il numero delle neogallicole con caratteri di radicecole prodotte è senza confronto minore. Si trovano poi gradazioni intermedie di questi rapporti in altri vitigni.

Da questa terza generazione in poi abbiamo accertato con sicurezza che allorché in una galla è incominciata la produzione di neogallicole con caratteri di radicecole, non s'arresta la produzione di neogallicole con caratteri di gallicole, ma seguono a nascere individui delle due forme e forme intermedie ogni giorno, promiscuamente. Soltanto negli ultimi giorni si producono in qualche vitigno (*Riparia gloire* di Montpellier) esclusivamente neogallicole con caratteri di radicecole.

Nella quarta generazione la produzione di neogallicole con caratteri di radicecole — oltre ad essere molto più abbondante e a presentare percentuali variabilissime — può incominciare in qualche vitigno fin dal primo giorno (*Riparia Martineau*, *Riparia gloire* di Montpellier), e in generale incomincia più presto che nella generazione precedente; la madre gallicola nipote della fondatrice può perciò deporre fin dal primo giorno — a differenza della madre uscita dall'uovo d'inverno e delle sue figlie — uova che daranno origine a neonate con caratteri di radicecole, sempre miste però a quelle che daranno neonate con caratteri di gallicole e forme intermedie. In generale si può dire che in questa generazione si producono a gran maggioranza neogallicole con caratteri di radicecole, eccezione fatta però per qualche vitigno, come l'*Aramon* × *Rupestris Ganzin N. 1* che produce ancora a grande maggioranza neogallicole con caratteri di gallicole tipiche, ma soltanto in certe località. Così, come dobbiamo dire che col variare del vitigno varia la percentuale delle diverse forme prodotte, dobbiamo anche ritenere che influiscano su di essa fattori ignoti che la fanno variare su uno stesso vitigno in diverse condizioni (1). Non entriamo in ulteriori particolari riflettenti i vari vitigni riservandoli al lavoro esteso.

(1) Fu appunto l'osservazione di questa esclusiva produzione di neogallicole con caratteri di gallicole sull'*Aramon Rupestris Ganzin N. 1* per molti giorni che l'anno scorso ci indusse a credere che su questo e qualche altro vitigno la produzione di neogallicole con caratteri di radicecole si verificasse soltanto a stagione più avanzata.

Nella quinta generazione — da cui cominciarono le osservazioni meto-
diche dell'anno scorso — il comportamento delle varie forme è press'a poco
come nella quarta; ma le osservazioni non sono ancora complete.

Per quanto riguarda la produzione delle forme con caratteri intermedî,
deve notarsi che nella seconda generazione il loro numero è estremamente
limitato, nella terza ancora assai limitato, ma un po' superiore a quello
della precedente; nella quarta generazione queste forme sono un po' meno
scarse, ma soltanto su qualche vitigno: per esempio, le terze galle di *Ri-
paria Martineau* ne producono fin dal primo giorno un buon numero, mentre
altri vitigni ne presentano anche nei giorni successivi un numero assai più
piccolo.

Osservando giorno per giorno una galla che contiene le uova di una
sola madre, si verifica che il numero delle neonate che si schiudono in un
giorno dalle uova di una sola madre è variabilissimo, potendo oscillare da
12 a 111 nelle ventiquattro ore.

È stato generalmente ammesso che il numero totale di uova deposto
da una madre gallicola vada diminuendo col succedersi delle generazioni.
Noi possiamo soltanto dire che il calcolare questo numero presenta grandis-
sime difficoltà; nessuna galla infatti può mai contenere tutte le uova che
una madre è capace di deporre, perchè, non richiedendo le uova delle gal-
licole che un periodo di otto giorni al massimo per schiudere (fondatrice),
ne consegue che un gran numero di uova sono già schiuse quando ancora la
madre seguita a ovificare e seguirà per molti giorni. Aggiungasi che il
periodo necessario alla schiusa delle uova diminuisce col succedersi delle
generazioni primaverili ed estive: l'uovo deposto dalla pronipote della fonda-
trice richiede un periodo minore di cinque giorni per schiudere.

Coll'avanzarsi della stagione si è verificato nel R. Vivaio di Palermo
che l'infezione gallicola — laddove essa esiste — è diventata fierissima,
ciascuna pianta attaccata porta migliaia e migliaia di galle, onde la produ-
zione di neonate destinate a fondarne delle nuove raggiunge delle cifre enormi.
Queste neonate, anzichè fondare galle nuove, possono invadere quelle già esi-
stenti che incontrano sul loro cammino. Questo fatto, combinato col rimanere
alcune neonate entro la galla della genitrice⁽¹⁾, fa sì che è attualmente quasi
impossibile trovare una galla matura che contenga una sola madre; in ciascuna
galla si trovano comunemente dieci o quindici gallicole di varia età, fra cui
tre o quattro madri ovificatrici. In un caso furon trovati 24 individui, in
parte madri, in parte in diversi stadi di sviluppo, entro una galla sola.

Verso la fine di giugno e il principio di luglio quest'anno nel Vivaio di
Palermo sono apparse numerosissime larve di un coleottero (probabilmente una

(¹) Questo fenomeno abbiamo riscontrato con sicurezza essere generalissimo su tutti
i vitigni europei, americani ed ibridi.

di quelle Coccinelle (1), di cui parla il Riley), attivissime predatrici delle uova delle fillossere gallicole e delle gallicole stesse. Si tratta probabilmente della stessa specie che nell'Italia media tiene efficacemente a freno lo sviluppo delle fillossere delle foglie delle quercie. Attualmente (metà di luglio) non v'è quasi più vite con galle che non porti coccinelle in gran numero. Direttamente al microscopio seguendo l'animale mentre va alla ricerca della preda, lo si vede affacciarsi all'orificio delle galle, aspettando quivi in agguato: in mezzo ai peli che chiudono l'apertura della galla esce di tanto in tanto una neonata e il predatore l'afferra fra le mandibole, la mastica, e getta via la chitina. Gran numero di queste spoglie si trovano sulle foglie le cui galle furono invase dalle coccinelle; quando nessuna neonata esce dalla galla, la larva predatrice vi penetra, a divorare le uova e quanti individui vi trova dentro. Se questa larva si fosse sviluppata in abbondanza più precocemente, avrebbe certamente avuto un'efficacia nel tenere a freno il dilagare dell'infezione gallicola; ma al momento attuale non può più avere che un'efficacia assai limitata.

La moria delle fillossere gallicole, prodotta verosimilmente da funghi, quest'anno non è ancora cominciata a Palermo.

Si son continuati i tentativi per ottenere artificialmente l'attecchimento delle neogallicole con caratteri di gallicola sulle radici più o meno scoperte di viti europee. Per quanto finora si è veduto, malgrado che un enorme numero ne vada perduto, non mancano quelle che si fissano. Tra queste ultime, qualcuna, a grande stento e dopo molti giorni, arriva a fare una muta, ma in grandissima maggioranza muoiono anche dopo essersi fissate all'apice delle giovanissime capillari. Finora nessuna è arrivata a maturare. Ripetiamo che in natura questa infezione delle radici per opera di neogallicole con caratteri di gallicole non si verifica.

Portando opportunamente a contatto del fusto di viti americane indenni galle da cui si sviluppano neogallicole con caratteri di radicecole, si constata che esse nel discendere si soffermano anche sulle radici vecchie, e vi si fissano forse perchè hanno bisogno di nutrirsi subito, dopo lunghi giorni di peregrinazione. È probabile che si possano così produrre artificialmente quelle lesioni su grosse radici di viti americane resistenti che è tanto difficile di trovare in natura.

II.

Furono continuate le osservazioni sulle galle sviluppatasi spontaneamente in primavera sulle viti europee non innestate.

Delle quattro viti che alla fine di maggio portavano poche seconde galle, soltanto due hanno dato un piccolo numero di terze galle, sulle altre due l'infezione si è spenta. Invece sulle viti europee a portainnesto americano

(1) Ci riserviamo di darne in seguito la determinazione.

si è avuta la produzione di terze galle molto più numerose, benchè sempre imperfette e meno abbondanti che sulle viti americane; in nessuna di quelle che produssero seconde galle l'infezione si è spenta, anzi si è comunicata alle viti vicine, e ciò si è verificato tanto a Palermo quanto a Spadafora presso Messina.

Alcuni esperimenti fatti seppellendo seconde galle giovani al piede di viti europee indenni, diedero risultato negativo; ciò è in armonia con quanto abbiamo verificato, che cioè le prime uova deposte dalle seconde madri dànno esclusivamente neogallicole con caratteri di gallicole. Ripetuti gli esperimenti, ma usando seconde galle mature, contenenti anche le ultime uova, ossia quelle che producono neogallicole con caratteri di radicolle, si ebbe prontamente una forte infezione alle radici.

Facciamo seguire la continuazione delle ricerche fatte dall'altro di noi (prof. Grassi) a Messina. Quivi, nel laboratorio di Zoologia della R. Università, erano rimaste inesaminate 24 viti europee, con cui erano state opportunamente messe a contatto moltissime uova d'inverno. Furono osservate alle radici il 9 luglio e nessuna si trovò infetta. (Una sola presentava sul lembo d'una foglia una galla evidentemente formata da pochi giorni da una gallicola ivi migrata da altre viti, che portavano galle e si trovavano ad essa vicine, V. più avanti).

Furono riprese in esame anche le 15 viti europee, pure allevate nel Laboratorio di Zoologia di Messina, delle quali si è parlato nella Nota precedente. Come ivi si legge, su tre di queste viti si produssero galle di fondatrici, che dovettero esaurirsi prima di produrre neogallicole con caratteri di radicolle⁽¹⁾; infatti, alla fine di maggio non presentavano alcuna infezione alle radici. Comparvero però alcune seconde galle, dalle quali dovette svilupparsi qualche neogallicola con caratteri di radicolle; infatti il 9 luglio si trovarono complessivamente sulle radici di queste tre viti, cinque fillosere non ancora ovificanti, ciascuna su una nodosità; evidentemente queste fillosere non potevano essere figlie delle fondatrici, sibbene loro nepoti. Contemporaneamente erano comparse alcune terze galle ancora piccole. Le altre 12 viti, che non portavano galle, erano al 9 luglio ancora indenni come alla fine di maggio.

Riassumendo, a Messina le uova d'inverno furono portate in grandissimo numero opportunamente a contatto con 39 viti europee. Il 9 luglio 35 di esse erano indenni, tanto alle radici quanto alle foglie: una presentava soltanto una galla della terza generazione (migrazione secondaria); tre presentavano prime galle esauste, seconde galle del pari esauste, terze galle ancora piccole e iniziale infezione alle radici (quivi in tutto cinque fillosere prossime a

⁽¹⁾ A questo punto nella Nota erroneamente si legge *neoradicole* in luogo di *neogallicole con caratteri di radicolle*.

diventare madri), mentre alla fine di maggio questa infezione mancava, erano esaurite le prime galle e non si rilevavano ancora le ulteriori. Ciò, mentre dimostra un'altra volta la non impossibilità che le uova d'inverno infettino le radici di viti europee, soltanto però attraverso generazioni gallicole, tende evidentemente a confermare l'ipotesi da noi precedentemente esposta, che le fondatrici sulle viti europee, morendo precocemente, non arrivino a deporvi quelle ultime uova, le quali sole dànno origine a neogallicole con caratteri di radicecola sulle viti americane.

Matematica. — *Sulle equazioni differenziali lineari.* Nota del dott. LUIGI SINIGALLIA, presentata dal Corrispondente E. PASCAL.

1. Dopo i lavori fondamentali del prof. Volterra e del sig. Fredholm sulle equazioni integrali, si è cercato di ridurre la integrazione delle equazioni ordinarie lineari alla risoluzione di equazioni integrali. Però fra i vari modi proposti per questa riduzione non mi sembra sia stato notato quello che qui mi propongo di esporre e che certo è il più semplice, perchè i nuclei delle equazioni integrali che si ottengono sono appunto i coefficienti delle equazioni differenziali che si vogliono integrare. Si ha così il vantaggio di potere ottenere gli integrali chiesti espressi direttamente in funzione dei coefficienti della equazione data e di non avere bisogno di fare alcuna ipotesi sulla derivabilità dei coefficienti stessi: basta supporre che essi siano finiti ed integrabili.

2. Consideriamo il sistema differenziale

$$(1) \quad \frac{dy_i}{dx} = \sum_{h=1}^n a_{i,h} y_h + b_i, \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

ove le $a_{i,h}$ e le b_i sono funzioni della sola x . La integrazione del sistema (1) ha per iscopo la determinazione delle funzioni $y_i = \psi_i(x)$ che soddisfanno alle (1) e che per un valore qualunque della variabile x (potremo prendere $x = 0$ senza nuocere alla generalità) assumono dei valori qualsiasi prestabiliti $\psi_i(0)$.

Dunque la integrazione del sistema (1) equivale alla risoluzione del sistema di equazioni integrali lineari

$$(2) \quad \psi_i(x) - \sum_{h=1}^n \int_0^x a_{i,h}(t) \psi_h(t) dt = \int_0^x b_i(t) dt + \psi_i(0) \\ (i = 1, 2, \dots, n).$$

Il sistema (2) è del tipo di quelli considerati dal sig. Fredholm e può

subito ridursi, come ha dimostrato questo Autore (1), ad una sola equazione integrale lineare, la cui risoluzione ci darà appunto le funzioni $\psi_i(x)$ che soddisfanno alle (1) e che in $x = 0$ prendono i valori assegnati $\psi_i(0)$.

Segue pure di qui che la integrazione della equazione alle derivate parziali del primo ordine

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \sum_{i=1}^n \left\{ \sum_{h=1}^n a_{i,h} x_h + b_i \right\} \frac{\partial f}{\partial x_i} = 0$$

ove al solito le $a_{i,h}$, b_i non contengono che la variabile x , dipende dalla risoluzione di un'equazione integrale lineare.

In particolare dunque dipenderà dalla risoluzione di una equazione integrale lineare, la integrazione della equazione ordinaria di ordine n

$$(3) \quad \frac{d^ny}{dx^n} + p_1 \frac{d^{n-1}y}{dx^{n-1}} + \dots + p_{n-1} \frac{dy}{dx} + p_n y = r :$$

infatti l'integrale generale della (3) è una funzione $y = \psi_0(x)$ che soddisfa alla (3) e tale che la $\psi_0(x)$ e le sue $n - 1$ prime derivate, che denoteremo con $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$, ..., $\psi_{n-1}(x)$ in cui un punto qualunque $x = 0$ prendono dei valori prestabiliti $\psi_0(0)$, $\psi_1(0)$, ..., $\psi_{n-1}(0)$. Ora il sistema (2) diviene qui

$$\begin{aligned} \psi_i(x) - \int_0^x \psi_{i+1}(t) dt &= \psi_i(0) & (i = 0, 1, \dots, n - 2) \\ \psi_{n-1}(x) + \int_0^x p_1(t) \psi_{n-1}(t) dt + \dots + \\ + \int_0^x p_{n-1}(t) \psi_1(t) dt + \int_0^x p_n(t) \psi_0(t) dt &= f(x) \end{aligned}$$

ove

$$(4) \quad f(x) = \int_0^x r(t) dt + \psi_{n-1}(0).$$

Perciò se definiamo la funzione $F(x, t)$ colle condizioni seguenti

$$1^\circ \text{ se } r > x > r - 1, s > x > s - 1 \left. \begin{array}{l} \{ r = 1, 2, \dots, n - 1 \\ \{ s = 1, 2, \dots, r, r + 2, \dots, n - 1 \} \end{array} \right\} \\ F(x, t) = 0$$

$$2^\circ \text{ se } r > x > r - 1, r + 1 > t > r \quad (r = 1, 2, \dots, n - 1)$$

$$F(x, t) = \begin{cases} -1 & \text{se } x + 1 \geq t \\ 0 & \text{se } x + 1 < t \end{cases}$$

$$3^\circ \text{ se } n > x > n - 1, r > t > r - 1 \quad (r = 1, 2, \dots, n)$$

$$F(x, t) = \begin{cases} p_{n-r+1}(t - r + 1) & \text{se } x - n + r \geq t \\ 0 & \text{se } x - n + r < t \end{cases}$$

(1) Fredholm, *Sur une classe d'equations fonctionnelles*. Acta Mathematica, t. 27 (1903), pp. 378, 379.

e l'altra funzione $Z(x)$ colle condizioni

$$\begin{aligned} Z(x) &= \psi_{r-1}(0) & \text{se } r > x > r-1 & \quad (r = 1, 2, \dots, n-1) \\ Z(x) &= f(x-n+1) & \text{se } n > x > n-1, \end{aligned}$$

ponendo

$$\begin{aligned} A(x, t) &= F(x, t) + \\ + \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^r \int_0^n \dots \int_0^n & F(x, x_1) F(x_1, x_2) \dots F(x_{r-1}, x_r) F(x_r, t) dx_1, \dots, dx_r, \end{aligned}$$

avremo per le formole di Fredholm che l'integrale generale della (3) sarà

$$y = \psi_0(0) - \int_0^n A(x, t) Z(t) dt$$

quando per la funzione $A(x, t)$ che compare sotto il segno integrale del secondo membro si prenda l'espressione che corrisponde ad $1 > x > 0$.

3. Il prof. Burgatti ⁽¹⁾ estende il problema della inversione degli integrali definiti proponendosi la determinazione della funzione $f(x)$ che soddisfa alla equazione

$$(5) \quad \varphi(x) = \int_0^x \{ \psi_0(x, t) f^{(n)}(t) + \psi_1(x, t) f^{(n-1)}(t) + \dots + \psi_n(x, t) f(t) \} dt :$$

egli però non considera che i casi $n=0$ ed $n=1$, $\psi_0(x, t) \equiv 1$ ed in ambedue questi casi la (5) si riduce, come osserva il sig. Lalesco ad una equazione di Volterra. A proposito della (5) il sig. Lalesco in un suo recente lavoro ⁽²⁾ dimostra che se $\psi_0(x, x)$ non è identicamente nulla esisterà sempre una ed una sola funzione che soddisfa alla (5) e che in $x=0$ prende assieme alle sue $n-1$ prime derivate dei valori qualsiasi prestabiliti. Però egli nella sua dimostrazione deve supporre che le funzioni $\psi_r(x, t)$ ($r=0, 1, \dots, n$) abbiano le derivate parziali rispetto a t dei primi $n-r$ ordini. Ora si può giungere, in modo analogo a quello tenuto nel paragrafo precedente, allo stesso risultato, ammettendo solamente la esistenza della derivata prima di $\psi_0(x, t)$ rispetto a t . Infatti con una integrazione per parti la (5) diviene

$$\begin{aligned} (5') \quad \varphi(x) + \psi_0(x, 0) f^{(n-1)}(0) &= \psi_0(x, x) f^{(n-1)}(x) + \\ + \int_0^x \left\{ \left[\psi_1(x, t) - \frac{\partial \psi_0(x, t)}{\partial t} \right] f^{(n-1)}(t) + \psi_2(x, t) f^{(n-2)}(t) + \right. \\ &+ \dots + \psi_n(x, t) f(t) \left. \right\} dt : \end{aligned}$$

⁽¹⁾ Burgatti, *Sulla inversione degli integrali definiti*. Rend. Acc. Lincei (5), vol. 12 (1903).

⁽²⁾ Lalesco, *Sur l'équation de Volterra*. Journal de Liouville (6), t. 4 (1908).

ora supponendo $\psi_0(x, x) \equiv 0$ alla (5') potremo sostituire il sistema

$$\begin{aligned} f(x) - \int_0^x f^{(1)}(t) dt &= f(0) \\ f^{(1)}(x) - \int_0^x f^{(2)}(t) dt &= f^{(1)}(0) \\ &\dots \dots \dots \\ f^{(n-2)}(x) - \int_0^x f^{(n-1)}(t) dt &= f^{(n-2)}(0) \\ f^{(n-1)}(x) + \frac{1}{\psi_0(x, x)} \int_0^x \left\{ \left[\psi_1(x, t) - \frac{\partial \psi_0(x, t)}{\partial t} \right] f^{(n-1)}(t) + \right. \\ &+ \left. \psi_2(x, t) f^{(n-2)}(t) + \dots + \psi_n(t) f(t) \right\} dt = \frac{\varphi(x) + \psi_0(x, 0) f^{(n-1)}(0)}{\psi_0(x, x)}. \end{aligned}$$

Perciò, se $\psi_0(x, x) \equiv 0$, potremo determinare la $f(x)$ che soddisfa alla (5) ed in modo che essa e le sue prime $n - 1$ derivate assumano in $x = 0$ i valori $f(0), f^{(1)}(0), \dots, f^{(n-1)}(0)$ prestabiliti.

È bene però notare che supponendosi le funzioni $\psi_i(x, t)$ finite ed integrabili per la risolubilità della (5) dovrà aversi $\varphi(0) = 0$: altrimenti potrà risolversi soltanto la equazione che si deduce dalla (5) sostituendo alla funzione $\varphi(x)$ del suo primo membro l'altra $\varphi(x) - \varphi(0)$.

Quando poi $\psi_0(x, x)$ è identicamente nulla potranno darsi due casi:

1° anche la $\psi_0(x, 0) \equiv 0$ ed allora la (5) può trasformarsi in una altra equazione della stessa forma, in cui però sotto il segno integrale non vi è al più che la derivata $n - 1$ della funzione incognita $f(x)$.

2° $\psi_0(x, x) \equiv 0$ ma $\psi_0(x, 0) \neq 0$ per $x \neq 0$: ed allora potrà diminuire il numero delle condizioni che si possono imporre alla funzione incognita. Senza volerci fermare su tale discussione, notiamo che per $n = 1$ la (5) individuerà in tale caso in generale una ed una sola funzione $f(x)$: ma solo in generale perchè essa potrà in qualche caso essere insolubile quando non si assoggetti la $\varphi(x)$ che alla condizione $\varphi(0) = 0$. Ciò avviene appunto per l'equazione

$$(a) \quad \int_0^x (x - t) \{ f'(t) + f(t) \} dt = \varphi(x),$$

che è insolubile se $\varphi'(0) \neq 0$. Invece se $\varphi(0) = \varphi'(0) = 0$ esisterà sempre una funzione che soddisfa alla (a) e prende un valore assegnato $f(0)$ in $x = 0$.

4. I risultati precedenti possono applicarsi al caso della equazione lineare del secondo ordine

$$(6) \quad \frac{d^2y}{dx^2} + p \frac{dy}{dx} + qy = r$$

ove al solito le funzioni $p(x), q(x), r(x)$ si suppongono finite ed integrabili,

almeno per i valori di x che si avranno a considerare. Però qui per brevità ci limitiamo a verificare i risultati che col metodo esposto si ottengono.

Colle funzioni

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} \varphi_0(x, \tau) &= e^{-\int_{\tau}^{\infty} p(\sigma) d\sigma} \\ \varphi_1(x, \tau) &= \int_{\tau}^{\infty} \varphi_0(x, \tau_1) q(\tau_1) d\tau_1 \int_{\tau}^{\tau_1} \varphi_0(\tau_2, \tau) d\tau_2 \\ \varphi_2(x, \tau) &= \int_{\tau}^{\infty} \varphi_0(x, \tau_1) q(\tau_1) d\tau_1 \int_{\tau}^{\tau_1} \varphi_1(\tau_2, \tau) d\tau_2 \\ &\dots \dots \dots \\ \varphi_n(x, \tau) &= \int_{\tau}^{\infty} \varphi_0(x, \tau_1) q(\tau_1) d\tau_1 \int_{\tau}^{\tau_1} \varphi_{n-1}(\tau_2, \tau) d\tau_2 \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$

formiamo la serie

$$(8) \quad \Phi(x, \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \varphi_n(x, \tau).$$

Parimenti colle funzioni

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} \omega_0(x, \tau) &= \int_{\tau}^{\infty} \varphi_0(x, \tau_1) q(\tau_1) d\tau_1 \\ \omega_1(x, \tau) &= \int_{\tau}^{\infty} \varphi_0(x, \tau_1) q(\tau_1) d\tau_1 \int_{\tau}^{\tau_1} \omega_0(\tau_2, \tau) d\tau_2 \\ \omega_2(x, \tau) &= \int_{\tau}^{\infty} \varphi_0(x, \tau_1) q(\tau_1) d\tau_1 \int_{\tau}^{\tau_1} \omega_1(\tau_2, \tau) d\tau_2 \\ &\dots \dots \dots \\ \omega_n(x, \tau) &= \int_{\tau}^{\infty} \varphi_0(x, \tau_1) q(\tau_1) d\tau_1 \int_{\tau}^{\tau_1} \omega_{n-1}(\tau_2, \tau) d\tau_2 \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \right.$$

formiamo la serie

$$(10) \quad \Omega(x, \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \omega_n(x, \tau),$$

Le serie $\Phi(x, \tau)$, $\Omega(x, \tau)$ sono del tipo di quelle considerate dal professore Volterra e quindi sono equiconvergenti.

L'integrale generale della (6) si esprime per mezzo delle serie $\Phi(x, \tau)$, $\Omega(x, \tau)$: abbiamo ora bisogno della espressione delle derivate prime di queste funzioni rispetto alla variabile x . Dalle (7) ricaviamo

$$(11) \quad \frac{\partial \varphi_0(x, \tau)}{\partial x} = -p(x) \varphi_0(x, \tau)$$

e, poichè $\varphi_0(x, x) = 1$,

$$\frac{\partial \varphi_n(x, \tau)}{\partial x} = \int_{\tau}^{\infty} \frac{\partial \varphi_0(x, \tau_1)}{\partial x} q(\tau_1) d\tau_1 \int_{\tau}^{\tau_1} \varphi_{n-1}(\tau_2, \tau) d\tau_2 + \\ + q(x) \int_{\tau}^{\infty} \varphi_{n-1}(\sigma, \tau) d\sigma$$

e per la (11)

$$\frac{\partial \varphi_n(x, \tau)}{\partial x} = -p(x) \varphi_n(\sigma, \tau) + q(x) \int_{\tau}^{\infty} \varphi_{n-1}(\sigma, \tau) d\sigma.$$

Dunque la serie delle derivate dei termini della serie $\Phi(x, \tau)$ è

$$-p(x) \Phi(x, \tau) - q(x) \int_{\tau}^{\infty} \Phi(\sigma, \tau) d\sigma$$

e perciò

$$(12) \quad \frac{\partial \Phi(x, \tau)}{\partial x} = -p(x) \Phi(x, \tau) - q(x) \int_{\tau}^{\infty} \Phi(\sigma, \tau) d\sigma.$$

Analogamente avendosi per le (9), (11)

$$\frac{\partial \omega_0(x, \tau)}{\partial x} = q(x) - p(x) \omega_0(x, \tau)$$

$$\frac{\partial \omega_n(x, \tau)}{\partial x} = q(x) \int_{\tau}^{\infty} \omega_{n-1}(\sigma, \tau) d\sigma - p(x) \omega_n(x, \tau)$$

sarà

$$(13) \quad \frac{\partial \Omega(x, \tau)}{\partial x} = q(x) \left\{ 1 - \int_{\tau}^{\infty} \Omega(\sigma, \tau) d\sigma \right\} - p(x) \Omega(x, \tau)$$

5. Premesso ciò, consideriamo la funzione

$$\theta_1(x) = \int_0^x \left\{ p(\tau) \int_{\tau}^{\infty} \Phi(\sigma, \tau) d\sigma + \int_{\tau}^{\infty} \Omega(\sigma, \tau) d\sigma \right\} f(\tau) d\tau :$$

si ha subito

$$\frac{d\theta_1(x)}{dx} = \int_0^x \left\{ p(\tau) \Phi(x, \tau) + \Omega(x, \tau) \right\} f(\tau) d\tau.$$

Ancora per le (12), (13) poichè $\Phi(x, x) = 1$, $\Omega(x, x) = 0$; abbiamo

$$\frac{d}{dx} \int_0^x p(\tau) \Phi(x, \tau) f(\tau) d\tau = p(x) f(x) - p(x) \int_0^x \Phi(x, \tau) p(\tau) f(\tau) d\tau - \\ - q(x) \int_0^x p(\tau) f(\tau) d\tau \int_{\tau}^{\infty} \Phi(\sigma, \tau) d\sigma \\ \frac{d}{dx} \int_0^x \Omega(x, \tau) f(\tau) d\tau = q(x) \int_0^x f(\tau) d\tau - q(x) \int_0^x f(\tau) d\tau \int_{\tau}^{\infty} \Omega(\sigma, \tau) d\sigma - \\ - p(x) \int_0^x \Omega(x, \tau) f(\tau) d\tau$$

e perciò

$$\frac{d^2 \theta_1(x)}{dx^2} + p(x) \frac{d\theta_1(x)}{dx} + q(x) \theta_1(x) = p(x) f(x) + q(x) \int_0^\infty f(\tau) d\tau.$$

Sicchè la funzione

$$\theta(x) = \int_0^\infty f(\tau) d\tau - \theta_1(x) = \int_0^\infty \left\{ 1 - p(\tau) \int_\tau^\infty \Phi(\sigma, \tau) d\sigma - \int_\tau^\infty \Omega(\sigma, \tau) d\sigma \right\} f(\tau) d\tau$$

soddisfa all'equazione differenziale

$$\frac{d^2 \theta}{dx^2} + p(x) \frac{d\theta}{dx} + q(x) \theta(x) = f'(x):$$

ma per la (4)

$$f'(x) = r(x)$$

dunque la funzione $\theta(x)$ è un integrale della (5), ma non è l'integrale generale. Infatti la sua derivata $\theta'(x)$ assume in $x = 0$ il valore fissato $\psi_1(0)$, ma la $\theta(x)$ in $x = 0$ si annulla.

Per avere l'integrale generale dovremo procurarci un integrale della equazione omogenea

$$(14) \quad y'' + py' + qy = 0:$$

ora si vede subito che, poichè la funzione

$$\zeta(x) = \int_0^\infty q(\tau) d\tau \int_\tau^\infty \Phi(\sigma, \tau) d\sigma$$

per le formole precedenti soddisfa all'equazione

$$\frac{d^2 \zeta}{dx^2} + p(x) \frac{d\zeta}{dx} + q(x) \zeta(x) = q(x),$$

la funzione

$$1 - \zeta(x)$$

sarà una soluzione della (14). Perciò, essendo $\psi_0(0)$ il valore che l'integrale generale della (6) deve prendere in $x = 0$, esso sarà dato dalla formola

$$y = \psi_0(0) + \int_0^\infty \left\{ 1 - p(\tau) \int_\tau^\infty \Phi(\sigma, \tau) d\sigma - \int_\tau^\infty \Omega(\sigma, \tau) d\sigma \right\} f(\tau) d\tau - \psi_0(0) \int_0^\infty q(\tau) d\tau \int_\tau^\infty \Phi(\sigma, \tau) d\sigma.$$

Fisica terrestre. — *La radiazione attinica del sole al Monte Rosa. - Osservazioni eseguite alla Capanna Regina Margherita coll'attinometro fotoelettrico di Elster e Geitel.* Nota di C. ALESSANDRI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

1. In altra Nota ⁽¹⁾ abbiamo studiato l'andamento della energia termica della radiazione solare alla Capanna Margherita, deducendolo dalle osservazioni ivi eseguite il giorno 8 settembre 1907 col pireliometro a compensazione elettrica di Ångström, e abbiamo trovato che l'energia termica della radiazione solare in funzione dello spessore d'aria attraversato, poteva essere con notevole approssimazione rappresentata mediante la formola recentemente proposta dal Bemporad ⁽²⁾.

$$Q = A \cdot p^{\varepsilon^n}$$

essendo Q l'intensità della radiazione corrispondente allo spessore d'aria ε ; A , p ed n delle costanti che, nel nostro caso, avevano i valori

$$A = 2,0858$$

$$p = 0,7338$$

$$n = 0,625$$

Il risultato più importante che ne deducemmo (prescindendo dalla determinazione del valore dell'energia termica della radiazione solare ai limiti dell'atmosfera) fu che il coefficiente medio di trasmissione dell'alta atmosfera per raggi solari che, assorbiti dal nerofumo, si convertono in calore, non è costante ma cresce gradatamente col crescere della distanza zenitale del sole, e cioè cresce coll'aumentare dello spessore d'aria attraversato. Come vedemmo, questo fenomeno si spiega bene ritenendolo come una conseguenza dell'assorbimento selettivo dell'atmosfera terrestre sulla luce degli astri, in accordo colle idee prima esposte dal Langley e più recentemente sviluppate dal Bemporad.

2. Oltre alle misure pireliometriche, vennero fatte, in quel giorno, alla Capanna Margherita, delle misure attinometriche della radiazione solare con un attinometro fotoelettrico di Elster e Geitel. Come si sa, questo appa-

⁽¹⁾ *Osservazioni alla Capanna Regina Margherita col pireliometro di Ångström.* Memorie della Società degli Spettroscopisti Italiani, anno 1908.

⁽²⁾ Cfr. A. Bemporad, *Saggio di una nuova formola empirica per rappresentare il modo di variare della radiazione solare col variare dello spessore atmosferico attraversato dai raggi.* Rendiconti della R. Accademia dei Lincei. Cl. di Sc. fis. mat. e natur. Vol. XVI, 2° sem. 1907.

recchio consta essenzialmente di una sfera di zinco amalgamato, di 2 cm. e mezzo di diametro, in comunicazione con l'armatura interna di un condensatore e con un elettrometro; la sfera è rinchiusa in un involucro metallico da cui è elettricamente isolata; l'involucro, l'armatura esterna del condensatore e la scatola dell'elettrometro, sono al suolo (erano metallica-mente collegati col rivestimento di rame della Capanna). Per le osserva- zioni, si carica il sistema di elettricità negativa fino a un dato potenziale, poi si fa cadere sulla sfera di zinco, attraverso a un diaframma, che, nel nostro caso, era di 15 mm. di diametro, un fascio di raggi solari.

Perchè l'esperienza riesca, la superficie dello zinco deve essere perfettamente speculare e amalgamata di recente. Si deduce il grado di attinicità della radiazione che si esamina, dalla quantità di elettricità negativa che si disperde in un dato tempo, o, come facemmo noi, dalla rapidità con cui una data massa elettrica negativa si disperde sotto l'azione della radiazione stessa.

Ammettendo, infatti, che il coefficiente di dispersione della elettricità sopra una sfera di zinco amalgamato di recente sia una funzione lineare dell'intensità attinica della radiazione, si ha che l'effetto fotoelettrico (cioè la misura relativa della intensità della radiazione attinica J) sarà dato dalla formola:

$$(1) \quad J = \frac{C}{bt} \left\{ \log \frac{V_0}{V'_t} - \log \frac{V_0}{V_t} \right\}$$

dove V_0 è il potenziale iniziale della sfera di zinco; V_t è quello dopo la esposizione; V'_t il potenziale al quale si giunge nel tempo t quando la sfera non è esposta; C la capacità del sistema; t la durata della esposizione; b il fattore di dispersione.

Nel caso nostro, potendosi operare con grande capacità elettrostatica, vennero disposte le cose in modo da aversi: $C = \text{cost.}$; $b = \text{cost.}$; $V_0 = \text{cost.}$; $V'_t = V_0$ (questa ultima condizione poteva ritenersi, nel nostro caso, prati- camente soddisfatta, perchè, operando con una grande capacità elettrostatica ed essendo l'isolamento elettrico del sistema assai buono, nel tempo t di durata dell'esperimento il potenziale del sistema non variava in modo apprezzabile quando la sfera di zinco era tenuta sottratta all'azione dei raggi solari, e cioè l'otturatore del diaframma era tenuto chiuso. In tali condizioni la formola (1) assume la forma semplice

$$(2) \quad J = k \frac{1}{t}.$$

La misura veniva fatta nel seguente modo. Si caricava la sfera di zinco a un potenziale di alcun poco superiore ai 300 Volts ($V_0 = 300$); verificato che, a sfera coperta, il potenziale rimaneva sensibilmente costante, si apriva l'otturatore e si notavano gli istanti in cui, scaricandosi il sistema, la fo-

gliolina d'alluminio dell'elettrometro, osservata con un microscopio micrometrico, passava alla prima, seconda, terza, quarta divisione del micrometro, corrispondenti rispettivamente a potenziali del sistema decrescenti in progressione aritmetica: se la serie dei tempi era ben regolare e, ripetendo l'esperimento per almeno tre volte di seguito, si ottenevano valori ben concordanti, l'osservazione era tenuta buona, altrimenti si riamalgamava la palla e si ricominciava la misura. Con la formola (2) vennero poi calcolati i valori della intensità attinica della radiazione quali figurano nella colonna 5^a della tabella I. Tali valori essendo espressi in unità arbitrarie, hanno, naturalmente, solo un valore relativo, e vennero ottenuti ponendo nella (2) $k=12$.

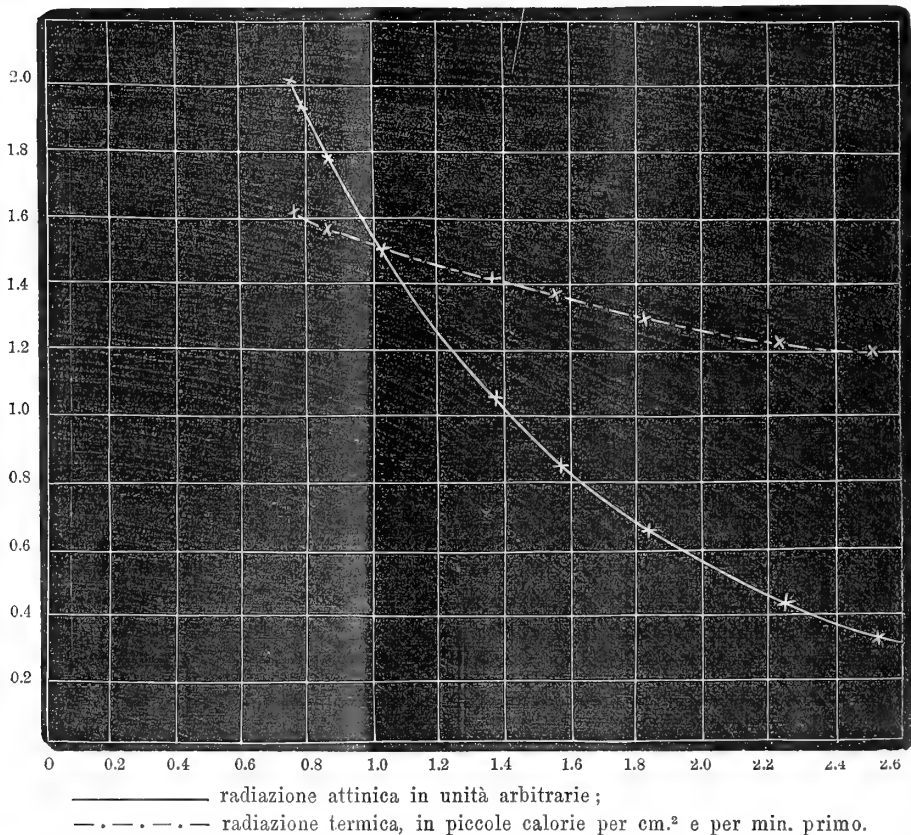
In queste misure, come già si è accennato, è di grande importanza la costanza nelle condizioni dello strato superficiale della sfera di zinco amalgamato. Questa deve essere di zinco ben puro, perfettamente levigata, e va amalgamata a tutte le misure, mettendola nel mercurio ben secco e strofinandola poi con carta seta, in modo da renderne ben tersa la superficie. Ma non basta: le condizioni superficiali della sfera si modificano rapidamente, soprattutto quando essa è esposta al sole; e, conseguentemente, anche il valore della costante b di dispersione della formola (1) che da tali condizioni è dipendente, non ha un valore costante. Questa circostanza fa sì da rendere non ben paragonabili i risultati di due misure quando i tempi di esposizione t corrispondenti sono notevolmente diversi fra loro. Io tentai di ovviare a tale inconveniente notando, come dissi, i tempi di scarica relativi a cadute di potenziale crescenti in progressione aritmetica, in modo da poter prendere poi, a base della determinazione dell'energia attinica, per le osservazioni meridiane, i tempi corrispondenti a forti cadute di potenziale, mentre per le osservazioni fatte a Sole basso sull'orizzonte, quelli relativi a piccole cadute di potenziale; operando in tal modo, i tempi d'esposizione assunti a base dei calcoli, risultano poco diversi; di più, come accennai, si ha un controllo delle condizioni d'isolamento e della costanza del fattore b durante l'esperienza. Resta in ogni modo vero che sarebbe pericoloso anche per le nostre osservazioni di ritenere perfettamente comparabili le osservazioni fatte con distanze zenitali troppo diverse; e quindi sarà prudente di limitare la discussione ai risultati ottenuti con osservazioni fatte a distanze zenitali del Sole non troppo differenti, e precisamente, nel nostro caso, alle sole osservazioni eseguite dalle 7^h.30^m alle 16^h.30^m, trascurando le altre.

Il materiale d'osservazione trovasi riunito nella tabella I. Le ore sono espresse in tempo vero del Monte Rosa. Oltre alla misura relativa dell'intensità attinica della radiazione (1) vi sono pure riportati i valori corrispondenti dell'intensità termica in piccole calorie della distanza zenitale del Sole e degli spessori d'aria attraversati dai raggi ai tempi delle osservazioni. Per

(1) I numeri della 5^a colonna della tabella I sono stati dedotti per interpolazione grafica dai valori di J effettivamente osservati.

quanto si riferisce al calcolo di queste ultime grandezze, non che alle condizioni meteorologiche durante le misure, rimando alla Nota sopra citata. Dirò solo qui che il tempo fu, in quel giorno, tutto quanto si può desiderare di favorevole per questo genere di ricerche.

Come evidente risulta dalla figura 1, la radiazione attinica resta assorbita dall'atmosfera terrestre molto più energicamente che non la radiazione termica.



Le ascisse rappresentano gli spessori atmosferici (espressi in atmosfere normali) attraversati dai raggi solari alle diverse ore del giorno, nel tragitto dai limiti dell'atmosfera terrestre all'Osservatorio Regina Margherita; le ordinate rappresentano le corrispondenti intensità (attinica e termica) residue della radiazione.

Assunta come formola d'interpolazione la formola a tre costanti (del Bemporad).

$$(3) \quad J = Bq^{\epsilon^n}$$

dove J rappresenta l'intensità attinica della radiazione, ϵ lo spessore d'aria attraversato, B , q ed n tre costanti da determinarsi, si trova che la nostra

curva sperimentale della radiazione attinica resta assai bene rappresentata assumendosi per le costanti i seguenti valori:

$$\begin{aligned}n &= 1 \\B &= 4,2695 \\q &= 0,3629\end{aligned}$$

Essendo il parametro n della formola (3) uguale all'unità, la curva è adunque, una logaritmica, e quindi, la sottotangente alla curva essendo costante, anche il coefficiente di trasmissione sarà costante (1). Ne risulta che per la radiazione attinica, contrariamente a quanto si è trovato per la radiazione termica, l'assorbimento selettivo o è tanto piccolo da potersi ritenere praticamente inesistente, o per lo meno, anche dalle nostre misure alla capanna Margherita, quantunque fatte in condizioni eccezionalmente favorevoli, non è stato messo in evidenza. Questo risultato, a prima giunta in contraddizione con quello già ottenuto per le radiazioni termiche, può spiegarsi considerando che le radiazioni cui è sensibile l'attinometro fotoelettrico di Elster e Geitel (radiazioni ultraviolette) essendo comprese fra limiti assai ristretti dello spettro, devono comportarsi, dal punto di vista dell'assorbimento atmosferico, come luce monocromatica. Ora, per quanto si è detto nella Nota già più volte citata, la legge secondo cui la energia raggiante di una determinata refrangibilità resta assorbita dall'aria atmosferica, quando tale aria non sia inquinata da elementi estranei quali il pulviscolo e il vapore acqueo (o le vescichette d'acqua) che, in notevole quantità trovansi nelle basse regioni dell'atmosfera, deve appunto essere la legge esponenziale di Bouguer-Pouillet, secondo la quale l'energia trasmessa attraverso a uno strato decresce in ragione geometrica col crescere in ragione aritmetica dello spessore dello strato assorbente. Anche il risultato da noi ultimamente ottenuto, adunque, anzichè in contrasto coi risultati precedenti, sarebbe una nuova prova della superiorità, sulle stazioni di pianura, di quell'alta stazione d'osservazione per questo genere di ricerche.

Numericamente poi, il coefficiente di trasmissione per la radiazione attinica, quale risulterebbe dalle nostre misure, sarebbe

$$q = 0,363.$$

Per la radiazione termica, a mezzodì, si è trovato in quello stesso giorno il valore

$$p = 0,806.$$

Il rapporto fra i due coefficienti sarebbe adunque

$$k = \frac{p}{q} = 2,22.$$

(1) Cfr. Nota citata.

Osservazioni analoghe simultanee eseguite al Colle d'Olen dal prof. Federico diedero $k = 2,40$.

In generale poi si sa che, in pianura, coll'aumentare della nebulosità del cielo, il coefficiente di trasparenza per la radiazione attinica del Sole diminuisce relativamente a quello della radiazione termica, talchè il rapporto del secondo al primo risulta aumentato. Questo dato di fatto in piano, è, come si vede, in pieno accordo col risultato da noi ottenuto all'altitudine di 4560 metri sul livello del mare.

TABELLA I.

Osservazioni alla Capanna Regina Margherita, 8 settembre 1907.

| Ora (t.v.° M. Rosa) (1) | z_0 apparente (2) | ε (atmosfera) (3) | Q piccole calorie (pireliometro) (4) | J_0 valori ragguagliati (5) | J_c valori calcolati (6) | $J_0 - J_c$ (7) |
|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|---|--|-------------------------------------|--------------------|
| 12. ^h - | 39.°52.'50'' | 0.7480 | 1.611 | 2.03 | 2.030 | 0,000 |
| 13. — | 41. 57. 2 | 0.7775 | 1.601 | 1.95 | 1.941 | + 0.009 |
| 14. — | 47. 35. 11 | 0.8774 | 1.574 | 1.80 | 1.798 | + 0.002 |
| 15. — | 55. 39. 0 | 1.0242 | 1.524 | 1.51 | 1.511 | - 0.001 |
| 16. — | 65. 5. 41 | 1.3692 | 1.431 | 1.07 | 1.066 | + 0.004 |
| 16.20 ^m | 68. 26. 0 | 1.5655 | 1.380 | 0.87 | 0.873 | - 0.003 |
| 16. 40 | 71. 49. 42 | 1.8411 | 1.300 | (0.70) | 0.660 | + 0.040 |
| 17. — | 75. 14. 54 | 2.2446 | 1.248 | (0.50) | 0.440 | + 0.060 |
| 17. 10 | 76. 59. 11 | 2.5300 | 1.200 | (0.45) | 0.333 | + 0.117 |
| 17. 20 | 78. 43. 14 | 2.8920 | 1.144 | (0.35) | 0.228 | + 0.122 |

(¹) Ora dell'osservazione in tempo vero m.° monte Rosa.

(²) Distanza zenitale apparente del sole all'istante dell'osservazione.

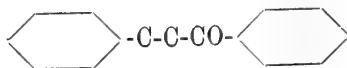
(³) Spessore atmosferico (in atmosfere normali) attraversato dai raggi solari nel tragitto dal limite dell'atmosfera all'Osservatorio Regina Margherita.

(⁴) Intensità termica della radiazione residua, in piccole calorie per cm.² e per min. primo (pireliometro Ångstrom).

(⁵) (⁶) Intensità attinica ottenuta col fotoattinometro Elster e Geitel.

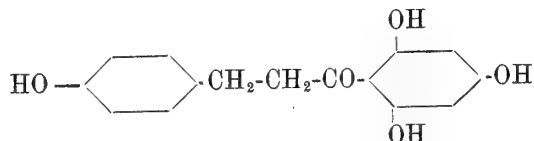
Chimica. — *Sul 2'-4'-diossi-idrocalcone* ⁽¹⁾. Nota di G. BARGELLINI e M. MARANTONIO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Molte sostanze che esistono in natura contengono l'aggruppamento



e fra queste le più note e le più importanti sono le sostanze coloranti del gruppo del *flavone*.

Anche la *floretina* che allo stato di glucoside (*florizina*) è contenuta in molte piante, è da riportarsi a questo tipo: dopo che Bougault ⁽²⁾ ebbe caratterizzato l'acido floretico come acido *p*-ossi-idrocinnamico, la formola più probabile per la floretina è quella di un tetra-ossi-idrocalcone:



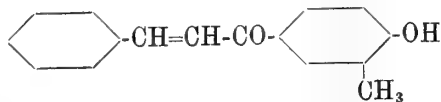
Se però i calconi ed i flavoni sono stati oggetto di numerose ricerche, non si può dire lo stesso degli idrocalconi dei quali pochissimi sono conosciuti e dei quali non si ha una maniera per prepararli direttamente per sintesi.

Noi abbiamo osservato che si possono facilmente ottenere con uno dei metodi generali di preparazione degli ossichetoni aromatici.

È noto che una delle maniere più usate per preparare sinteticamente gli ossi-benzofenoni consiste nella condensazione dell'acido benzoico coi fenoli in presenza di Zn Cl_2 .

Per una via analoga, Weisl ⁽³⁾, Finzi ⁽⁴⁾ e Blau ⁽⁵⁾ hanno preparato alcune ossi-desossi-benzoine per condensazione dell'acido fenilacetico coi fenoli in presenza di Zn Cl_2 .

Anche coll'acido cinnamico si è tentato di avere analoghi prodotti di condensazione. Così Neurath ⁽⁶⁾ condensando l'acido cinnamico coll'*o*-cresolo ottenne un metil-ossi-calcone della formola



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

⁽²⁾ Compt. Rend., 131, pp. 12, 270.

⁽³⁾ Monatshefte, 26, 977.

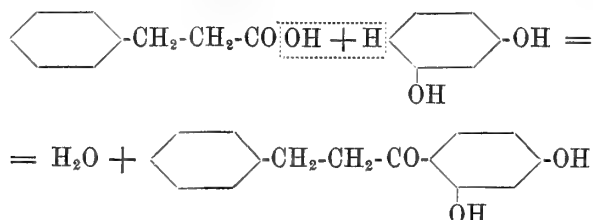
⁽⁴⁾ Ibid., 26, 1119.

⁽⁵⁾ Ibid., 26, 1149.

⁽⁶⁾ Monatshefte, 27, 1145.

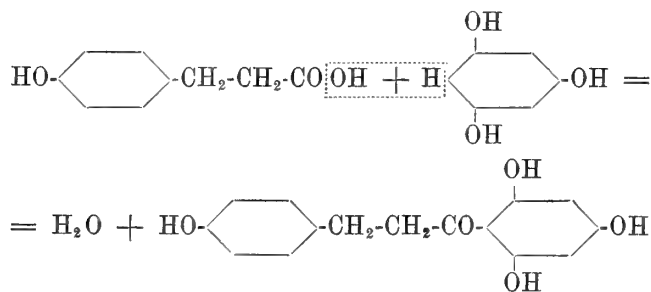
ma non sono state fatte per ora altre ricerche su questa maniera di sintesi dei calconi.

Condensando l'acido idrocinnamico colla resorcina in presenza di $ZnCl_2$



noi abbiamo potuto ottenere un 2'-4'-diossi-idrocalcone del quale in questa Nota descriviamo le proprietà ed alcuni derivati.

Nostro scopo ultimo era veramente quello di aprire una via per tentar poi di ottenere sinteticamente la floretina, condensando l'acido *p*-ossi-idrocinnamico colla floroglucina



ma alcuni tentativi fatti in questo senso non ci hanno dato per ora buoni risultati. Sembra che per la sua natura speciale, la floroglucina sfugga a questo genere di condensazioni, onde la sintesi della floretina dovrà tentarsi o con altro agente condensante o per una via differente.

PARTE SPERIMENTALE.

2'-4'-diossi-idrocalcone. — Una mescolanza intima di gr. 30 di acido idrocinnamico ⁽¹⁾, gr. 20 di resorcina e gr. 30 di $ZnCl_2$ fuso e polverizzato, fu riscaldata per 15-20 minuti a 140-150°. La massa fusa che era andata diventando sempre più rossa si versa poi in circa 200 cc. di acqua acidulata con acido cloridrico. Si deposita una sostanza pastosa rossa che poco a poco diventa dura e si può polverizzare. La polvere si raccoglie sopra un filtro e si lava con acido cloridrico molto diluito per portar via tutto il $ZnCl_2$ e tutta la resorcina che può essere rimasta inalterata nella reazione.

⁽¹⁾ L'acido idrocinnamico necessario per le nostre ricerche fu preparato riducendo l'acido cinnamico con amalgama di sodio e purificato per distillazione.

Il prodotto così ottenuto si scioglie in una soluzione diluita di NaOH.

Facendo passare CO₂ nella soluzione colorata intensamente in rosso e con fluorescenza verde si deposita una sostanza rosea che si raccoglie e si lava con acqua fredda. In soluzione nel Na₂CO₃ resta quindi l'acido idrocinnamico che non aveva preso parte alla reazione. Si ottiene in tal modo il 2'-4'-diossi-idrocalcone privo delle sostanze che avevano servito a prepararlo, ma impuro di una sostanza colorante rossa che non ci siamo occupati di purificare e studiare in modo particolare, ma che probabilmente è una sostanza colorante del tipo delle benzeine.

Si forma tanto più sostanza colorante quanto più si prolunga il riscaldamento e quanto più alta è la temperatura. Le condizioni migliori per avere buona rendita in diossi-idrocalcone sono quelle precedentemente descritte: riscaldando per 15-20 minuti a 140-150° una mescolanza di gr. 30 di acido idrocinnamico, gr. 20 di resorcina e gr. 30 di ZnCl₂ si hanno circa 20 gr. di diossi-idrocalcone.

Per separare questo dalla sostanza colorante, si fa seccare il prodotto precipitato dal CO₂ e si scioglie poi nel benzolo a caldo; la soluzione si fa bollire con carbone animale e si filtra a caldo. Per raffreddamento si deposita il prodotto in aghetti che potemmo avere perfettamente bianchi dopo una cristallizzazione nell'acido acetico diluito. Dopo un'altra simile cristallizzazione, la sostanza raggiunse il punto di fusione costante 88°.

Sottoposta all'analisi, dette i seguenti risultati.

Gr. 0,243 di sostanza dettero gr. 0,6578 di CO₂ e gr. 0,125 di H₂O.

Donde per cento:

| | Trovato | Calcolato per C ₁₅ H ₁₄ O ₃ |
|---|---------|--|
| C | 73,80 | 74,38 |
| H | 5,71 | 5,78 |

La sostanza è molto solubile nell'alcool e nell'acido acetico; si scioglie un poco nell'acqua bollente e si deposita per raffreddamento ben cristallizzata. Anche dal benzolo si può ottenere ben cristallizzata; si ha però una associazione di elementi fibrosi e non dei cristalli ben definiti. Osservati a luce parallela con nikols incrociati si nota che la direzione di estinzione coincide con quella di allungamento.

La soluzione acquosa dà con una goccia di cloruro ferrico una colorazione giallastra. Nell'H₂SO₄ conc. si discioglie con colorazione giallastra. Negli idrati alcalini si discioglie facilmente dando soluzioni colorate in giallo chiaro.

Cercammo di preparare un *acetilderivato* di questo diossi-idrocalcone, facendolo bollire con anidride acetica e acetato sodico. Ottenemmo però una sostanza resinosa giallo-chiara che non potemmo purificare e analizzare.

Migliori risultati avemmo invece nella preparazione degli eteri metilici.

Ad una soluzione di gr. 5 di diossi-idrocalcone in cc. 15 di Na OH al 15 % aggiungemmo gr. 5 di solfato dimetilico e agitammo continuamente per circa mezz'ora. Si depositò una sostanza solida di colore bianco sporco, mentre il liquido restò colorato in rosso.

Etere monometilico. — Aggiungendo H_2SO_4 diluito al liquido rosso (dal quale per filtrazione era stato separato il prodotto insolubile) si depositò una sostanza oleosa scura che fu estratta con etere. Saporato l'etere, il residuo fu disciolto a caldo nel benzolo e fu fatto bollire poi lungamente con carbone animale. Dalla soluzione filtrata, per aggiunta di ligroina, si depositano aghetti bianchi che presentano il punto di fusione $74-75^\circ$ che si mantiene costante anche dopo una cristallizzazione nell'acqua bollente. La sostanza, seccata nel vuoto sull'acido solforico, dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,308 di sostanza dettero gr. 0,8433 di CO_2 e gr. 0,1807 di H_2O .

Donde per cento:

| | Trovato | Calcolato per $C_{16}H_{16}O_2$ |
|---|---------|---------------------------------|
| C | 74,67 | 75,00 |
| H | 6,51 | 6,25 |

La sostanza è facilmente solubile nell'alcool e nell'acido acetico: si scioglie negli idrati alcalini.

Etere dimetilico. — La sostanza solida che si era depositata nel trattamento con solfato dimetilico e che era stata separata per filtrazione, fu fatta cristallizzare nell'acido acetico diluito caldo: per raffreddamento si deposita in aghi lunghi anche due o tre centimetri.

Fatta cristallizzare di nuovo, raggiunse il punto di fusione costante $103-104^\circ$.

Seccata nel vuoto sull'acido solforico, dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2166 di sostanza dettero gr. 0,5996 di CO_2 e gr. 0,1326 di H_2O .

Donde per cento:

| | Trovato | Calcolato per $C_{17}H_{18}O_2$ |
|---|---------|---------------------------------|
| C | 75,49 | 75,55 |
| H | 6,80 | 6,66 |

La sostanza è solubile nell'alcool, nell'acido acetico e nel benzolo dalla cui soluzione viene precipitata per aggiunta di ligroina. È quasi insolubile nell'acqua anche a caldo. È insolubile negli idrati alcalini.

Ossima. — Gr. 4 di diossi-idrocalcone furono disciolti in cc. 100 di alcool: a questa soluzione si aggiunse poi una soluzione di gr. 1,30 di cloridrato di idrossilammina e gr. 1,00 di Na_2CO_3 in 20 cc. di acqua e si

riscaldò per circa due ore a b. m. a ricadere. Al liquido diventato giallognolo, si aggiunse poi altro cloridrato di idrossilammia (gr. 0,65) e altro Na_2CO_3 (gr. 0,50) e si scaldò per altre due ore. Dopo aver svaporato poi a b. m. tutto il solvente, restò come residuo una sostanza solida di colore bianco sporco che fu raccolta su filtro lavandola bene con acqua.

La sostanza così ottenuta fu seccata e poi cristallizzata più volte dal benzolo. Si ebbe così una polvere cristallina bianca fusibile a 171-172°.

Seccata a 100°, dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2762 di sostanza dettero gr. 0,7110 di CO_2 e gr. 0,1414 di H_2O .

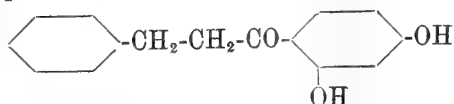
Gr. 0,2572 di sostanza dettero cc. 12 di N misurati a 20° e 760,5 mm.

Donde per cento:

| | Trovato | Calcolato per $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ |
|---|---------|--|
| C | 70,10 | 70,04 |
| H | 5,68 | 5,83 |
| N | 5,32 | 5,44 |

La sostanza si discioglie un poco nell'acqua bollente e si deposita per raffreddamento. Molto più facilmente si scioglie nell'alcool, nell'acido acetico e nel cloroformio.

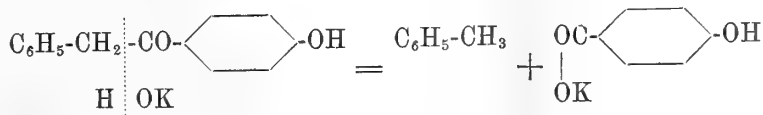
Mentre colla preparazione degli eteri viene dunque dimostrata la natura fenica del prodotto di condensazione dell'acido idrocinnamico colla resorcina, la preparazione dell'ossima mette fuor di dubbio la sua natura chetonica, onde si può a questo prodotto attribuire la formula



ammettendo che la condensazione avvenga in posizione orto ad uno degli ossidrili della resorcina e in posizione para all'altro, come avviene in molti casi analoghi.

Volemmo cercare però di dimostrare direttamente che il radicale dell'acido idrocinnamico sta in posizione orto-para agli ossidrili. A questo scopo riscaldammo il nostro diossi-idrocalcione con una soluzione concentratissima di KOH.

In condizioni simili, dalla p-ossi-desossibenzoina (ottenuta per condensazione dell'acido fenilacetico col fenolo) Weisl⁽¹⁾ ottenne toluene ed acido p-ossibenzoico



(1) Loc. cit.

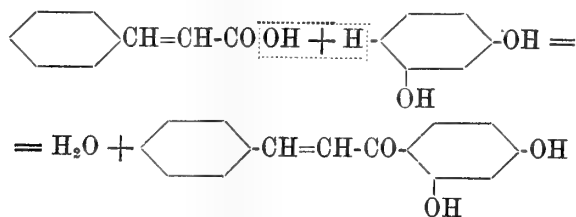
dimostrando così che la condensazione avviene in posizione para all'OH del fenolo.

Riscaldando per molte ore a ricadere il nostro diossi-idrocalcone con KOH al 70 %, ottenemmo però sempre la sostanza inalterata. Sembra che i diossi-chetoni derivati dalla resorcina siano molto più resistenti all'azione della potassa.

Anche Finzi ⁽¹⁾ cercò di decomporre in modo analogo la sua 2'-4'-diossi-desossibenzoina, ma anche scaldandola per tre ore a 180° in tubi chiusi, riottenne sempre la sostanza inalterata.

Nel caso del diossi-idrocalcone ci si sarebbe potuti anche aspettare che per azione della potassa, avvenisse una scissione analoga a quella che, nel caso della floretina, dà acido p-ossi-idrocinnamico e floroglucina, ma, come abbiamo detto sopra, il nostro diossi-idrocalcone rimane inalterato.

Per via analoga a quella con cui abbiamo preparato il 2'-4'-diossi-idrocalcone abbiamo potuto ottenere anche il corrispondente 2'-4'-diossi-calcone condensando l'acido cinnamico colla resorcina



A questo scopo si riscalda una mescolanza di ac. cinnamico (gr. 30) resorcina (gr. 20) e ZnCl₂ (gr. 20). La massa diviene rossa. Non bisogna protrarre il riscaldamento per più di 5-10 minuti e non si deve oltrepassare la temperatura di 140-150°: altrimenti si forma in prevalenza una sostanza colorante rossa analoga a quella che si ha condensando l'acido idro-cinnamico con la resorcina.

Il prodotto della reazione si versa nell'acqua acidulata con HCl. Si deposita allora una sostanza pastosa rossa che a poco a poco diventa dura e friabile. Si polverizza, si filtra, si lava e infine si scioglie in una soluzione di KOH.

Facendo passare una corrente di CO₂ si deposita una mescolanza di 2'-4'-diossi-calcone e di sostanza colorante che si separano per mezzo del benzolo nel quale la sostanza colorante è completamente insolubile. La soluzione benzenica del diossi-calcone, per aggiunta di ligroina lascia depo-

⁽¹⁾ Loc. cit.

sitare una polvere cristallina bianco-giallognola che, cristallizzata di nuovo nell'acqua bollente si ha in aghetti fusibili a 175°.

La rendita è piccola.

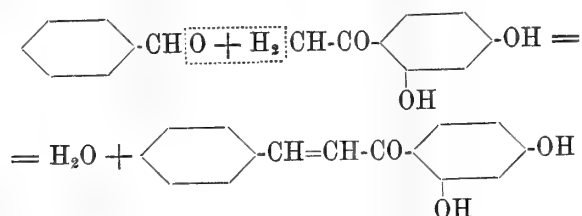
La sostanza, seccata a 100°, dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1518 di sostanza diedero gr. 0,4192 di CO₂ e gr. 0,0671 di H₂O.

Donde per cento:

| | Trovato | Calcolato per C ₁₅ H ₁₂ O ₃ |
|---|---------|--|
| C | 75,31 | 75,00 |
| H | 4,91 | 5,00 |

Questo 2'-4'-diossi-calcone non si è mai potuto ottenere col metodo generale di preparazione dei calconi, condensando cioè la benzaldeide col resacetofenone



Sono noti invece alcuni dei suoi eteri che Kostanecki ha preparati condensando la benzaldeide cogli eteri metilici od etilici del resacetofenone.

Chimica. — *Sugli equilibri d'idrogenazione* ⁽¹⁾. Nota di M. PA-
DOA e U. FABRIS, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota precedente ⁽²⁾ furono esposte le esperienze fatte per ricercare la natura degli equilibri fra idrocarburi e relativi derivati idrogenati, in presenza del nickel a varie temperature.

Nelle ulteriori esperienze che formano oggetto di questa Nota, ci siamo occupati principalmente di esaminare il comportamento di quegli idrocarburi che possono venire idrogenati gradualmente, variando in modo opportuno la temperatura: è noto che per varie sostanze, che possono dare più di un prodotto d'idrogenazione, quanto più bassa è la temperatura alla quale si fa l'idrogenazione e tanto maggiore è la quantità di idrogeno fissato nella molecola. In questi casi si poteva pensare che il processo fosse completamente invertibile e che cioè, dopo aver fissato 2, 4, 6 atomi d'idrogeno, innalzando a gradi la temperatura, questi si potessero eliminare nello stesso ordine.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Questi Rendiconti 1908, I, 111.

Senonchè l'esperienza ha dimostrato che questa eliminazione graduale non si può effettuare quasi mai.

Abbiamo poi fatto una ricerca sommaria riguardante la influenza della pressione sugli equilibri, specialmente in quei casi in cui è possibile la idrogenazione graduale.

Fenantrene. Uno studio sistematico dei prodotti di riduzione di questo idrocarburo venne fatto recentemente da Schmidt e Mezger ⁽¹⁾. Questi autori, idrogenando il fenantrene col metodo di Sabatier e Sendereus, ottennero soltanto il diidrofenantrene. Poi prepararono, con acido iodidrico e fosforo, una serie di prodotti maggiormente idrogenati, fino al dodecaidrofenantrene. Noi sperimentammo nel senso già detto su alcuni termini della serie.

Ma prima di tutto abbiamo voluto riconoscere se proprio il metodo catalitico non poteva condurre oltre al diidrofenantrene. Intanto verificammo che idrogenando il fenantrene a 200° (ponendolo in navicella e facendovi passare una discreta corrente d'idrogeno) si formano due prodotti (Schmidt e Mezger, nelle loro condizioni d'esperienza, a 200° non ottennero che diidrofenantrene); e cioè una sostanza solida che riconoscemmo per diidrofenantrene e un liquido che era tetraidrofenantrene. Tra 175° e 200° si forma soltanto un liquido che dà un picrato fondente a 102°-107° (α -tetraidrofenantrene). A 175° si forma pure un liquido che non dà picrato e bolle quasi tutto a 270-75° (dodecaidrofenantrene); a 150° si ottiene pure un liquido che non dà picrato, ma in quantità così esigua da non poterlo identificare (a questa temperatura la volatilità del fenantrene è assai piccola).

Si vede dunque che anche sul fenantrene l'attività idrogenante del nickel si manifesta completamente, come finora per tutti gli altri idrocarburi che vennero ridotti con questo metodo.

Ciò posto, abbiamo esaminato come procedeva il fenomeno inverso, la disidrogenazione in presenza di nickel.

Preparammo il tetraidrofenantrene, secondo le indicazioni di Schmidt e Mezger, riducendo il fenantrene con sodio e alcool amilico; poi riducemmo il fenantrene con acido iodidrico e fosforo e preparammo così l'esa- e il dodecaidrofenantrene.

Poichè quest'ultimo si forma, secondo le nostre esperienze, a 175° idrogenando il fenantrene, mentre che a 200° si formano idrocarburi assai meno idrogenati, si poteva aspettare che il dodecaidrofenantrene perdesse a 200° gran parte dei 12 idrogeni. Invece l'eliminazione ha luogo soltanto verso i 220°; raccogliemmo il gas che si svolgeva e ne eseguimmo l'analisi, secondo il procedimento indicato nella Nota precedente:

Gas analizzato, cmc. 20,4.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 20,4

(¹) Berichte XL, 4240.

Addizionato con cmc. 22,6 di ossigeno e fatto esplodere, si ridusse a cmc. 17,6.

Dopo trattamento con potassa, cmc. 15,9.

Si vede che una parte dell'idrogeno attacca l'idrocarburo per dare idrocarburi gassosi; questo fatto è notevole perchè avviene ad una temperatura relativamente bassa.

La massima parte del dodecaidrofenantrene fenantrene fornì, eliminato l'idrogeno, idrocarburi liquidi; ma le ultime porzioni, che soggiornarono maggior tempo sul nickel, erano solide: ciò che dimostra che il processo di disidrogenazione segue, alla temperatura indicata, lentamente ma completamente.

L'esaidrofenantrene in presenza del nickel a 220° sviluppa anch'esso idrogeno e idrocarburi gassosi:

Gas analizzato, cmc. 23,0.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 22,6

Addizionato con cmc. 24,3 di ossigeno e fatto esplodere, si ridusse a cmc. 16,4.

Dopo trattamento con potassa, cmc. 11,6.

Si ottiene così un idrocarburo liquido che non dà picrato: poichè il solo prodotto di- o tetraidrogenato del fenantrene che non dà picrato: è il β -tetraidrofenantrene, così bisogna ammettere che si tratti appunto di questo.

Il tetraidrofenantrene non dà sviluppo d'idrogeno che a cominciare dai 280°; in queste condizioni ottenemmo un gas che l'analisi dimostrò essere idrogeno puro:

Gas analizzato, cmc. 22,6.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 22,6.

Addizionato con cmc. 21,6 di ossigeno e fatto esplodere, si ridusse a cmc. 13,2.

Dopo trattamento con potassa rimase a cmc. 13,2.

Si forma poi un idrocarburo solido che, dal punto di fusione del picrato (142-43°), riconoscemmo per fenantrene. L'eliminazione dei quattro idrogeni avviene dunque, in queste condizioni, in una sol volta e senza intaccare il carbonio del nucleo.

Dopo queste esperienze, eseguite in tubo aperto, ne facemmo altre col dodecaidro- e col tetraidrofenantrene in ambiente chiuso. Col dispositivo indicato altrove⁽¹⁾ ponemmo in tubo chiuso gli idrocarburi in presenza del nickel e riscaldammo per parecchie ore. In tal modo, avendo calcolata pre-

(¹) M. Padoa, questi Rendiconti 1907, I, 818.

ventivamente la quantità d'idrogeno che avrebbe potuto svilupparsi se il tubo fosse stato aperto, potevamo avere un'idea, dal volume gassoso effettivamente sviluppato, della influenza della pressione nel far retrocedere la reazione. Analizzammo poi i gas sviluppati per conoscere se la formazione di idrocarburi gassosi fosse di uguale o diversa entità rispetto a quella avuta in tubo aperto.

Un grammo di dodecaïdrofenantrene in tubo chiuso a 250° per 12 ore diede circa 200 cmc. di gas (nell'aprire i tubi, per quante precauzioni si usino, non si riesce sempre a far sì che non ne sfugga qualche piccola porzione); se il tubo fosse stato aperto si sarebbero svolti circa cmc. 1400 di gas. Dallo sviluppo ottenuto si deduce che nel tubo caldo esisteva una pressione di circa 5 atmosfere.

Analisi del gas:

Gas analizzato, cmc. 19,5.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 19,5.

Addizionato con cmc. 42,1 di ossigeno e fatto esplodere, si ridusse a cmc. 34,4.

Dopo trattamento con potassa, cmc. 32,8.

Il tubo conteneva poi del fenantrene che riconoscemmo dal picrato (p. f. 142-143°).

Gr. 1,8 di tetraidrofenantrene riscaldati in tubo chiuso a 330° in presenza di nickel per ore 9 1/2, diedero circa cmc. 100 di gas; se l'idrocarburo avesse perduto completamente 4 idrogeni, si dovevano svolgere circa cmc. 500 di gas. L'analisi dimostra trattarsi di puro idrogeno:

Gas analizzato, cmc. 22,6.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 22,6

Addizionato con cmc. 28,8 di ossigeno e fatto esplodere, divenne cmc. 23,5.

Dopo trattamento con potassa, cmc. 23,5.

Nel tubo rimase un idrocarburo solido di cui il picrato, giallo-aranciato, cristallizzato più volte, fondeva a 135-137°. Si trattava dunque del diidrofenantrene; la formazione di questo idrocarburo sta in accordo col minore sviluppo gassoso ottenuto rispetto al teorico, e dimostra che la pressione può in questo caso far retrocedere la disidrogenazione, poichè, come s'è visto, in tubo aperto si ha senz'altro del fenantrene. Si rileva poi che i soli derivati idrogenati del fenantrene che non vengano intaccati dal nickel sono il tetra- e il diidrofenantrene.

Naftalina. Nella Nota precedente si sono esposti i risultati delle esperienze fatte con la naftalina e la tetraidronaftalina. Ora ci occuperemo del comportamento della decaïdronaftalina in tubo aperto e in tubo chiuso, e della tetraidronaftalina in tubo chiuso.

La decaidronaftalina venne preparata idrogenando a 150° la tetraidro⁽¹⁾; è noto che a 200° quest'ultima si forma dalla naftalina: perciò doveva aspettarsi che a 200° la decaidronaftalina perdesse idrogeno. Ma ciò non avviene: la disidrogenazione si inizia soltanto a 250° e allora lo sviluppo gassoso è notevole; all'uscita del tubo si condensa naftalina.

L'analisi del gas dimostra la formazione di idrocarburi gassosi:

Gas analizzato, cmc. 19,8.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cm. 19,8

Addizionato con cmc. 31,2 di ossigeno e fatto esplodere, divenne cmc. 26,0.

Dopo trattamento con potassa si ridusse a cmc. 24,0.

In tubo chiuso a 250° da gr. 1,38 di decaidronaftalina si svolsero dopo 10 ore di riscaldamento soltanto circa cmc. 30 di gas, mentre che per formare naftalina si dovevano svolgere circa cmc. 1200 e per formare tetraidronaftalina cmc. 700 circa d'idrogeno. In questo caso, data la pressione assai piccola (circa 2 atmosfere), che doveva esistere nel tubo caldo, si rileva la grande influenza della pressione nell'ostacolare l'eliminazione d'idrogeno. L'analisi del gas sviluppato dimostra la formazione di idrocarburi gassosi.

Gas analizzato, cmc. 19,8.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 19,6.

Addizionato con cmc. 33,0 di ossigeno e fatto esplodere divenne cmc. 34,2.

Dopo trattamento con potassa si ridusse a cmc. 32,8.

In un'altra esperienza in tubo chiuso, riscaldando a 300°, si ebbe uno sviluppo gassoso assai maggiore (circa 1/2 litro); l'analisi del gas dimostrò un maggior contenuto di idrocarburi gassosi, rispetto all'esperienza precedente. Nel tubo si riscontrò la presenza di naftalina.

Da gr. 1,32 di tetraidronaftalina riscaldata in tubo chiuso in presenza di nickel per 8 ore a 250°, si svolsero circa cmc. 60 di gas, mentre che una completa eliminazione di 4 idrogeni avrebbe dato cmc. 470 circa; anche qui è dunque manifesta la notevole azione della pressione. L'analisi del gas fa vedere che, contrariamente a quanto avviene in tubo aperto, si formano idrocarburi gassosi e probabilmente anche benzolo od omologhi:

Gas analizzato, cmc. 18,6.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 17,6.

Addizionato con cmc. 45,3 di ossigeno e fatto esplodere, divenne cmc. 46,8.

Dopo trattamento con potassa si ridusse a cmc. 43,9.

(¹) Leroux, Comptes-Rendus, CXXXIX (1904), 672.

Decaidrofluorene. Il fluorene si può ridurre secondo le esperienze di Schmidt e Mezger ⁽¹⁾ con vari metodi, compreso quello catalitico ⁽²⁾, fino a decaidrofluorene e non più oltre. Secondo L. Spiegel ⁽³⁾ si può ottenere il dodecaidrofluorene.

Noi abbiamo preparato il decaidruro riducendo il fluorene con acido iodidrico e fosforo, nel modo indicato dai due primi autori. Questo idrocarburo, in presenza del nickel a 250°, in tubo aperto, dà uno sviluppo gassoso assai lento.

A 300° si sviluppa discretamente un gas che è quasi tutto idrogeno:

Gas analizzato, cmc. 20,6.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 20,6.

Addizionato con cmc. 32,8 di ossigeno e fatto esplodere, divenne cmc. 27,6.

Dopo trattamento con potassa si ridusse a cmc. 26,2.

In tubo chiuso per 7 ore a 300° diede un forte sviluppo gassoso. Circa 1 gr. dell'idrocarburo sviluppò 400 cmc. circa (calcolato 700 circa); da ciò si deduce che verso la fine del riscaldamento si aveva nel tubo una pressione di circa 9 atmosfere.

L'analisi del gas dimostra che sotto pressione si ha una maggiore produzione di idrocarburi gassosi:

Gas analizzato, cmc. 19,8.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 19,7.

Addizionato con cmc. 33,5 di ossigeno e fatto esplodere, divenne cmc. 22,0.

Dopo trattamento con potassa si ridusse a cmc. 13,6.

Ammesso che vi fosse soltanto metano, dalle cifre suesposte, si calcola che la miscela analizzata conteneva metano ed idrogeno quasi in parti eguali.

Tetraidrobencolo. Lo preparammo ossidando il cicloesano con acido ossalico; bolliva a 83°. Abbiamo voluto esaminare il comportamento di questo idrocarburo per confrontarlo col cicloesano e vedere l'influenza del grado di idrogenazione sulla scomposizione.

In tubo aperto a 250° si ha un abbondante sviluppo gassoso:

Gas analizzato, cmc. 21,4.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 20,8.

Addizionato con cmc. 36,6 di ossigeno e fatto esplodere, divenne cmc. 38,8.

Dopo trattamento con potassa si ridusse a cmc. 37,5.

⁽¹⁾ Berichte, XL, 4566.

⁽²⁾ L'idrogenazione ha luogo a 150°.

⁽³⁾ Berichte, XLI, 884.

Si rileva che pel tetraidrobencolo l'attacco è assai minore che pel cicloesano e omologhi ⁽¹⁾.

Ben diverso è il comportamento del primo in tubo chiuso; da un grammo di tetraidrobencolo riscaldato per 10 ore a 250°, non ottenemmo che 20 cmc. circa di gas, mentre che avrebbe potuto svolgersi più di mezzo litro di idrogeno: è dunque assai notevole in questo caso l'influenza della pressione. Riscaldando per 10 ore a 275°, si ebbero da gr. 1 dell'idrocarburo circa cmc. 200 di gas; l'analisi dimostra che la miscela gassosa era prevalentemente costituita da metano:

Gas analizzato, cmc. 19,8.

Dopo trattamento con bromo e potassa, cmc. 19,2.

Addizionato con cmc. 42,2 di ossigeno e fatto esplodere, divenne cmc. 33,8.

Dopo trattamento con potassa si ridusse a cmc. 22,2.

In quest'ultima esperienza non si può evidentemente parlare di influenza della pressione; infatti, ogni quantità d'idrogeno sviluppato (che costituirebbe una pressione *utile* per far retrocedere la disidrogenazione) attacca immediatamente il tetraidrobencolo, trasformandolo in metano; in tal modo si rende possibile una nuova eliminazione di idrogeno, e prolungando sufficientemente il riscaldamento, la distruzione dell'idrocarburo ciclico sarebbe completa.

Da tutte queste esperienze e da quelle esposte nella Nota precedente, si rileva:

1. Che gli idrocarburi mono- e polinucleari idrogenati, nella disidrogenazione per azione del nickel vengono più o meno intaccati con formazione di idrocarburi gassosi. Se un idrocarburo dà parecchi prodotti idrogenati, sono maggiormente attaccati quelli a maggior contenuto d'idrogeno.

Così il cicloesano è più attaccato del tetraidrobencolo. Degli idrocarburi da noi presi in esame, i soli non intaccati sono il tetra- e il diidrofenantrene, anche sotto pressione, e la tetraidronaftalina, a pressione ordinaria.

2. La pressione ha un'influenza sull'azione distruttiva del nickel; in parecchi casi, per le pressioni raggiunte nelle nostre esperienze (non oltre le 10 atmosfere), questa influenza è nel senso di un maggiore attacco. Nel caso della tetraidronaftalina, si ha a pressione ordinaria eliminazione di puro idrogeno; ad una pressione di circa 3 atmosfere si ha formazione di idrocarburi gassosi.

3. Quando un idrocarburo dà parecchi prodotti idrogenati ed ogni termine può essere ottenuto idrogenando ad una data temperatura, se si fa agire il nickel sull'idrocarburo idrogenato al massimo, a temperature man

⁽¹⁾ Sabatier e Sanderous, *Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation*, ecc. pag. 139.

manò crescenti, non si può in generale ottenere una eliminazione graduale dell'idrogeno; quasi sempre l'eliminazione comincia a temperatura molto più elevata di quella alla quale avveniva il fenomeno inverso ed è allora completa, fino a rigenerare l'idrocarburo meno idrogenato.

Tutto ciò vale per le esperienze fatte a pressione ordinaria.

Questo comportamento mette in chiaro che l'idrogenazione ed il fenomeno inverso sono due processi distinti; nella maggior parte dei casi il nickel può provarli ambedue: ma vi sono sostanze su cui questo catalizzatore opera in un solo senso, come vi sono altri catalizzatori che sono capaci soltanto di disidrogenare.

Se però si aumenta la pressione, i due limiti di temperatura (massima temperatura alla quale è possibile l'idrogenazione, e minima temperatura alla quale può aver luogo il processo inverso) si vanno avvicinando. Infatti sotto pressione si può idrogenare a temperature alle quali ciò non è possibile a pressione ordinaria⁽¹⁾. Facendo esperienze in tubi chiusi ci risultò in parecchi casi che la disidrogenazione va incompletamente; si vede dunque che sotto pressione i due processi inversi possono aver luogo contemporaneamente, ed in tal caso il fenomeno assume l'aspetto di un equilibrio.

Se poi sui fattori di questo equilibrio abbiano influenza, oltre che la temperatura e la pressione e le concentrazioni dei componenti, anche la natura del catalizzatore, non si può dire *a priori*.

Se, anche variando il metallo, per ogni temperatura si avranno, a parità delle altre condizioni, i medesimi rapporti fra il corpo idrogenato, quello non idrogenato e l'idrogeno libero, il sistema potrà essere studiato come un equilibrio omogeneo. In questo senso ci proponiamo di proseguire la nostra ricerca.

Chimica fisiologica. — *Sul comportamento del fenilglicosazione nell'organismo* ⁽²⁾. Nota preliminare del dott. LUCIANO FIGORINI, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Per quanto mi è noto finora dei molti composti che gli zuccheri in generale e il glicosio in particolare formano con svariatissime sostanze organiche, a parte gli alcaloidi naturali, furono studiati e illustrati dal punto di vista del comportamento nell'organismo animale la glicosammina e il cloralosio col suo isomero il paracloralosio.

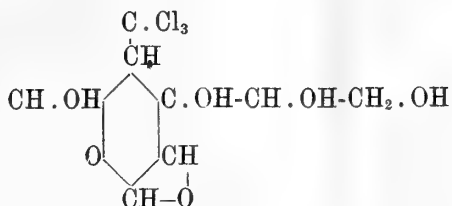
Della glicosammina: $\text{CH}_2.\text{OH}-(\text{CH}.\text{OH})_3-\text{CH}.\text{NH}_2-\text{CHO}$, s'occuparono

(1) Così il benzolo si idrogena a pressione ordinaria a 200° e non più (Sabatier e Senderens), mentre che a forte pressione può essere idrogenato a 250° (Ipatiew).

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Fisiologica della R. Università di Roma.

quattro autori, in ordine cronologico Ed. Fabian ⁽¹⁾, Offer e Fränkel ⁽²⁾, e infine Manfr. Bial ⁽³⁾. Le ricerche di tutti questi AA. eseguite sia somministrando la glicosammina, libera o come cloridrato, *per os* sia iniettandola sotto la cute concordano nel risultato che questa sostanza non viene in modo praticamente rilevabile scissa o in qualunque modo utilizzata dall'organismo.

Il cloralosio secondo Hanriot e Richet ⁽⁴⁾ ha la formula:



Il cloralosio solubile è un ipnotico di azione più intensa dell'idrato di cloralio, invece il cloralosio insolubile o paracloralosio come anche gli eteri del cloralosio [acetilcloralosio $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)^4$; il benzoilcloralosio $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)^4$; l'acido cloralosio disolforico $\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_4(\text{SO}_4\text{H}_2)^2$; l'acido cloralico $\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_6$, e gli eteri del paracloralosio (acetilparacloralosio $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$; il benzoilparacloralosio; l'acido paracloralosio disolforico $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2(\text{SO}_4\text{H})^2$], l'acido paracloralico non possiedono le proprietà ipnotiche del cloralosio ⁽⁵⁾.

Sui prodotti di scissione cui va incontro e in cui il cloralosio abbandona l'organismo nulla sappiamo ancora di positivo.

Azione del fenilglicosazone. — È noto per i lavori di Fischer ⁽⁶⁾ che la fenilidrazina reagendo cogli zuccheri dà origine a due serie di composti: gli idrazoni e gli osazoni, dei quali i primi risultano dalla combinazione di una molecola dello zucchero con una di fenilidrazina e i secondi dalla combinazione di una molecola dello zucchero con due di fenilidrazina. Più sotto riporto la formula relativa ⁽⁷⁾.

Non essendo ancora riuscito a preparare in quantità sufficiente gli idrazoni assolutamente puri mi occupo qui ora solo dell'azione del fenilglicosazone.

⁽¹⁾ Fabian in Zeitschr. f. physiol. Chemie, 27, 167.

⁽²⁾ Offer und Fränkel in Centrbl. f. Physiol. 13, 489.

⁽³⁾ Bial in Berl. Klin. Wochenschr. 42 (Fetnummer f. Prof. Ewald).

⁽⁴⁾ Hanriot et Richet in Bull. Soc. chim. de Paris, XI, 37; C. R. Acad. d. Sciences, 117, 734.

⁽⁵⁾ Hanriot et Richet in Bull. Soc. chim. de Paris, XI.

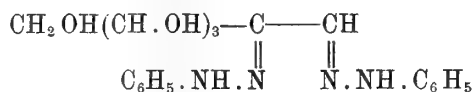
⁽⁶⁾ Fischer B. 19, 1020, 21, 2631.

⁽⁷⁾ Sugli idrazoni e osazoni, loro preparazione, proprietà chimiche, ecc., oltre tutti i più noti manuali di chimica organica, vedi: Maquenne, *Les sucres et les principaux dérivés*. 1900, pag. 254; Gattermann, *Die Praxis des organischen Chemichers*. 1907; Ullmann, *Organisch-Chemisches Praktikum*. 1908; Parsons Mulliken, *Identification of pure organic compounds*, 1905.

Sull'azione dei singoli due componenti di questo corpo, essendo ozioso l'intrattarsi di quella del glicosio, riferirò brevemente di quella della fenilidrazina.

La fenilidrazina è assai tossica. La sua azione oltre al manifestarsi sui centri nervosi deprimendoli, si esercita specialmente sul sangue (1). Heinz (2) ha descritto in modo assai esatto i cambiamenti morfologici che avvengono nei corpuscoli rossi nel sangue degli animali avvelenati colla fenilidrazina. Essa riduce inoltre l'ossiemoglobina a metemoglobina. Della fenilidrazina furono sperimentati sull'organismo animale diversi composti, quali l'acetato, l'acetilfenilidrazina o idracetina o pirodina, il levulinato o antitermina, l'agatina, prodotto di condensazione: salicilaldeide-metilfenilidrazina, i quali tutti si dimostrarono tossici (3). Io vidi che dosi piccolissime di fenilidrazina non sono sopportate dalle rane, che muoiono rapidamente presentando nel sangue le alterazioni descritte dall'Heinz.

Dalle esperienze che sto per esporre pare invece che la combinazione della fenilidrazina col glicosio, nota sotto il nome di fenilglicosazione e che ha per formula:



sia indifferente per l'organismo.

Esperienze colle rane.

ESPERIENZA 1^a, 21 aprile 1908, ore 9. — Inietto sotto la cute del dorso una piccola quantità di fenilglicosazione sospeso in acqua distillata (4). Tengo durante la giornata l'animale nella mia stanza del laboratorio. Alle 19 l'animale non ha ancora mostrato alcun disturbo. Taglio e asporto la pelle del dorso e rinvegno un cumulo di cristalli dell'osazione affatto inalterati.

ESPERIENZA 2^a, 22 aprile, ore 9. — In una rana ripeto l'esperienza di ieri. In un'altra inietto l'osazione nella cavità peritoneale. Lascio tutta la giornata le rane in una vaschetta esposta al sole, in condizione cioè che tutti i loro processi vitali si esplichino nel modo più intenso. Alle 19 le

(1) Kobert, *Lehrbuch der intoxicationen*. 1906, Bd. II, 783.

(2) Heinz in *Virch. Arch.* 122, 112.

(3) Kobert, loc. cit.

(4) Gli osazoni si possono ritenere affatto insolubili in acqua. La loro solubilità aumenta secondo Neuberg (*Zeitschr. f. physiol. Chemie*, 29, 274) in presenza di derivati d'ammoniaca e di alcune sostanze organiche, delle quali sostanze non ho creduto opportuno servirmi in queste prime esperienze sia per la tossicità di molte fra esse sia per il timore di alterazioni nell'andamento dei fenomeni.

rane che non hanno dato alcun accenno a disturbi, uccise lasciano vedere inalterato il cumulo di osazone nelle relative sedi di iniezione.

ESPERIENZA 3^a, 23 aprile, ore 9. — 5 rane sono iniettate nella cavità peritoneale e esposte nella vaschetta all'aperto, al sole. Alla sera del primo, secondo e terzo giorno ne uccido ogni volta una e nel peritoneo trovo integro il cumulo di osazone. Al quarto giorno le due rane superstiti che come le altre non avevano dato alcun accenno a disturbi funzionali, muoiono per disseccamento, essendosi evaporata nelle ore calde l'acqua posta sul fondo della vaschetta.

Esperienza coi pulcini.

1° maggio. A due pulcini dò del grano tritato misto a osazone e inumidito con acqua. I pulcini mangiano avidamente.

2 maggio. Le feci eliminate dai pulcini si presentano intensamente colorate in giallo e al microscopio si riconoscono nettamente i cristallini di osazone. I pulcini stanno benissimo.

Esperienze colla cavia.

ESPERIENZA 1^a, 22 aprile, ore 9. — Inietto sotto la cute una piccola quantità di osazone sospeso in acqua distillata. L'animale non mostra alcuna sofferenza. Le urine raccolte nelle ore seguenti all'esperienza sono normali. 23 aprile, ore 9. Le urine sono normali. Eseguisco una seconda iniezione come quella di ieri. In tutta la giornata nessun fenomeno nè nel comportamento dell'animale, nè nella composizione delle urine. 24 aprile, ore 19. Urine normali, l'animale ha ottimo appetito.

ESPERIENZA 2^a, 25 aprile, sera. Usata la cavia dell'esperienza precedente che sta benissimo. Una certa quantità di osazone viene sparsa su tre pezzi di foglia di cavolo e dati quindi a mangiare il primo alle 17 e gli altri due coll'intervallo di un quarto d'ora l'uno dall'altro. La cavia mangia la foglia così preparata con eccellente appetito, nè mostra nella sera il minimo disturbo. 26 aprile, la cavia sta ottimamente.

3 maggio. Alla cavia precedente, che è in ottime condizioni, tenuta digiuna da mezzogiorno alle 16, dò a quest'ora foglia di cavolo cosparsa abbondantemente di glicosazone. La cavia mangia con eccellente appetito.

Per la notte metto nella gabbia foglia normale. 4 maggio, mattino. L'animale sta benissimo. Le feci hanno esternamente invece del solito colorito nero un colorito giallo verdastro, e esaminate al microscopio presentano i cristallini di osazone.

Esperienza col cane.

5. maggio, ore 12. A un piccolo cane di kgr. 2,750 somministro *per os* gr. 0,59 di glucosazone. Nel pomeriggio il cane sta benissimo e nelle prime

feccie eliminate sembra che l'osazone sia presente. 6 maggio, ore 9. Nelle feccie eliminate dal cane che sta benissimo e ha preso in abbondanza altro cibo, sono presenti numerosi altri cristalli di osazone.

L'esperienza viene ripetuta nelle identiche condizioni il 18 e il 20 maggio. Il 22 maggio il cane pesato affatto digiuno raggiunge kgr. 2,860.

Da queste esperienze fatte su animali così diversi, per vie diverse, si può dedurre che con molta probabilità il fenilglicosazone non viene scisso dall'organismo animale o che almeno se una parte di esso viene scomposta non si rimette in libertà fenilidrazina che sappiamo essere estremamente tossica e dar origine ad una evidente sindrome di fenomeni tossici.

Quanto a spiegare questo fatto in paragone col comportamento dei glicosidi, del cloralosio e della glicosammina ci possa servire la formula di costituzione del fenilglicosazone sarà quello che ci diranno nuove più particolareggiate ricerche su questo composto stesso, sugli idrazoni e una sistematica serie di ricerche sui derivati degli zuccheri che mi riserbo di fare alla ripresa autunnale dei lavori.

Fisiologia. — *Sulla lipasi del secreto intestinale* (1). Nota riassuntiva del dott. LOMBROSO, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Gli autori che per i primi studiarono le attività enzimatiche del secreto intestinale, giunsero ai più contraddittori risultati, per cui opinioni assai disparate erano sostenute. Mentre qualche autore attribuiva al secreto enterico tutte quelle attività enzimatiche che sono riconosciute al secreto pancreatico (amidolitica, proteolitica, lipolitica), altri autori negavano l'esistenza di attività enzimatiche nel secreto enterico. La causa di così diverse opinioni è da ricercarsi nelle modalità colle quali veniva volta a volta raccolto il secreto enterico e ne venivano saggiate le proprietà enzimatiche.

Così coloro che (Leuret, Lassaigne (2), Bidder e Schmidt (3), Frerichs (4), Zander (5) ed altri) raccolsero il succo enterico che defluiva da fistole intestinali semplici, praticate in tratti vari dell'intestino, o il secreto raccolto dopo semplici legature; osservarono per lo più che questo succo era attivamente lipolitico, proteolitico ed amidolitico. Ma giustamente si obiettò che tali risultati non erano dimostrativi, perchè con queste tecniche si raccoglieva

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia della R. Università di Roma.

(2) Leuret et Lassaigne, *Rech. physiol. et chim. pour servir a l'histoire de la digestion*. Paris, 1825.

(3) Bidder u. Schmidt, *Die Verdauungssäfte u. d. Stoffwechsel*. Leipzig, 1852.

(4) Frerichs, *Wagner's Handwörterbuch d. Physiol.* Bd. 3, 1846.

(5) Zander, *De succo enterico*. Inaug. Diss. Dorpat, 1852.

oltre al succo enterico, succo pancreatico e bile; e che a questi potevasi attribuire i fenomeni digestivi osservati.

Coloro invece che credettero di saggiare le attività enzimatiche del succo enterico introducendo nel lume intestinale le sostanze di prova racchiuse in sacchetti, giunsero a risultati positivi soltanto se lasciarono molto tempo le sostanze in sito (Bidder e Schmidt ⁽¹⁾, Dobrozlavin ⁽²⁾, Busch ⁽³⁾).

In questi ultimi anni, coll'introduzione di un metodo più adeguato, sia per la raccolta del secreto enterico (fistola intestinale del Tiry-Vella), sia per l'esame delle sue proprietà enzimatiche, si è raggiunto fra i vari autori un completo accordo riguardo alla esistenza di molte proprietà enzimatiche. È ormai ammesso da tutti che il succo enterico esercita un'azione amidolitica molto attiva specialmente sull'amido cotto, un'azione inversiva sullo zucchero di canna, un'azione sensibilizzatrice sul secreto pancreatico mediante la sua chinasi, ecc. ecc.

Ammessi questi fatti fondamentali, gli sforzi dei ricercatori sono oggi-giorno rivolti a problemi più particolareggiati, come ad esempio a determinare quale degli elementi chimici componenti il succo enterico costituisca la chinasi, se esista un erepsina, se la chinasi e l'erepsina siano due distinti enzimi o se invece non costituiscano che azioni diverse d'uno stesso enzima, ecc. ecc.

Che il secreto enterico di per sè solo non sia capace a digerire l'albumina è ora affermato universalmente; discusso invece è tuttora, dalla maggioranza però negato, se sia o non sia il succo enterico capace di scindere i comuni grassi neutri alimentari.

L'esame in vitro dell'azione esercitata dal succo enterico sui grassi neutri dimostrò, anche nei casi più favorevoli, che una assai scarsa quantità d'acido grasso s'era liberata, la quale, dati i metodi piuttosto grossolani usati per determinarla, non costituiva una prova soddisfacente per ammettere l'esistenza di un potere lipolitico (Krüger ⁽⁴⁾, Pregl ⁽⁵⁾).

Altri casi nei quali s'era liberata una quantità sufficientemente apprezzabile d'acido grasso non furono presi in considerazione; contro questi si obiettò che la presenza di microrganismi poteva spiegare la formazione dell'acido grasso, indipendentemente dall'eventuale azione propria del succo enterico. Ricerche di controllo, eseguite in presenza di sostanze (cloroformio, calomelano) atte ad arrestare l'azione microbica, dimostrarono che in queste condizioni non si liberano acidi grassi dai grassi neutri. A queste ultime ricerche si può però obiettare che l'enzima lipolitico è vulnerabilissimo, quello

⁽¹⁾ Bidder u. Schmidt, loc. cit.

⁽²⁾ Dobrozlavin, Rollets Untersuchungen, 1870.

⁽³⁾ Busch, Virchows Archiv. Bd. 14, 1858.

⁽⁴⁾ Krüger, Zeitschrift f. Biologie. Bd. 37, 1893.

⁽⁵⁾ Pregl, Pflügers Archiv. Bd. 61, 1895.

del succo pancreatico ad esempio viene molto attenuato, se non completamente reso inattivo, in condizioni nelle quali invece le altre sue proprietà enzimatiche non mostrano una corrispondente alterazione; era quindi possibile che le stesse sostanze le quali avviavano l'azione microbica, alterassero nel contempo l'azione lipolitica propria del succo enterico.

Ma alla conclusione che il succo enterico non possieda enzimi lipolitici, giungevasi anche pel risultato di ricerche eseguite in altro campo. Fu osservato che dopo l'estirpazione del pancreas compare nelle fecce una quantità di grasso corrispondente in peso alla quantità del grasso alimentare (Abelmann ⁽¹⁾, Hédon ⁽²⁾ ed altri). Si dedusse da questo fatto:

1° che il grasso delle fecce rappresenta il grasso alimentare non assorbito;

2° che il grasso alimentare non veniva assorbito perchè mancava il secreto pancreatico nel tubo digerente. Soltanto il secreto pancreatico sarebbe dotato di una attività enzimatica efficace per la digestione ed assorbimento del grasso.

Queste deduzioni appaiono talmente giustificate dal dato di fatto osservato, che sono state accettate da tutti. Eppure contro esse stanno altri dati di fatto altrettanto validi per cui io credo che altra avrebbe dovuto essere l'interpretazione del fenomeno osservato dopo l'estirpazione del pancreas. Io ricorderò che l'assorbimento del grasso si compie pressochè normalmente quando invece di esportare il pancreas si legano e recidono i detti escretori, e che d'altra parte, quando un animale è spancreatizzato perde nelle fecce grasso in quantità presso a poco uguale all'alimentare, anche se veniva somministrato in forma d'acido grasso o sapone ⁽³⁾, che rappresentano appunto il risultato dell'azione del secreto pancreatico sui grassi.

Non mi trattengo oltre su tale questione; ho voluto soltanto farne cenno, perchè il risultato delle ricerche che esporrò, contribuisce appunto a spiegarci come può il grasso venir assorbito anche quando manca nel tubo digerente il secreto pancreatico.

Già nel 1903 ⁽⁴⁾ avevo osservato che il succo enterico che defluisce da un'ansa del Vella sia spontaneamente dopo il pasto, sia per la somministrazione di piccole dosi di pilocarpina, è lievemente lipolitico.

Da due c. c. di tale secreto con cinque c. c. d'olio di mandorle dolci si sviluppa (in presenza di timolo) in tre-sei ore nel termostato a 40°, tanto

⁽¹⁾ Abelmann, *Ueber die Ausnutzung der Nahrungstoffe nach Pankreasextirpation*, 1890. Inauguraldissertation. Dorpat.

⁽²⁾ Hédon. Arch. de Physiologie, 1897.

⁽³⁾ U. Lombroso e San Pietro, *Sull'assorbimento dei grassi neutri, acidi grassi e saponi nei cani spancreatizzati*, 1902. Giornale della R. Accademia di Medicina. Torino.

⁽⁴⁾ Lombroso, Atti del Congresso di Patologia. Firenze 1903.

acido oleico da richiedere 1,5-2,5 c. c. di soda $\frac{1}{10}$ n. per esser neutralizzato. Avevo inoltre osservato che non si presentano differenze rilevabili di questo lieve potere lipolitico fra un secreto raccolto dopo un pasto ricco di sostanze grasse ovvero privo delle stesse.

Nel 1905 Boldireff⁽¹⁾, nel laboratorio di Pawlow giunse a risultati uguali. Recentemente ho potuto convincermi che quando la mucosa intestinale è opportunamente eccitata, il secreto enterico è molto più attivamente lipolitico di quanto le mie prime ricerche m'avevano indicato.

Studiando l'azione della mucosa intestinale rispetto agli acidi che si formano durante la digestione⁽²⁾ (acidi grassi, acido cloridrico, lattico, carbonico ecc.), avevo osservato che introducendo in un'ansa del Vella una soluzione d'acido grasso (acido oleico sciolto in bile) si determinava un'abbondantissima secrezione di un succo denso, vischioso. Questo secreto è dotato di una cospicua attività lipolitica; da 2 c. c. di secreto più 5 c. c. olio mandorle dolci in presenza di timolo si sviluppa dopo tre-sei ore di termostato a 40° tanto acido oleico da richiedere 6, 7, 8 ed anche più c. c. di soda $\frac{1}{10}$ n per essere neutralizzati.

Se noi facciamo gli opportuni calcoli per applicare la legge di Schultze Borilow vediamo che il secreto raccolto in queste condizioni è dieci-venti volte più lipolitico che il secreto raccolto per secrezione spontanea dopo il pasto. Gli altri suoi poteri enzimatici non appaiono aumentati in simili porzioni.

L'introduzione di altri acidi (cloridrico, lattico, carbonico) determina una secrezione sierosa, più scarsa, sprovvista o quasi di attività lipolitica; ciò che fa sempre di più emergere il fatto che lo stimolo chimico particolare prodotto dall'acido oleico in diretto contatto colla mucosa, è capace di determinare questa particolare secrezione.

Che a stimoli speciali, a diretto contatto colla mucosa intestinale possa corrispondere una secrezione dotata di speciali attività enzimatiche, è un concetto che trova appoggio in un'altra osservazione fatta molto prima della presente, da Pawlow.

Pawlow⁽³⁾ avrebbe osservato che introducendo in un'ansa intestinale del Vella, del succo pancreatico fresco, si ha una rilevante produzione di chinasi, ciò che non avviene se si introduce succo pancreatico bollito. Sarebbe dunque in questo caso la protripsina, la sostanza, secondo Pawlow, specifica per determinare una secrezione di chinasi atta a trasformarla in tripsina attiva.

(1) Boldireff, Arch. des sciences biologiques, St. Pétersbourg, 1905. *Le travail périodique de l'apparat digestif.*

(2) Lombroso, *Sull'azione della mucosa intestinale rispetto agli acidi che si formano nella digestione.* Archivio di Fisiologia, Firenze, 1907, pag. 356, vol. IV.

(3) Pawlow, *Le travail des glandes digestives*, 1901.

È ovvio che dopo la somministrazione di grasso, tutto il lume intestinale è sottoposto all'azione stimolante degli acidi grassi. È stato già osservato e confermato che nello stomaco stesso si inizia la scissione del grasso neutro in acido grasso e glicerina. Attivissima poi, a questo riguardo è l'azione del succo pancreatico coadiuvato dalla bile, nel primo tratto dell'intestino. Durante la digestione del grasso, si versa quindi nell'intestino una grande quantità di succo intestinale capace di cooperare efficacemente a questo processo.

Il fenomeno che ho sopra ricordato, che cioè si può osservare un discreto assorbimento di grasso quando si legano i dotti pancreatici, o si impedisce in altra maniera al secreto esterno di giungere nell'intestino, si comprende assai più facilmente ora che abbiamo appreso l'esistenza di un'enzima lipolitico nel secreto enterico. Non è quindi più necessario ricorrere all'ipotesi di Abelmann (¹), Rosenberg (²), Pflüger (³), i quali, per spiegare come mai fosse possibile l'assorbimento del grasso a pancreas presente nell'organismo ma non segregante nell'intestino, ammisero che il secreto esterno venisse riassorbito e giungesse in esso per altra via. Dato che il succo intestinale che si segrega durante la digestione del grasso, è dotato di quelle proprietà enzimatiche che sono atte a collaborare in tale processo, il grasso può venire assorbito in virtù appunto di questa sua azione.

Biologia. — *Contribuzione alla conoscenza di alcuni protozoi parassiti della Periplaneta orientalis. (Lophomonas blattarum Stein, L. striata Bütschli, Amoeba blattae Bütschli).*
Nota del dott. COSTANTINO JANICKI, presentata dal Socio B. GRASSI.

Ho preso a studiare nel Laboratorio di Anatomia Comparata di Roma, dietro consiglio del prof. B. Grassi, la morfologia ed il ciclo evolutivo di due specie di *Lophomonas* e dell'*Amoeba blattae*, protozoi abbastanza comuni insieme ad altri numerosi nell'intestino posteriore della *Periplaneta orientalis*. Benchè non abbia ancora terminato le mie ricerche in proposito, tuttavia l'insieme dei fatti da me finora osservati mi autorizza a pubblicarne un breve riassunto preliminare; riservo al lavoro definitivo i particolari più minuti e le ulteriori osservazioni dirette a completare lo studio.

Non posso tuttavia lasciar trascorrere l'occasione senza ringraziare caldamente il prof. B. Grassi dell'ospitalità cortese offertami nel Laboratorio da lui diretto e dei preziosi consigli, che egli ebbe sempre a prodigarmi.

(¹) Abelmann, loc. cit

(²) Rosenberg, Pflügers Archiv, 1898.

(³) Pflüger, Pflügers Archiv. Bd. 108, S. 123, 1905.

Ringrazio pure la signorina dott. A. Foà per avermi gentilmente aiutato a superare le prime difficoltà, che presenta la tecnica microscopica dei protozoi.

Lophomonas blattarum Stein.

Questo flagellato presenta un corpo in forma tondeggiante o ovalare, di cui il polo posteriore nella direzione dell'asse longitudinale è curvo, l'altro polo, anteriore, alquanto ristretto e tronco terminalmente. La grandezza dell'animale varia considerevolmente; la maggior parte degli esemplari misurano 0,032 mm. secondo il diametro longitudinale. La estremità anteriore, provvista del ciuffo dei flagelli, porta il caratteristico apparato nucleare, il quale, come vedremo, attesta i suoi rapporti colla funzione locomotrice dei flagelli. L'apparato nucleare risulta da un grazioso calice approfondato nell'estremità anteriore del corpo, e questo calice alloggia il nucleo tondeggiante; oltre ciò dalla base del calice, quasi come suo prolungamento, si approfonda nel plasma dell'animale verso la sua estremità terminale, attraversandolo per tutta la sua lunghezza e anzi sporgendo alquanto al di là della periferia del corpo, un bastoncino assile. Attorno al calice contenente il nucleo si riscontra come una parte dell'apparato nucleare una formazione quasi sferica, che mostra una struttura raggiata risultante da sottilissimi fibrille; questa formazione vista in sezione ottica ricorda in certo modo una aureola raggiata; essa è certamente omologa all'organello descritto da Grassi e Foà nella *Joenia annectens* col nome di collare⁽¹⁾, può essere quindi indicata collo stesso nome. Lo spazio, nel quale si trova il collare, apparisce occupato da un fluido incolore ed è limitato più o meno nettamente con una linea quasi circolare dal plasma granuloso adiacente. Al margine del calice che circonda il nucleo si trova l'inserzione del ciuffo di circa 40-50 flagelli. La inserzione di questi avviene secondo una linea quasi a ferro di cavallo, cioè non perfettamente circolare e come si può scorgere nei preparati coloriti oppure, mediante un opportuno trattamento, anche a fresco ogni flagello sta in relazione con un doppio corpuscolo basale (Diplosoma), vale a dire, con un piccolissimo corpicciuolo distale e con un corpuscolo prossimale più grande, allungato secondo l'asse principale dell'animale. Questi ultimi corpuscoli basali per la loro adiacenza formano nel loro insieme vicino alla periferia del calice una stria rifrangente, quasi continua, della forma di un ferro di cavallo. I flagelli, come io debbo rilevare contrariamente a ciò che dice Bütschli⁽²⁾, sono tutti liberi, il loro accollamento non è un fenomeno di natura costante. D'altra parte io posso confermare il reperto di Bütschli,

(1) B. Grassi e A. Foà, *Ricerche sulla riproduzione dei flagellati. I. Processo di divisione delle Joenie* etc. Rendic. R. Accad. dei Lincei, Cl. sc. fis. mat. e nat., vol. XIII, 1904.

(2) O. Bütschli, *Beiträge zur Kenntniss der Flagellaten und einiger verwandter Organismen*. Zeitschr. f. wiss. Zoologie, Bd. 30, 1878, pag. 259.

che cioè i flagelli mediani sono più lunghi di quelli esterni. Non mi è stato possibile determinare un qualsiasi collegamento tra i corpuscoli basali ed il nucleo.

L'insieme degli organelli, cioè il nucleo, colle membrane che lo circondano in forma di calice, il collare, il bastoncino assile, i corpuscoli basali e il ciuffo di flagelli formano una unità totalmente distinta dal resto del protozoo, nel quale è racchiusa, e può forse in un modo adatto essere indicata come « apparato nucleare-locomotore », notando che implicitamente ad esso si debbono attribuire anche le funzioni di scheletro. Questo apparato è stato in particolar modo descritto da Grassi e Foà nel genere *Joenia* e sembra, che esso debba riguardarsi come una formazione molto caratteristica nella famiglia dei *Trichonymphidae*; ma oltre che in questi esso si deve poter riscontrare, almeno nelle sue parti principali anche in altri flagellati, come infatti è già avvenuto per parte di alcuni autori, specialmente di Prowazek e di Foà.

Il nucleo tondeggiante apparisce in vita come una vescicola omogenea un po' rifrangente. Mediante le colorazioni si riconosce che la cromatina in certe determinate fasi del nucleo è diffusa nello spazio nucleare a granuli talvolta piccoli, talvolta grandi, e corrispondentemente più o meno numerosi. In molti casi la ripartizione della cromatina nel nucleo è omogenea; in altri casi apparisce entro il nucleo per lo più alla sua periferia una massa cromatica, spesso in forma semilunare, distinta dal rimanente contenuto nucleare e mostrante una fortissima affinità per i colori nucleari; il significato di questa massa è ancora incerto. Cromosomi spiccatamente individualizzati si scorgono specialmente durante i processi della formazione delle cisti, come poi estesamente si dirà in seguito.

La forma del corpo del *L. blattarum* non mostra alcuna modificazione considerevole quando il protozoo nuota, quando cioè i movimenti si effettuano liberamente. Allorchè invece l'animale si muove tra le numerose particelle del contenuto intestinale della *Blatta* il corpo, specialmente nella sua estremità anteriore è soggetto ad una metabolia rilevante. Una vera formazione di pseudopodi però non avviene. Il corpo del flagellato è per lo più pieno di corpuscoli di nutrizione, relativamente grossi, tra i quali prevalgono le spore dei saccaromiceti, della *Pleistophora* inoltre corpuscoli amilacei; talvolta si riscontrano i corpicciuoli nutritivi in quantità straordinaria. Attorno ai corpicciuoli di nutrimento si trova un vacuolo di nutrizione, oppure esso può mancare, evidentemente secondo il diverso stadio del processo di digestione. La presa del nutrimento avviene in corrispondenza ad ogni parte del corpo, eccezione fatta per l'estremità anteriore in relazione coll'apparato nucleare-locomotorio. Altrettanto si dica per l'espulsione dei prodotti fecali. Ambedue i processi debbono prodursi in modo straordinariamente rapido, in relazione colla intensa vitalità di questi protozoi. Posso confermare (Bütschli),

che talvolta all'estremità posteriore del corpo dell'animale si forma un filamento plasmatico, il quale nel movimento viene trascinato; talvolta questo filamento serve ad una temporanea fissazione del parassita che però seguita sempre a vibrare il suo ciuffo di flagelli.

Sopra i processi della divisione nucleare allo stato libero per ora non posso precisare nulla, avendo riscontrato finora in questa specie soltanto nuclei già divisi. Non di rado, come già ha accennato Bütschli, vengono trovati esemplari in divisione, cioè provvisti di due nuclei e corrispondentemente di due ciuffi di flagelli ecc. ossia di un doppio apparato nucleare-locomotorio; i nuclei da principio si trovano vicini uno all'altro e si allontanano in seguito migrando alla periferia. Inoltre si riscontrano anche flagellati in divisione contenenti in diversi punti del corpo tre o quattro nuclei coi rispettivi ciuffi, bastoncelli ecc. In tutti questi casi i flagelli si muovono attorno vivacemente e per la presenza di tre o quattro ciuffi di flagelli gli animali mostrano movimenti irregolarissimi e la forma del corpo apparisce in alto grado variabile. Tali animali possono essere pieni di particelle nutritive, come quelli, che non si trovano in fase di divisione.

In ogni stagione dell'anno vengono trovati nel contenuto dell'intestino posteriore della *Periplancta* le cisti del *L. blattarum*. Le cisti sono di forma regolarmente tondeggianti, di diametro trasverso di circa 0,017 mm. La membrana della cisti è spessa, trasparente, rifrangente fortemente, molto resistente ma però facilmente permeabile ai liquidi. Per lo più queste cisti presentano due nuclei non grandi, tondeggianti ovalari sino a forma di reni, disposti ai poli di un fuso di notevole grandezza in forma di un bastoncello. La cromatina è talvolta condensata in una grossa massa centrale in mezzo allo spazio chiaro del nucleo, o si mostra suddivisa in cromosomi tondeggianti. Nella vicinanza di ognuno dei due nuclei si scorge per lo più un piccolo corpicciuolo cromatico, in casi rarissimi due; se si tratti di corpuscoli polari non si può finora dire con precisione. Talvolta ad ogni estremità del fuso è visibile un granulo paragonabile ad un centrosoma o centriolo. Il plasma della cisti presenta uniformemente dei grossi granuli.

Tra l'animale libero e la cisti si riscontrano diversi stadi di passaggio. Il protozoo inizia il suo incistamento liberandosi di tutta la sostanza nutritiva, e questo processo si può forse spiegare in modo, che l'animale malgrado la presenza di nutrimento abbondante attraversa un periodo di digiuno. Il corpo assume una forma regolarmente tondeggianti. Quindi viene riassorbito il collare e in seguito avviene pure una riduzione del bastoncello assile. Il calice intorno al nucleo si dissolve e quest'ultimo perde in questo modo i rapporti col ciuffo dei flagelli. Nello stesso tempo apparisce nel plasma addossato strettamente al nucleo l'abbozzo del fuso in forma di un piccolo bastoncello spesso. Questo abbozzo del fuso è completamente indipendente dall'esiguo resto del bastoncello assile dell'animale. Durante questo

processo nei grandi nuclei distintamente limitati rispetto al circostante plasma da una membrana nucleare i cromosomi tondeggianti divengono nettamente visibili nello spazio nucleare completamente trasparente (s'intende che ciò si riferisce a preparati coloriti). Ho rilevato i cromosomi in numero di 5, 6, 7, 8 e ritengo quest'ultimo numero, che inoltre si riscontra spesso in altri flagellati, come il normale. Il nucleo, con l'abbozzo del fuso in via di accrescimento, che gli giace accanto, si approfonda nel corpo dell'animale, il quale allora segrega la membrana della cisti. Dopo che la membrana nucleare si è sciolta il nucleo si divide in due secondo una primitiva mitosi, e i due nuclei ugualmente grossi risultanti della divisione si dispongono ai poli del fuso persistente.

Se a questa divisione del nucleo della cisti segua un processo di autogamia, io per ora purtroppo non posso precisare nè in modo positivo nè in modo negativo.

Rimane però come un fatto certo, che il numero preponderante delle cisti nell'intestino posteriore della blatta e nelle feci è formato da cisti contenenti due nuclei. Per la durata di mesi interi nelle feci disseccate rimangono delle cisti in questo stadio, sempre con il fuso persistente, che dà l'impressione di una formazione stabile e rigida. Frattanto altre cisti hanno subito una moltiplicazione dei nuclei, la quale certamente dovrebbe mettersi in relazione con una divisione del contenuto delle cisti per produrre diversi individui, ciò che nel mio caso non ho ancora potuto determinare. La moltiplicazione dei nuclei si compie innanzi tutto in modo che ogni nucleo subisce una divisione in due parti uguali, con graduale riduzione del fuso primitivo. Le due nuove paia di nuclei rassomigliano per la grandezza e l'aspetto ai due originari nuclei della cisti, e i nuclei di ogni paio rimangono riuniti per mezzo di un fuso della stessa qualità del primo. In seguito, mediante divisione, vengono prodotti diversi piccoli nuclei (soltanto da un paio solo?) e si riscontrano due specie di nuclei. Così per esempio una cisti presa da feci vecchie mostra oltre a due grandi nuclei vescicolosi, 14 piccolissimi nuclei i quali appaiono riuniti paio a paio mediante 7 sottilissimi fusi bastoncelformi. Io non posso finora dire nulla di sicuro sul prodotto della cisti, la quale deve essere interpretata come cisti duratura e riproduttiva.

Secondo le mie ricerche non esiste una eterogamia dei flagellati nello stato libero vegetativo.

Lophomonas striata Bütschli.

Questo flagellato, descritto fedelmente nel suo aspetto esterno da Bütschli (1), mostra pure, come il precedente, una considerevole variabilità nelle sue dimensioni; in media la sua lunghezza può essere indicata di

(1) Bütschli, l. c. pag. 261 e seg.

0,048 mm. La caratteristica striatura del corpo a fascie oblique, talvolta quasi disposte a spirale, è nella sua maggior parte una formazione dello strato superficiale del plasma. L'apparato nucleare-locomotorio forma come in *L. blattarum* una unità, e presenta in questo caso in modo più spiccato una formazione assile del corpo. Sulla linea mediana entro il corpo, dall'estremità anteriore troncata, si estende all'indietro sino circa al primo terzo del corpo una formazione a cono allungato, costituita da sottilissime membrane, che si va gradatamente affilando all'indietro. Questa formazione corrispondente al calice del *L. blattarum* contiene oltre una specie di plasma alquanto modificato un nucleo allungato ovale, collocato in vicinanza all'estremità anteriore del corpo. La formazione membranacea a cono allungato si continua posteriormente in un sottilissimo bastoncino assile, che si può mettere specialmente in evidenza con l'ematossilina ferrica⁽¹⁾. Questo bastoncino termina in corrispondenza al secondo terzo del corpo e contrariamente a quanto avviene nella specie precedente non sporge mai fuori del corpo. Manca completamente a questa specie quel collare, il quale nel *L. blattarum* abbraccia la regione contenente il nucleo, ciò che tenuto conto della grandissima somiglianza fra i due flagellati, in riguardo alla struttura dell'apparato nucleare-locomotorio, certamente apparisce come un carattere importante. Il ciuffo dei flagelli, come nel *L. blattarum*, sta in relazione con una doppia serie di corpuscoli basali, cioè con un corpicciuolo sottilissimo distale e un corpuscolo prossimale piuttosto allungato disposto in vicinanza del nucleo. Si deve ritenere, che come nell'altra specie anche qui ogni flagello corrisponda ad un paio di corpuscoli basali eterogenei, che si trovano uno sopra l'altro, benchè qui questi rapporti siano molto meno analizzabili in confronto al *L. blattarum*. Per la loro posizione avvicinata i corpuscoli basali della serie inferiore destano, nella posizione ordinaria dell'animale, l'aspetto di una stria fortemente rifrangente. I corpuscoli basali sono disposti adiacentemente alla parte anteriore della membrana a forma di cono, che circonda il nucleo, e perifericamente ad essa. Una qualsiasi relazione fra il nucleo e i corpuscoli basali nello stadio vegetativo di riposo dei flagellati non può essere determinata.

Il nucleo relativamente piccolo, di forma ovale allungata, con il suo lungo diametro situato lungo l'asse principale dell'animale, mostra una distinta membrana nucleare e secondo le fasi presenta la cromatina in granuli più o meno grandi. Spesso nel nucleo, adiacente immediatamente alla sua

(1) Sarà forse opportuno di ricordare a questo riguardo che la vera natura del bastoncino assile è stata riconosciuta per la prima volta nel 1888 dal Grassi nella *Joenia* e *Trichomonas* in contrapposto a Bütschli e Blochmann, che hanno descritto nel *Trichomonas* la stessa formazione come una carena alla superficie del corpo. (B. Grassi, *Morfologia e sistematica di alcuni protozoi parassiti*. Atti d. R. Accad. dei Lincei, 1888, Ser. IV, Rendiconti, vol. IV).

base, si vede un particolare granulo di cromatina molto spiccato e fortemente tingibile coll'ematossilina. Questo granulo può essere interpretato come una sorta di corpo interno (« Innenkörper ») o cariosoma.

In contrapposto alla notevole metabolia del corpo del *L. blattarum*, la *L. striata* è una formazione rigida, che sebbene si trovi in continuo movimento in diverse direzioni mediante l'incessante attività dei flagelli, non si mostra capace di curvare il corpo. Grandi particelle di nutrizione come spore, saccaromiceti ecc. non vengono mai trovate nell'interno dei flagellati, ma anche piccole particelle nutritive sembrano mancare totalmente. Talvolta nel plasma perifericamente al bastoncello assile, oppure nel passaggio tra quest'ultimo e le membrane che circondano il nucleo, vengono trovate formazioni granulose, però neanche in questo caso si dovrebbe trattare di nutrimento direttamente assunto. Sembra che in questa specie il nutrimento sia rappresentato soltanto da liquidi che vengono assorbiti mediante tutta la superficie del corpo.

Si riscontrano nello stadio libero del flagellato diversi stadi di divisione. Il nucleo viene liberato dalle membrane circostanti e migra nella direzione dell'asse longitudinale verso la parte media dell'animale. Il vecchio bastoncello assile viene disciolto, ma il ciuffo di flagelli colla doppia serie di corpuscoli basali resta conservato immutato durante tutto il processo di divisione e seguita a vibrare indipendentemente dai processi di divisione, che si effettuano nel nucleo, un fenomeno questo, che sembra in certo modo appoggiare la interpretazione della autonomia dei corpuscoli basali. In ogni modo, tanto per il ciuffo di flagelli quanto per i corpuscoli basali nulla viene usato per i due individui figli; questi organelli sono in essi completamente neoformati. In diretta vicinanza del nucleo, che migrato nella profondità del corpo si sta preparando alla divisione si costituisce nella direzione dell'asse lungo del corpo (1) come abbozzo del fuso, una formazione a bastoncello per lo più debolmente curva nella sua parte media; ai suoi poli si trova un piccolissimo corpicciuolo in forma di centriolo. Mi riservo di parlare sui minuti processi della divisione nucleare nel lavoro esteso. Dopochè i due piccoli nuclei risultanti dalla divisione appaiono ai poli del sottilissimo fuso in rapporto ad ogni nucleo, coll'anteriore anteriormente, col posteriore

(1) A questo proposito deve essere rilevato che il comportamento del bastoncello assile, durante la divisione del *Trichomastix lacertae* descritto dal Prowazek certamente non dovrebbe corrispondere a ciò che veramente avviene. Secondo il Prowazek il bastoncello assile, che si trova in direzione dell'asse longitudinale del corpo, mediante un accorciamento e un'espansione in senso trasversale assume una posizione di 90° in riguardo alla precedente e provoca una dilatazione e divisione della cellula. Il vecchio bastoncello assile invece deve andar perduto, come nella *Joenia* (Grassi e Foà) e nel *Lophomonas*, e il bastoncello perpendicolare ad esso deve essere un fuso nuovamente formato. S. Prowazek, *Untersuchungen über einige parasitische Flagellaten*. Arb. aus d. kais. Gesundheitsamte, Bd. XXI, 1904.

posteriormente diventano visibili gruppi di granuli che si comportano come la cromatina e sono gli abbozzi dei corpuscoli basali dei due futuri individui. Se questi abbozzi dei corpuscoli basali provengano dai rispettivi nuclei divisi mediante un processo da paragonarsi ad una nuova divisione, non si può finora determinare con sicurezza, ma io lo ritengo verosimile. I due nuclei, che vanno accrescendo, ciascuno accompagnato dall'abbozzo dei corpuscoli basali, si allontanano man mano l'uno dall'altro nella direzione dei poli del flagellato. Dal residuo del fuso, che ha partecipato alla divisione nucleare, e precisamente dalla sua metà anteriore e dalla sua metà posteriore, hanno origine rispettivamente i due bastoncelli assili in relazione coi due nuclei nuovi, ciò che corrisponde al comportamento determinato per la prima volta da Grassi e Foà nella *Joenia* ⁽¹⁾. Quando già uno dei nuclei arriva in vicinanza dell'estremità anteriore, quest'ultima conserva ancora in modo invariato il vecchio ciuffo di flagelli coi suoi corpuscoli basali e anzi queste vecchie parti persistono quando già le nuove serie dei corpuscoli basali delle due parti hanno raggiunto la superficie del corpo, benchè non ancora proprio all'estremità dei poli, e quando in relazione con questo fatto si sono formati i nuovi ciuffi di flagelli. L'animale presenta quindi in questo stadio l'aspetto esterno ordinario di un individuo, che non è in divisione, colla sola differenza però, che in vicinanza al vecchio ciuffo di flagelli vibra il neoformato apparato flagellare di una metà del corpo, mentre all'estremità posteriore, ancora normalmente affilata, si riscontra il nuovo ciuffo della seconda metà. Finalmente va perduto il vecchio ciuffo di flagelli col suo apparato basale, i due poli del flagellato diventano uguali presentandosi come normalmente si presenta il polo anteriore e si mostrano provvisti di nucleo, ciuffo di flagelli e corpuscoli basali. L'animale si allunga, prende la forma quasi di manubrio, diventando sempre più lungo, finchè le due parti rimangono riunite soltanto da un sottile filo e dopo ciò segue la completa divisione.

Anche in questa specie vengono formate cisti durature, in generale della stessa grandezza come nella specie precedente, oppure più piccole. Quando i *L. striata* stanno preparandosi alla formazione delle cisti essi si presentano in forma sempre più breve e accorciata sino ad avvicinarsi alla forma tondeggiante col diametro lungo di circa 0,020 mm. o ancora meno, e in questo stadio il flagellato nuota per mezzo del ciuffo di flagelli ancora conservato. Tali forme tondeggianti erano già note a Bütschli. In seguito gli animali perdono i loro flagelli e diventano immobili; sotto la striatura del plasma, la quale in questo stadio apparisce in particolar modo regolare ed eviden-

(1) B. Grassi e A. Foà, l. c. — Hartmann e Prowazek danno la stessa interpretazione del bastoncino assile senza ricordare però che la dimostrazione esatta della natura di esso è stata per la prima volta data da Grassi e Foà. Vedi: M. Hartmann und S. v. Prowazek: Blepharoplast, Caryosom und Centrosom. Archiv f. Protistenkunde, Bd. 10, 1907. pag. 327.

temente soltanto una produzione dello strato superficiale, si vide il limite netto del contenuto tondeggianti della cisti. Ben presto la striatura esterna va perduta e i suoi elementi appaiono come sottili bastoncelli rifrangenti sparsi in modo irregolare intorno alla cisti ormai formata. Anche in queste cisti il nucleo si divide in due parti, che rimangono riunite per mezzo di un fuso a forma di bastoncello per altro molto sottile. Poco dopo apparisce nel plasma della cisti una struttura filamentosa ravvolta, la quale non è soltanto superficiale, ma si estende a tutto il contenuto della cisti e ricorda in certo modo un fascio aggomitolato di spermatozoi in un follicolo testicolare. Sopra gli ulteriori processi delle cisti binucleate di *L. striata* io non posso finora nulla comunicare di particolare.

Dalle mie ricerche sinora non risulta se *L. striata* abbia qualche rapporto col ciclo vitale della specie tanto vicina *L. blattarum*, ciò che già Bütchli ha espresso come supposizione (¹), pensiero che anche oggi può tornare in campo.

Amoeba blattae Bütchli.

Aggiungo alcune osservazioni sopra questo rizopodo parassita tanto interessante sotto molti punti di vista; non sono però riuscito a stabilire il ciclo completo della sua vita malgrado l'attenzione che io ho rivolto a questo soggetto, ciò che del resto 3 anni addietro è avvenuto anche a Schubotz (²).

Specialmente notevole è il nucleo ovale, grande fino a 0,025 mm., che nella sua struttura come nel suo destino merita uno studio più minuto. Il nucleo è provvisto di una membrana capsulare molto spessa, che quasi sempre ad un polo apparisce prolungata in forma di un piccolo becco; in certi casi eccezionali si riscontra quest'ultimo in forma sproporzionatamente lunga e larga, raggiungendo quasi il diametro lungo del nucleo. Non posso confermare per lo stadio di riposo del nucleo il fatto che esso cambi di forma, presentando dei movimenti propri (Schubotz) (³); però si verifica questo fatto subito dopo la divisione del nucleo. L'aspetto del nucleo a fresco è molto diverso da quello che si riscontra nei preparati colorati in toto. In vita colpisce nel nucleo l'esistenza di numerosissimi granuli, molto rifrangenti, giallastri, i quali di regola appaiono accumulati in grande quantità ad un polo del nucleo e più di rado in corrispondenza anche dell'altro polo, in tal caso sparsi in numero esiguo alla parte periferica di esso. Oltre ciò, allo stato vivo si riscontra nel nucleo alquanto eccentricamente, perchè sporgente proprio nella parte libera dei suddetti granuli, uno spazio omogeneo chiaro. Più di questo, allo stato libero, non si può vedere; ma invece si scorge coll'aggiunta di sostanze coloranti ecc., ciò che ci conduce a parlare delle figure ottenute

(¹) Bütchli, loc. cit. pag. 261, 263.

(²) Schubotz, *Beiträge zur Kenntnis der Amoeba blattae* (Bütchli) und *Amoeba proteus* (Pall.). Estratto dall'Archiv f. Protistenkunde Bd. IV, 1905.

(³) Schubotz, loc. cit. pag. 17.

coi metodi ordinari di colorazione. In quest'ultimo caso i granuli giallastri, tanto caratteristici per il nucleo vivente, non si scorgono oppure si riscontra soltanto la traccia di essi, i quali vengono quasi completamente disciolti per mezzo del trattamento che subisce il preparato fino a che esso viene chiuso col balsamo di Canada. In queste condizioni l'aspetto del nucleo è ben diverso. Esso lascia scorgere uno spazio centrale rotondo od ovale, che si tinge sempre più debolmente della parte periferica del nucleo; in questo spazio nucleare centrale si riscontra una struttura reticolare finissima, molto difficilmente analizzabile, la parte periferica nucleare apparisce talvolta indistintamente granulosa, talvolta omogenea. La parte costituente il nucleo che più colpisce dopo il trattamento coi colori nucleari, è rappresentata dai nucleoli cromatici, che sono disposti separatamente al limite della zona periferica e centrale, e in sezione ottica nel loro insieme si presentano in forma di un cerchio. In certe determinate fasi del nucleo i nucleoli sono tutti della stessa grandezza, in altre alcuni dei nucleoli appariscono in forma molto più grande dell'ordinario. Il diametro della zona centrale chiara cambia entro certi limiti. Le mie ricerche sulla struttura del nucleo dell'*Amoeba blattae* confermano i risultati ottenuti dalle accurate ricerche di Schubotz. Soltanto io ho l'impressione, che questo autore non abbia rilevato tutta l'importanza dei granuli giallastri tanto caratteristici per lo stato vivo del nucleo. Secondo la mia opinione essi sono sostanze di riserva del nucleo, e questa qualità, come anche il possesso di una membrana nucleare eccezionalmente spessa, quasi capsulare, dovrebbe mettersi in relazione con una proprietà particolare del nucleo di questo parassita, che conferisce al nucleo stesso il carattere di una cisti nucleare (nucleocisti).

Nell'*Amoeba blattae* si constata questo notevole fenomeno, che fuori del corpo dell'*Ameba* si trovano liberi nel contenuto intestinale dell'ospite nuclei normalmente formati, che per l'insieme del loro aspetto si debbono giudicare capaci di vita indipendente. Per la prima volta, sin dall'anno 1882, il Grassi ha fatto menzione di questo fenomeno ⁽¹⁾, mentre il Bütschli, che nel 1878 ha sottoposto l'*Amoeba blattae* ad una minuta descrizione, non comunica nulla in proposito ⁽²⁾. Anche il Schubotz non rileva questa particolarità rimarcabile e sembra non conoscere l'osservazione di Grassi ⁽³⁾. Secondo me non vi è alcun dubbio, che questo fatto nell'*A. blattae* abbia un significato di un fenomeno fisiologico. Certamente anche questa comparsa di nuclei liberi non è da mettersi in relazione coi cosiddetti processi di ricostruzione del nucleo, come secondo Schaudinn avviene nell'*Entamoeba coli* prima dell'autogamia, dove in particolari casi i due nuclei figli dell'ameba che si sta in-

(1) B. Grassi, *Intorno ad alcuni protisti endoparassitici*, ecc. Estratto dagli Atti d. Società. Ital. di sc. nat., vol. XXIV. Milano, 1882, pag. 54.

(2) Bütschli, loc. cit., pp. 273-277.

(3) Schubotz, loc. cit.

cistando, dopo la trasmissione dei cromidi al plasma, subiscono una espulsione in toto (1). La particolarità di questo fenomeno nell'*A. blattae* deve riguardarsi come uno special modo di riproduzione, come già Grassi ha accennato (2). Però le mie ricerche a questo riguardo non sono finora terminate.

In quali circostanze avviene questa liberazione dei nuclei? Sicuramente mediante la espulsione dalle amebe provviste di nuclei. Credo però certamente di poter escludere, che questa espulsione avvenga per parte degli individui mononucleati. Mentre Grassi (1882) in relazione colla presenza di nuclei liberi, accenna all'esistenza di individui mancanti di nuclei del resto normali e agilissimi (3), io per parte mia non ho potuto registrare in un materiale ricchissimo di *Amebe* che 2-3 casi, nei quali il nucleo mancava completamente. Se i nuclei liberi, talvolta numerosissimi, dovessero la loro origine a esemplari di amebe provviste di un nucleo solo, allora l'apparire di forme prive di nucleo dovrebbe essere un fenomeno comunissimo e facilmente rilevabile. Per contro io dò importanza all'esistenza di grosse amebe con due tipici nuclei di grandezza massima ordinaria, un fenomeno d'altra parte che si riscontra solo di rado. Io suppongo che uno di questi due nuclei, del resto in apparenza tra di loro completamente uguali, sarà espulso. (Le amebe con molti nuclei, delle quali si parla in seguito, non possono essere considerate a questo riguardo, perchè contengono nuclei più piccoli, di aspetto quasi giovanile, come non si trovano allo stato libero fuori dell'ameba).

Per quanto riguarda la divisione del nucleo rispettivamente della cellula, questo fenomeno è difficilissimo a riscontrarsi nell'*A. blattae*, come del resto in talune altre amebe. Così Schubotz, malgrado l'attenzione rivolta in particolar modo su questo punto, non è stato mai in grado di trovare una divisione nucleare. Secondo i miei scarsi risultati, ottenuti soltanto in preparati a fresco, non posso dire altro che la divisione nucleare avviene senza scioglimento della membrana nucleare e apparisce esternamente, cioè senza riguardo alla parte cromatica del nucleo, come una divisione diretta, nella quale il nucleo assume la forma di manubrio, poi che il nucleo stesso subito dopo la sua divisione può mostrare, nonostante la sua spessa membrana, dei movimenti ameboidi e infine, che alla divisione completa del nucleo in pochi minuti segue lo strozzamento del corpo dell'ameba in due parti uguali. Così si verifica una analogia colla divisione parimente amitotica dell'*Entamoeba coli* (4).

È nota la presenza delle amebe multinucleati, che hanno in certo senso un carattere giovanile, come già lo Schubotz ha ritenuto. In particolare

(1) F. Schaudinn, *Untersuchungen über die Fortpflanzung einiger Rhizopoden*. Arb. aus d. Kais. Gesundheitsamte, Bd. XIX, 1903, pag. 567.

(2) Grassi, loc. cit., pag. 54.

(3) Ibid.

(4) Schaudinn, loc. cit., pag. 565.

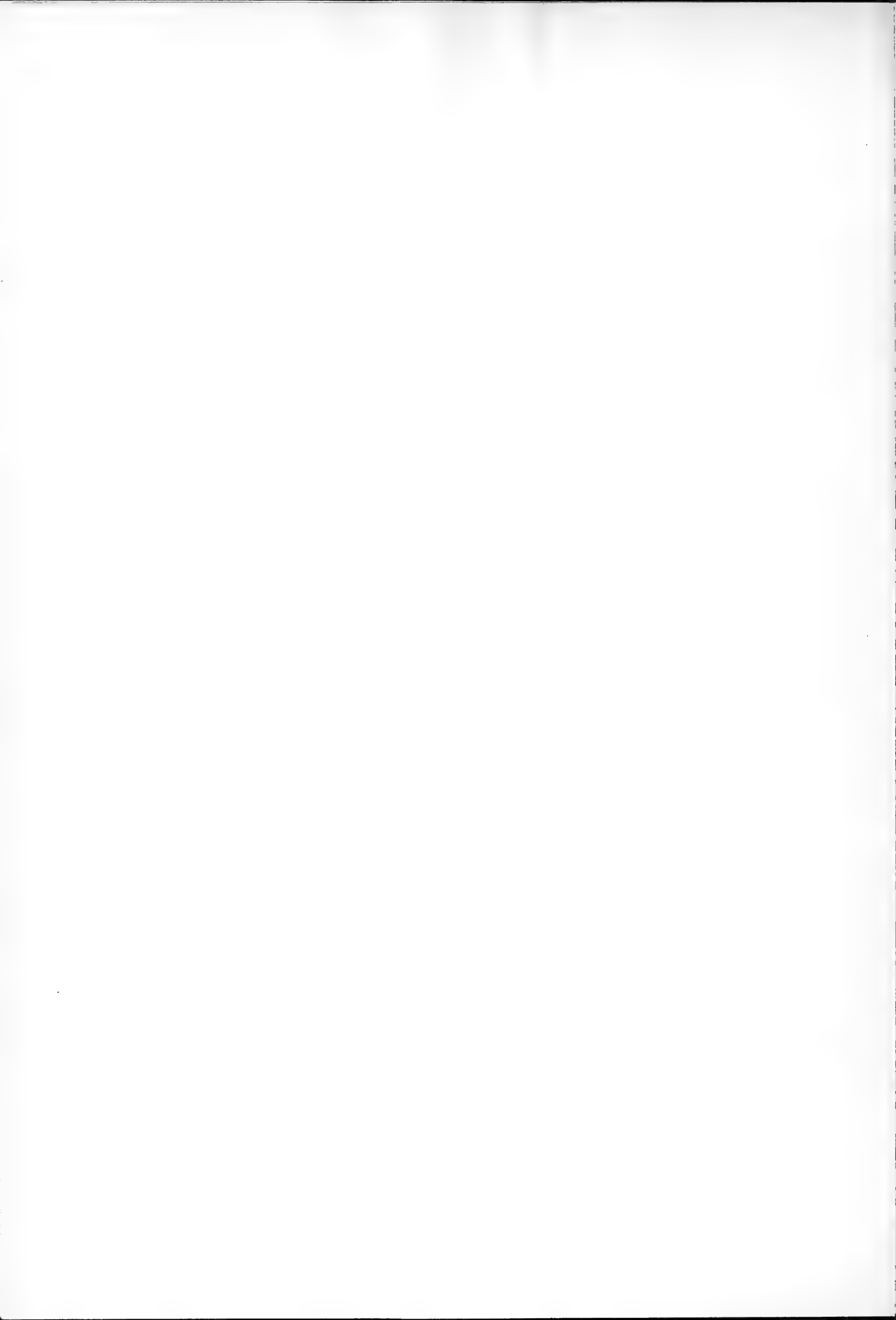
spesso si riscontrano piccole amebe, con plasma finamente granuloso, senza grandi particelle nutritive, provviste di otto piccoli nuclei tutti delle stesse dimensioni. Queste amebe si riscontrano in maggior parte in movimento attivissimo, così che i nuclei spostandosi di continuo difficilmente possono essere distinti tutti insieme. L'apparente cambiamento di forma del nucleo in questo stadio (Schubotz) è da me ritenuta come una illusione. Con una certa sicurezza posso dire che queste amebe provviste di otto nuclei sono soggette ad incistarsi. In favore di ciò parla per primo il fatto della coincidenza della grandezza delle suddette amebe colle cisti (queste ultime hanno il diametro trasversale di 0,033-0,049 mm.), quindi l'uguale qualità del plasma e del nucleo e da ultimo — una circostanza importante — che sono riuscito a vedere vere cisti di *A. blattae*, le quali non contengono più di otto nuclei (sebbene in divisione). Di regola, come è noto, si trovano cisti con più nuclei, fin con più di trenta. È opportuno qui ricordare, che le cisti di *Entamoeba coli*, che d'altra parte si formano in un altro e complicato modo, presentano parimenti otto nuclei, i quali però rimangono in questo numero ⁽¹⁾. Debbo inoltre notare in coincidenza col Schubotz ⁽²⁾, che talvolta in modo eccezionale vi sono amebe contenenti più di otto nuclei e ancora non incistati.

La moltiplicazione nucleare nelle cisti con otto nuclei avviene costantemente, almeno nel primo atto di divisione, secondo un processo di una vera e propria mitosi. Anche a questo riguardo si può forse ricordare l'*Entamoeba coli*, nella quale Schaudinn descrive nello stato libero una amitosi, mentre nel complicato processo della formazione delle cisti una mitosi.

Sull'esito finale delle cisti non voglio ancora esporre alcun dato definitivo. In coincidenza cogli altri autori (Grassi, Schubotz), io ritengo come molto verosimile che le piccolissime amebe, che talvolta si riscontrano in grandissima quantità nell'intestino posteriore della *Periplaneta*, abbiano origine dalle cisti digerite. Anche sull'eventuale presenza di processi sessuali nel ciclo vitale dell'*A. blattae*, io per ora non posso nulla comunicare di positivo.

(1) Schaudinn, loc. cit., pag. 569.

(2) Schubotz, loc. cit., pag. 20.



Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

- Serie 1^a — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.
- Serie 2^a — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1^a TRANSUNTI.
2^a MEMORIE della Classe di scienze fisiche,
matematiche e naturali.
3^a MEMORIE della Classe di scienze morali,
storiche e filologiche.
- Vol. IV. V. VI. VII. VIII.
- Serie 3^a — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. I-XIII.
- Serie 4^a — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Vol. I-VII.
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. I-X.
- Serie 5^a — RENDICONTI della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Vol. I-XVII. (1892-1908). 2° Sem. Fasc. 3°.
RENDICONTI della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. I-XVI. (1892-1907). Fasc. 12°.
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Vol. I-VI. Fasc. 1°-16°.
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. I-XII. Fasc. 7°.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI
DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.^o — Roma, Torino e Firenze.

ULRICO HOEPLI. — Milano, Pisa e Napoli.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 2 agosto 1908.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

| | |
|--|---------|
| <i>Grassi e Grandori.</i> Ulteriori ricerche sulla fillossera gallicola della vite (dalla fine di maggio alla metà di luglio 1908). | Pag. 99 |
| <i>Sinigallia.</i> Sulle equazioni differenziali lineari (pres. dal Corrisp. <i>Pascal</i>) | 106 |
| <i>Alessandri.</i> La radiazione attinica del sole al Monte Rosa. Osservazioni eseguite alla Capanna Regina Margherita coll'attinometro fotoelettrico di Elster e Geitel (pres. dal Socio <i>Volterra</i>). | 113 |
| <i>Bargellini e Marantonio.</i> Sul 2'-4'-diossi-idrocalcone (pres. dal Socio <i>Cannizzaro</i>) | 119 |
| <i>Padoa e Fabris.</i> Sugli equilibri d'idrogenazione (pres. dal Socio <i>Ciamician</i>). | 125 |
| <i>Pigorini.</i> Sul comportamento del fenilglicosazone nell'organismo (pres. dal Socio <i>Luciani</i>) » | 132 |
| <i>Lombroso.</i> Sulla lipasi del secreto intestinale (pres. <i>Id.</i>) | 136 |
| <i>Janicki.</i> Contribuzione alla conoscenza di alcuni protozoi parassiti della <i>Periplaneta orientalis</i> . (<i>Lophomonas blattarum</i> Stein, <i>L. striata</i> Bütschli, <i>Amoeba blattae</i> Bütschli) (pres. dal Socio <i>Grassi</i>) | 140 |

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCVII.
1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XVII.º — Fascicolo 4.º

2.º SEMESTRE

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 16 agosto 1908.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1908

ESTRATTO DA REGOLAMENTO INTERNO
PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quita* delle pubblicazioni della R. Accademia di Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonché il Bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci e Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia, se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni: - a) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto; - b) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria; - c) Con un ringraziamento all'autore; - d) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 16 agosto 1908.

~~~~~

**Chimica-fisica.** — *Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina.* Nota del Corrisp. FILIPPO BOTTAZZI e di NOÈ SCALINCI<sup>(1)</sup>.

I. — ALCUNE OSSERVAZIONI PRELIMINARI SUI LIQUIDI OCULARI.

Sebbene le nostre ricerche siano essenzialmente volte allo studio della lente cristallina, tuttavia non potendo trascurare il fatto che essa normalmente si trova, per così dire, immersa da una parte nell'umor acqueo e dall'altra nel vitreo abbiamo creduto di aggiungere alle ricerche da noi<sup>(2)</sup> già fatte su questi liquidi, queste altre non meno intimamente connesse col l'argomento principale del nostro studio.

*Vitrei dializzati.* — Una ventina di corpi vitrei di cane furono messi a dializzare in dializzatore di « viscoso » Leune, contro acqua distillata satura di cloroformio, fra il 20 e il 24 febbraio 1908.

(1) Dal Laboratorio di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

(2) Fil. Bottazzi e E. Sturchio, *Sull'origine della pressione oculare.* Arch. di Oftalm., XIII, 1906. Arch. ital. de Biol., 45, pag. 198, 1906.

N. Scalinci, *Untersuch. über die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Humor aqueus.* Arch. f. Augenheilk., 57, pag. 214, 1907.

Sono esaminati il 18-20 giugno 1908.

Durante la lunga dialisi, i vitrei si rigonfiarono ma non presentarono altre modificazioni degne di nota. Il volume del contenuto del dializzatore è un poco aumentato.

Esame di questo contenuto.

Esso è divisibile in una parte fluida, e in una parte "gelatinosa".

*Parte liquida.* — Non coagula minimamente al calore.

Ha reazione neutra alle carte di tornasole e alla fenoltaleina.

L'alcool non vi produce precipitazione.

Reazioni di Heller e del biureto, negative.

Conduttività elettrica  $< 1 \times 10^{-6}$ .

Questo liquido è privo di colloidi proteici.

*Parte gelatinosa.* — Questa apparisce costituita dai singoli corpi vitrei originali, che non si sono nè disfatti nè deformati, e sono rimasti nettamente distinti fra loro.

La soluzione 10 % Na OH non modifica minimamente il corpo vitreo.

L'aggiunta di soluz.  $\frac{n}{1}$  HCl fino a neutralizzazione, e poi a forte acidificazione, non provoca alcuna mutazione. Bollito il vitreo in questa soluzione acida, esso si liquefa, senza che vi apparisca alcun coagulo.

Due vitrei, evidentemente rigonfiati, messi in una provetta, sono portati alla temperatura di 100° C: si osserva che, durante il progressivo riscaldamento, man mano essi si coartano, assumendo una forma prima ovalare, poi globosa, mentre se ne sprema il contenuto liquido. Da ultimo, i due vitrei sono ridotti a due piccoli grumi opachi; sembrano due grumi di fibrina. Esaminati questi al microscopio, rivelano una costituzione fibrosa reticolare.

La soluzione  $\frac{n}{1}$  Na Cl non modifica, in breve tempo, l'aspetto del vitreo dializzato, che galleggia su esso.

Immerso un vitreo dializzato in alcool 97 %, esso va al fondo; man mano diminuisce di volume, si raggrinza, si deforma; sembra una vescica semivuota, con la parete pieghettata.

Le stesse modificazioni presenta un altro vitreo immerso in soluzione  $\frac{n}{1}$  HCl, ma dopo maggior tempo.

*Vitrei non dializzati.* — I vitrei non dializzati presentano, le seguenti reazioni.

Scaldando un vitreo alla fiamma, in un comune tubo d'assaggio, mentre prima era affatto trasparente, vi comincia ad apparire una opalescenza e poi una opacità a chiazze alla superficie. Nel tempo stesso, il vitreo, di cui ora

può scorgersi il contorno nel suo proprio liquido in cui è immerso, si viene retraendo, coartando, e a misura che si coarta diventa più opaco, mentre la sua struttura spugnosa vi apparisce più distinta. Finalmente il vitreo si riduce a un grumo di materia grigiastra nuotante nel liquido limpidissimo da esso spremuto.

Come si sa il vitreo sembra essere costituito di una trama fibrillare disposta a maglie, una specie di spugna, contenente una certa quantità di liquido, che sembra essere una soluzione acquosa di più cristalloidi.

Le fibrille del reticolo del vitreo, probabilmente più fitto alla periferia che al centro, sono dunque costituite di sostanza proteica, coagulabile al calore; non possono quindi essere di natura collagena (<sup>1</sup>) (connettivale) o elastica; e il liquido del vitreo sembra essere privo di proteine coagulabili al calore, senz'altro trattamento.

Se però si aggiunge al liquido già riscaldato una goccia di soluzione 0,1 n di acido acetico, il liquido s'intorbida, e più tardi vi apparisce un precipitato granuloso, che non si ridiscioglie in un eccesso dello stesso acido; il che dimostra che, se proteine esistono nell'umor vitreo, indipendentemente da quelle organizzate che costituiscono il reticolo fibrillare e che coagulano al calore senza altro trattamento, esse non sono proteine della lente. Probabilmente, l'albumina trovata da Mörner è sieroproteina; ma questa forse vi passa dopo la morte dell'animale, non preesiste nell'umor vitreo; essa non coagula, non fiocchifica al calore di ebullizione, a causa della reazione alcalina del liquido stesso; neutralizzando il liquido caldo con acido acetico questa proteina coagulerebbe. Ma questo risultato è reso poco chiaro dal fatto che l'aggiunta dell'acido acetico, per poco che sia superiore alla quantità sufficiente a neutralizzare il liquido, precipita l'ialomucoide di Mörner, che è quello a cui è dovuta propriamente la fiocchificazione che si osserva in tali condizioni.

La reazione di Heller dà risultato positivo nell'umor vitreo estratto da occhi di animali uccisi 24 ore prima.

*Umor acqueo.* — L'umor acqueo bollito non dà precipitato di sorta; ma se si aggiunge al liquido caldo un poco di acido acetico diluito, tosto il liquido s'intorbida, poi fiocchifica, e da ultimo un piccolo ma nettissimo precipitato fioccoso si raccoglie al fondo del tubetto. Un piccolo eccesso di acido acetico non ridiscioglie il precipitato. Ciò dimostra che *la sostanza*

(<sup>1</sup>) Hammarsten dice (*Lehrb. d. physiol. Chemie*, 1907, pag. 492): « Der Glaskörper wird oft als eine Art Gallertgewebe betrachtet. Die Häute (?) desselben bestehen nach C. Mörner aus leimgebender Substanz ». Molti Autori hanno accettato questo modo di vedere di Mörner, contro il quale stanno anche i risultati delle ricerche circa la natura e la genesi e le connessioni dei filamenti formanti il reticolo del vitreo.

che coagula al calore non deriva dalla lente cristallina (<sup>1</sup>) Essa è forse d'origine sanguigna.

L'esistenza di proteine nell'umor acqueo è dimostrata dalla reazione di Heller, e dal fatto che anche l'alcool vi produce un tenue precipitato.

Dell'esistenza d'un mucoide nell'umor acqueo non è fatta parola dagli Autori.

*Reazione chimica dei liquidi oculari.* — Gli Autori sono concordi nell'ammettere che l'umor acqueo e l'umor vitreo danno reazione alcalina (<sup>2</sup>).

Solo recentemente C. Foà (<sup>3</sup>), servendosi del metodo elettrometrico (pile di concentrazione) per determinare la concentrazione degl'idrogenioni, trovò:

|                              |                                |
|------------------------------|--------------------------------|
| per l'umor acqueo di cavallo | $C_H = 0,893 \times 10^{-7}$   |
| per l'umor vitreo            | " $C_H = 1,005 \times 10^{-7}$ |
| per l'umor acqueo di cane    | $C_H = 7,92 \times 10^{-7}$    |

vale a dire che « l'umor acqueo e l'umor vitreo di cavallo e di cane sono liquidi sensibilmente neutri ».

Invece di fare determinazioni elettrometriche, noi abbiamo accuratamente indagato il modo di comportarsi dei due liquidi oculari alla fenolftaleina (soluzione alcoolica). Ecco quel che abbiamo constatato.

I liquidi, estratti da animali viventi (cani, conigli) e saggianti subito, non arrossano immediatamente la fenolftaleina, ma l'arrossano in un tempo variabile da 20' a 30'. L'arrossamento incomincia ad essere manifesto negli strati superiori del liquido, a contatto dell'aria; rimescolando, sparisce, e poi ritorna; man mano invade gli strati profondi, finchè tutto il liquido apparisce intensamente rosso. Basta farvi gorgogliare per pochi secondi anidride carbonica, per vedere il liquido scolorarsi.

I liquidi estratti da animali morti da circa 24 ore (buoi e altri animali da mattatoio), arrossano la fenolftaleina dopo un tempo notevolmente maggiore, che varia dalle 6 alle 12 e più ore; e l'arrossamento si comporta come nel caso detto dianzi. Ma se per il liquido si fa gorgogliare idrogeno per qualche tempo, o se si bollicisce il liquido (acqueo o vitreo) per pochi secondi, esso diventa capace di arrossare subito la fenolftaleina. E l'arros-

(<sup>1</sup>) Leber, dopo aver detto che il contenuto dell'umor acqueo in albumina aumenta dopo la morte aggiunge: « Diese erhebliche (von 0,05 bis 0,58 %) Zunahme des Eiweißgehaltes kann, da keine andere ausreichende Quelle dafür vorhanden ist, nur aus der Linse stammen ». (Graefe-Saemisch, Handbuch der gesamten Augenheilk. I Teil. II Bd. Kap. XI, pag. 439, II<sup>e</sup> Aufl., Leipzig. 1903).

(<sup>2</sup>) O. Hammarsten. Lehrb. d. physiol. Chem.; VI<sup>e</sup> Aufl.; pag. 265 e 403; 1907.

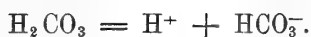
(<sup>3</sup>) Arch. di Fisiologia, III, pag. 405-406, 1906.



samento sparisce, se vi si fa gorgogliare  $\text{CO}_2$ , per tornare se si scaccia l'anidride carbonica mediante un gas inerte o la bollitura (la fenolftaleina aggiunta al liquido non si altera in modo degno di nota durante queste operazioni).

I liquidi oculari, dunque, si comportano, per quanto riguarda la loro « reazione chimica », come una soluzione di  $\text{NaHCO}_3$  contenente quantità più o meno grande di acido carbonico.

Questo acido si trova in quantità maggiore nei liquidi estratti da animali morti da parecchie ore: evidentemente l'acido carbonico, formantesi nei tessuti, per il sangue e la linfa si diffonde verso i liquidi oculari, dove raggiunge una tensione tale da conferire reazione acida ai medesimi, dissociandosi esso elettroliticamente:



La concentrazione degli idrogenioni, secondo recentissime determinazioni elettrometriche fatte da C. Foà <sup>(1)</sup> nei liquidi di animale morto da sette ore, fu trovata:

$$\begin{aligned} \text{nell'acqueo } C_{\text{H}} &= 1,85 \times 10^{-7} \\ \text{nel vitreo } C_{\text{H}} &= 3,11 \times 10^{-7}. \end{aligned}$$

Se invece si estirpa l'occhio dell'animale, mentre questo è ancora in vita e respira, per raccogliere il vitreo, o si aspira l'acqueo dall'occhio normale, si comprende che la  $C_{\text{H}}$  in questi liquidi debba esser trovata minore, tale da non conferire « reazione acida » ai medesimi; essa fu infatti trovata da C. Foà <sup>(1)</sup>:

$$C_{\text{H}} = 5,2 \times 10^{-9},$$

per l'acqueo.

Bisogna però convenire che il tempo necessario per raccogliere l'acqueo e per fare le determinazioni è già sufficiente a impoverire il liquido di  $\text{CO}_2$ ; così che se i valori di  $C_{\text{H}}$  dati dai liquidi di animali morti sono eccessivamente alti, perchè in quei liquidi si è diffuso l'acido carbonico dei tessuti asfittici circostanti, i valori di  $C_{\text{H}}$  dati dai liquidi tolti dagli animali viventi sono sempre un po' più bassi dei liquidi normali. Infatti nemmeno i liquidi tolti da animali viventi e saggiati subito arrossano la fenolftaleina. Essi debbono rimanere all'aria un certo tempo, prima di arrossarla; durante il qual tempo essi perdono un poco di acido carbonico, e quando la concen-

<sup>(1)</sup> Ringraziamo il dott. C. Foà di aver fatto, in seguito a nostra preghiera, queste nuove determinazioni, e di avercene comunicato per lettera i risultati.

trazione degli  $H^+$  è tale ( $C_H = 1 \times 10^{-9}$ ) da permettere che la fenolftaleina muti di colore, questa svela reazione alcalina.

In conclusione:

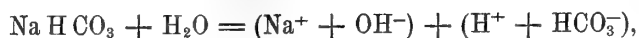
1. L'umor acqueo contiene normalmente una quantità piccolissima di proteina coagulabile dal calore, che però non ha i caratteri delle proteine lenticolari, e forse è d'origine sanguigna (o linfatica).

2. Il corpo vitreo è fatto a simiglianza d'una spugna, il cui reticolo è costituito di sostanza proteica coagulabile dal calore, e che si coarta durante la coagulazione, spremendo fuori il liquido contenuto negli alveoli. Questo liquido contiene piccola quantità d'un corpo precipitabile dall'acido acetico e che non si scioglie in un eccesso dell'acido (ialomucoidi di Mörner), e forse anche la stessa proteina, coagulabile dal calore, che si trova nell'acqueo.

3. Trascurando queste minime quantità di colloidi proteici, i liquidi oculari possono considerarsi come soluzioni acquose di cristalloidi, fra i quali prevale il cloruro sodico.

4. Per quanto riguarda la « reazione chimica », i liquidi oculari si comportano come una soluzione di  $NaHCO_3$  contenente acido carbonico in quantità tale da rendere quei liquidi neutri alla fenolftaleina, in condizioni fisiologiche.

Se diminuisce il contenuto (la tensione parziale) di acido carbonico, prevalendo la scissione idrolitica del  $NaHCO_3$  sulla dissociazione elettrolitica del  $H_2CO_3$ :



la concentrazione degli  $OH^-$  sarà maggiore della concentrazione degli  $H^+$ , e i liquidi daranno reazione alcalina.

Se, per contro, aumenta molto il contenuto in  $H_2CO_3$ , siccome il primo  $H$  di questo si dissocia facilmente in forma di  $H^+$ , la concentrazione degli  $H^+$  sarà maggiore di quella degli  $OH^-$ , e i liquidi, passando per lo stato di neutralità, finiranno per diventare acidi, e non arrosseranno la fenolftaleina. (Se essi presentano tuttavia « reazione alcalina » alle *carte rosse* di tornasole, ciò è dovuto al fatto che, l'acido carbonico essendo volatile, tenendo la *cartina* bagnata all'aria esso si libera dal liquido che la bagna, rimanendo sulla carta l'alcali che l'imbluisce. È come quando si fa gorgogliare l'idrogeno per il liquido cui è stata aggiunta una goccia di fenolftaleina. Se, invece delle *carte*, si usa la tintura di tornasole, i liquidi oculari saturi di acido carbonico appariranno acidi, o per lo meno non alcalini, anche al tornasole).

5. Questo modo di comportarsi dei liquidi oculari non è senza importanza per quanto riguarda la normale trasparenza del cristallino, perchè, come vedremo, l'acido carbonico è capace di precipitare le proteine lenticolari csitole allo stato di alcaliproteine, onde può prevedersi che anche un eccesso di acido carbonico nei liquidi oculari può produrre opacamento superficiale della lente cristallina.

*Matematica.* — *Condizioni necessarie e sufficienti perchè un insieme continuo  $\infty^r$  di trasformazioni costituisca un gruppo.*  
Nota di CARLO SEVERINI, presentata dal Corrisp. G. LAURICELLA.

In due Note recentemente pubblicate <sup>(1)</sup> ho cercato di generalizzare il primo teorema fondamentale di Lie, e sono riuscito nel mio intento, di assegnare le condizioni necessarie e sufficienti, affinchè un insieme continuo  $\infty^r$  di trasformazioni costituisca un gruppo, nel caso che ad esso appartenga la trasformazione identica. Mi propongo ora di far vedere come si risolva per un insieme qualsivoglia la medesima questione.

1. Si consideri l'insieme  $\infty^r$  di trasformazioni:

$$(1) \quad x'_i = f_i(x, a) \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

ove le  $f_i(x, a)$  indicano funzioni analitiche, monodrome delle variabili  $x_1, x_2, \dots, x_n$  e dei parametri  $a_1, a_2, \dots, a_r$ , alle quali funzioni intenderemo sempre riferirci in seguito.

Perchè le (1) costituiscano un gruppo dovranno anzitutto essere tali, che la trasformazione composta:

$$(2) \quad x''_i = f_i(f(x, a), b) \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

con due qualsivogliano di esse:

$$\begin{aligned} x'_i &= f_i(x, a) \\ x''_i &= f_i(x', b) \end{aligned} \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

contenga soltanto  $r$  parametri essenziali.

<sup>(1)</sup> *Studio sul primo teorema fondamentale di Lie.* Rend. del Circ. Mat. di Palermo, t. XXV (1908); *Aggiunta alla Nota: Studio sul primo teorema fondamentale di Lie.* Idem, t. XXV (1908).

Le condizioni necessarie e sufficienti perchè ciò abbia luogo sono state da me poste sotto una nuova forma, che ben si presta al caso nostro, nella prima delle Note dianzi citate. Conviene anzitutto che richiamiamo brevemente le considerazioni svolte in detta Nota.

Perchè le (2) contengano soltanto  $r$  parametri essenziali, è necessario, come si sa, che le  $x'$ , date dalle (1), quali funzioni dei parametri, soddisfino ad equazioni della forma:

$$(3) \quad \frac{\partial x'_h}{\partial a_k} = \sum_{\rho=1}^{\rho=r} \xi_{\rho h}(x') \psi_{\rho h}(a) \quad \begin{pmatrix} h = 1, 2, \dots, n \\ k = 1, 2, \dots, r \end{pmatrix},$$

in cui il determinante delle  $\psi_{\rho h}(a)$  non sia identicamente nullo, e le  $\xi_{\rho h}(x')$  non soddisfino a nessun sistema di equazioni della forma:

$$\sum_{\rho=1}^{\rho=r} g_{\rho} \xi_{\rho h}(x') = 0 \quad (h = 1, 2, \dots, n)$$

coi coefficienti  $g_{\rho}$  indipendenti dalle  $x'$  e non tutti nulli. Inoltre la (2) potrà scriversi:

$$x'_i = g_i(x, c) \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

ove le  $c$  sono funzioni delle  $a$  e delle  $b$ :

$$(4) \quad c_k = \theta_k(a, b) \quad (k = 1, 2, \dots, r);$$

e le (4) possono risolversi sia rispetto alle  $a$ , sia rispetto alle  $b$ . Se ne deduce che è possibile, dato un sistema di valori  $a^{(0)}$  dei parametri, soddisfare alle equazioni:

$$\theta_k(a, b) = \theta_k(a^{(0)}, a^{(0)}) \quad (k = 1, 2, \dots, r)$$

sia assegnando le  $a$  e calcolando le  $b$ , sia inversamente assegnando le  $b$  e calcolando le  $a$ ; ovvero, ciò che è lo stesso, indicando con  $S_a$  la trasformazione rappresentata dalle (1), che si può soddisfare all'equazione simbolica:

$$(5) \quad S_a S_b = S_{a^{(0)}}^2$$

sia assegnando la  $S_a$  e calcolando la  $S_b$ , sia assegnando la  $S_b$  e calcolando la  $S_a$ .

La (5) può anche scriversi:

$$S_{a^{(0)}}^{-1} S_a = S_{a^{(0)}} S_b^{-1}.$$

Ponendo:

$$(6) \quad S_{a^{(0)}}^{-1} S_a = E_a$$

si ha allora:

$$S_{a^{(0)}} S_b^{-1} = E_a$$

donde:

$$(7) \quad S_b = E_a^{-1} S_{a^{(0)}}.$$

Se le  $a^{(0)}$  sono scelte in modo che per esse non si annulli il determinante delle  $\psi_{\rho h}(a)$ , le (6) costituiscono, in base al primo teorema fondamentale di Lie, un gruppo, al quale appartiene la trasformazione  $E_a^{-1}$ , sicchè posto:

$$E_a^{-1} = E_{a'}$$

si ottiene, per la (7):

$$S_b = E_{a'} S_{a^{(0)}}.$$

Questa relazione e la (6) ci dicono che l'insieme dato di trasformazioni coincide con ciascuno dei due insiemi:

$$(8) \quad S_{a^{(0)}} E_a, E_a S_{a^{(0)}}.$$

Se con  $a$  ed  $\bar{a}$  indichiamo i parametri che in questi due insiemi rispettivamente determinano una medesima trasformazione, potremo scrivere:

$$S_{a^{(0)}} E_a = E_{\bar{a}} S_{a^{(0)}}$$

ossia:

$$E_a = S_{a^{(0)}}^{-1} E_{\bar{a}} S_{a^{(0)}}$$

donde in ultimo, per la (6)

$$(9) \quad S_a = S_{a^{(0)}}^{-1} S_{\bar{a}} S_{a^{(0)}}.$$

Perchè la trasformazione composta con due qualsivogliano delle (1) contenga soltanto  $r$  parametri essenziali è dunque anche necessario che l'insieme dato venga, per mezzo di una sua trasformazione, corrispondente a valori dei parametri, che non annullano il determinante delle  $\psi_{\rho h}(a)$ , trasformato in se stesso.

Questa condizione e l'altra sopra detta che le  $x'$ , date dalle (1), come funzioni dei parametri, soddisfacciano ad equazioni della forma delle (3), colle indicate proprietà per le  $\xi_{\rho h}(x')$  e per le  $\psi_{\rho h}(a)$ , sono anche sufficienti al nostro scopo. Se partiamo infatti dalla (9) e risaliamo, otteniamo che all'insieme dato competono le due rappresentazioni, simbolicamente indicate mediante le (8), e però la trasformazione composta con due qualsivogliano di esso:

$$S_a = S_{a^{(0)}} E_a, \quad S_b = E_{\bar{b}} S_{a^{(0)}}$$

potendosi scrivere:

$$S_a S_b = S_{a^{(0)}} E_a E_{\bar{b}} S_{a^{(0)}},$$

contiene come parametri essenziali gli  $r$  parametri essenziali, da cui dipende la  $E_a E_{\bar{b}}$ .

In ciò che precede s'intende bene che ci si deve riferire a convenienti intorni di  $S_{a^{(0)}}$ , ma la proprietà che, componendo due qualsivogliano delle (1), si ottenga una trasformazione, contenente soltanto  $r$  parametri essenziali, resta nondimeno, senza limitazione alcuna, stabilita. Posto infatti:

$$(10) \quad x'_i = f_i(f(x, a), b) = F_i(x, a, b) \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

se con  $\mu$  s'indica la caratteristica della matrice:

$$\left\| \begin{array}{cccc} \frac{\partial F_1}{\partial a_1} & \frac{\partial F_2}{\partial a_1} & \dots & \frac{\partial F_n}{\partial a_1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial F_1}{\partial a_r} & \frac{\partial F_2}{\partial a_r} & \dots & \frac{\partial F_n}{\partial a_r} \\ \frac{\partial F_1}{\partial b_1} & \frac{\partial F_2}{\partial b_1} & \dots & \frac{\partial F_n}{\partial b_1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial F_1}{\partial b_r} & \frac{\partial F_2}{\partial b_r} & \dots & \frac{\partial F_n}{\partial b_r} \end{array} \right\|$$

con  $\mu_1$  la caratteristica della matrice analoga, ottenuta aggregando alle  $F_i$  tutte le loro derivate prime rapporto alle  $x$ , con  $\mu_2$  la caratteristica della matrice ottenuta, aggregando tutte le derivate prime e seconde rispetto alle  $x$ , e così via, il numero dei parametri essenziali nell'insieme di trasformazioni (10) coincide col massimo valore  $s \leq 2r$ , che si può raggiungere, percorrendo la successione:

$$\mu_1 \leq \mu_2 \leq \dots \leq 2r \quad (1);$$

e se  $s = r$  mentre le  $a$  e le  $b$  variano in certi intorni delle  $a^{(0)}$ , ciò dovrà verificarsi sempre.

Con quanto precede resta stabilito il seguente teorema, al quale in principio abbiamo accennato:

*Se l'insieme dato  $\infty^r$  di trasformazioni*

$$(1) \quad x'_i = f_i(x, a) \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

(1) Cfr. Bianchi, *Lezioni sulla teoria dei gruppi finiti, continui di trasformazioni*. Pisa, Ed. Spoerri, 1903.

è tale, che la trasformazione composta con due qualsivogliano di esso contiene soltanto  $r$  parametri essenziali:

a) le  $x'$ , come funzioni dei parametri, soddisfano ad equazioni della forma:

$$(3) \quad \frac{\partial x'_h}{\partial a_k} = \sum_{\rho=1}^{\rho=r} \xi_{\rho h}(x') \psi_{\rho h}(a) \quad \begin{matrix} (h = 1, 2, \dots, n) \\ (k = 1, 2, \dots, r) \end{matrix},$$

in cui il determinante delle  $\psi_{\rho h}(a)$  non è identicamente nullo, e le  $\xi_{\rho h}(x')$  non possono soddisfare a nessun sistema di equazioni della forma:

$$\sum_{\rho=1}^{\rho=r} g_{\rho} \xi_{\rho h}(x') = 0 \quad (h = 1, 2, \dots, n)$$

coi coefficienti  $g_{\rho}$  indipendenti dalle  $x'$  e non tutti nulli;

b) essendo  $S_{a^{(0)}}$  una trasformazione dell'insieme, corrispondente a valori dei parametri che non annullano il determinante suddetto, l'insieme medesimo viene, per mezzo di  $S_{a^{(0)}}$ , trasformato in se stesso.

Viceversa, se le  $x'$ , come funzioni dei parametri, soddisfano ad equazioni del tipo (3), ed esiste una trasformazione come  $S_{a^{(0)}}$ , che gode delle dette proprietà, la trasformazione composta con due qualsivogliano delle (1), contiene soltanto  $r$  parametri essenziali.

2. Le due condizioni contemplate nel precedente teorema sono evidentemente necessarie, affinché l'insieme dato di trasformazioni possa costituire un gruppo.

Vogliamo ora far vedere che queste condizioni, insieme coll'altra, parimenti necessaria, che esista una trasformazione  $S_{a^{(1)}}$ , corrispondente a valori dei parametri che non annullano il determinante delle  $\psi_{\rho h}(a)$ , per la quale moltiplicando le trasformazioni dell'insieme (1), si ottengano trasformazioni dello stesso insieme, sono anche al nostro scopo sufficienti.

Riguardo all'ultima condizione è da osservare che non fa d'uopo distinguere in quale ordine la  $S_{a^{(1)}}$  s'intenda composta colle trasformazioni (1), dacchè essa trasforma in sè l'insieme di tali trasformazioni, e si ha quindi:

$$S_a S_{a^{(1)}} = S_{a^{(1)}} S_a,$$

almeno finchè la  $S_a$  e la  $S_{a'}$  variano in convenienti intorno di  $S_{a^{(1)}}$ , come a noi occorre. Questo fatto che è senz'altro espresso dalla seconda condizione, ove in particolare la  $S_{a^{(0)}}$  coincida colla  $S_{a^{(1)}}$ , è in ogni caso conseguenza delle prime due condizioni, le quali fanno sì che la trasformazione composta con due qualsivogliano delle (1) contenga soltanto  $r$  parametri essenziali, e quindi che la  $S_{a^{(1)}}$ , come ogni altra trasformazione, i cui parametri non annullino il solito determinante, trasformi in sè (cfr. teor. prec.) l'insieme dato.

Ciò posto, dalla prima delle condizioni ora dette, tenendo conto che nell'insieme (1) gli  $r$  parametri sono essenziali, deduciamo, come è noto, che le  $r$  trasformazioni infinitesimali :

$$X_{\rho} f = \sum_{h=1}^{h=r} \xi_{\rho h}(x) \frac{\partial f}{\partial x_h} \quad (\rho = 1, 2, \dots, r)$$

sono linearmente indipendenti ed atte a generare un gruppo  $G_r$  ad  $r$  parametri essenziali. Ogni trasformazione dell'insieme dato, nell'intorno di una di esse, corrispondente a valori dei parametri, che non annullano il determinante delle  $\psi_{\rho h}(a)$ , si otterrà facendo seguire a questa una trasformazione di detto gruppo, presa in un intorno della identica.

Si considerino ora due trasformazioni qualsivogliano nell'intorno della  $S_{a^{(1)}}$  :

$$S_a = S_{a^{(1)}} E_{\mu} \quad , \quad S_b = S_{a^{(1)}} E_{\nu}$$

ove  $E_{\mu}$ ,  $E_{\nu}$  indicano due determinate trasformazioni di  $G_r$ , e si formi il prodotto :

$$(11) \quad S_a S_b = S_{a^{(1)}} E_{\mu} S_{a^{(1)}} E_{\nu} .$$

Dalle prime due condizioni, che abbiamo posto, segue, in forza del risultato del § 1, che la trasformazione composta con due qualsivogliano delle (1) contiene soltanto  $r$  parametri essenziali, e l'insieme dato viene quindi, per la prima parte del risultato medesimo, trasformato in sè da ogni trasformazione di esso, i cui parametri non annullino il solito determinante, in particolare dalla  $S_{a^{(1)}}$ , cosicchè si potrà scrivere :

$$S_{a^{(1)}}^{-1} S_a S_{a^{(1)}} = S_{a'}$$

donde :

$$S_{a^{(1)}}^{-1} S_{a^{(1)}}^{-1} S_a S_{a^{(1)}} = S_{a^{(1)}}^{-1} S_{a'} ;$$

e poichè il gruppo delle  $S_{a^{(1)}}^{-1} S_a$  coincide col gruppo  $G_r$ , sarà :

$$S_{a^{(1)}}^{-1} E_{\mu} S_{a^{(1)}} = E_{\mu'}$$

ossia :

$$E_{\mu} S_{a^{(1)}} = S_{a^{(1)}} E_{\mu'} ,$$

per modo che la (11) si cambia nell'altra :

$$S_a S_b = S_{a^{(1)}}^2 E_{\mu'} E_{\nu} ;$$

e posto :

$$E_{\mu'} E_{\nu} = E_{\pi}$$



si ha ancora:

$$S_a S_b = S_{a^{(1)}}^2 E_\pi.$$

In fine se:

$$E_\pi = S_{a^{(1)}}^{-1} S_c$$

risulta:

$$S_a S_b = S_{a^{(1)}}^2 S_{a^{(1)}}^{-1} S_c$$

cioè:

$$S_a S_b = S_{a^{(1)}} S_c$$

la quale, per la terza delle poste condizioni, ci dice che la  $S_a S_b$  appartiene all'insieme dato: questo costituisce dunque un gruppo.

Riassumendo possiamo ora enunciare il seguente teorema:

*Affinchè l'insieme  $\infty^r$  di trasformazioni:*

$$x'_i = f_i(x, a) \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

*costituisca un gruppo è necessario e sufficiente:*

a) che le  $x'$ , come funzioni dei parametri, soddisfino ad equazioni della forma:

$$\frac{\partial x'_h}{\partial a_k} = \sum_{\rho=1}^{\rho=r} \xi_{\rho h}(x') \psi_{\rho k}(a) \quad \left( \begin{array}{l} h = 1, 2, \dots, n \\ k = 1, 2, \dots, r \end{array} \right)$$

in cui il determinante delle  $\psi_{\rho k}(a)$  non sia identicamente nullo, e le  $\xi_{\rho h}(x')$  non soddisfino a nessun sistema di equazioni della forma:

$$\sum_{\rho=1}^{\rho=r} g_\rho \xi_{\rho h}(x') = 0 \quad (h = 1, 2, \dots, n)$$

coi coefficienti  $g_\rho$  indipendenti dalle  $x'$  e non tutti nulli;

b) che esista nell'insieme una trasformazione  $S_{a^{(0)}}$ , i cui parametri non annullino il determinante delle  $\psi_{\rho k}(a)$ , per mezzo della quale l'insieme medesimo venga trasformato in se stesso;

c) che esista una trasformazione, distinta o no dalla  $S_{a^{(0)}}$ , e corrispondente ancora a valori dei parametri, che non annullano il detto determinante, per la quale moltiplicando le trasformazioni dell'insieme, si ottengono trasformazioni che ad esso appartengono.

OSSERVAZIONE. — La seconda e terza condizione sono in particolare soddisfatte, se, per valori dei parametri, che non annullano il solito determinante, esiste fra le (1) la trasformazione identica: si ha allora il primo teorema fondamentale di Lie.

**Chimica.** — *L'azione dei vini e degli alcoli studiata sulle rane* <sup>(1)</sup>. Nota preventiva del prof. VITTORIO NAZARI, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Mentre nella letteratura recente non mancano studî sugli alcoli e specialmente su quello etilico, considerati come alimento, molto meno numerosi sono quelli che riguardano l'azione fisiologica e l'azione tossica di queste sostanze. Tale circostanza mi spinse ad intraprendere una serie di esperienze intorno all'importante argomento, delle quali mi accingo a riassumere qui i risultati conseguiti.

Lo scopo preciso delle mie ricerche è stato quello di studiare i fenomeni che si manifestano negli organismi viventi, somministrando ad essi dosi leggere di alcool etilico e di altri alcoli della medesima serie, di quelle dosi, cioè, che non determinano la morte degli animali. Le esperienze sono state eseguite per ora sulle rane, animali che si prestano molto bene a queste ricerche, poichè, oltre ad essere sensibilissime all'azione dell'alcool, possono presentare un periodo tipico di rilasciamento muscolare, dal quale si rianno completamente, quando la dose non è molto forte. Questo periodo veramente tipico di narcosi, corrispondente con tutta probabilità al periodo di ebbrezza nell'uomo, venne utilizzato, per così dire, nella esecuzione delle esperienze necessarie agli studî intrapresi. Esso venne considerato in relazione con il peso delle rane, con la qualità e quantità dell'alcool iniettato e con la durata della narcosi. Nel procedere, pertanto, alle numerose prove, ho pesate le rane ed iniettato, quasi sempre, un centimetro cubico della soluzione alcoolica da sperimentare nella cavità addominale.

La determinazione della ricchezza alcoolica si fece sempre col processo della distillazione. cento cc. di un vino, o di una soluzione alcoolica, esattamente misurati alla temperatura di 15° C., vennero messi in un pallone, a fondo rotondo, della capacità di circa 300 cc., insieme all'acqua di lavaggio del recipiente che conteneva il vino o la soluzione alcoolica. Dopo ciò si incominciava la distillazione e la si sospendeva solo dopo aver distillato, per lo meno, 75 cc. del liquido primitivo. A questo liquido si aggiungeva dell'acqua distillata, fino ad avere un volume di 100 cc., non tralasciando di fare attenzione alla temperatura, che doveva essere di 15°. Dopo ciò veniva determinato il peso specifico del liquido, mediante una bilancia idrostatica ben controllata, sensibile fino alla quarta cifra decimale, e si calcolava il volume dell'alcool per 100 cc., consultando le tavole di Windisch.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica fisiologica della R. Università di Roma.

I risultati delle singole esperienze ordinati secondo il grado di alcoolicità del liquido iniettato, dimostrano che le soluzioni al 4 % su rane il cui peso oscillava da 14 a 18 gr., non produssero narcosi. Con la soluzione alcoolica del 5 %, soltanto in cinque rane mancò la narcosi; il loro peso oscillava da 12 a 18 gr. Le altre presentarono narcosi di durata variabile, che si prolungò per un maggiore intervallo di tempo in quelle meno pesanti (da 10 a 13 gr.), e fu di pochi minuti in quelle più pesanti (da 18 a 20 gr.). Con le soluzioni alcooliche al 7,5 % due rane che pesavano rispettivamente 13 e 15 gr., morirono. Quattro che pesavano, rispettivamente, 26, 28, 29 e 40 gr., non presentarono narcosi; cinque ebbero un periodo narcotico diverso per durata, quantunque il peso delle rane fosse quasi uguale.

Le rane che subirono l'iniezione all'8 %, ad eccezione di una, molto piccola (12 gr.), che morì, entrarono in narcosi per un tempo variabile: tempo non sempre proporzionale al peso dell'animale. Infatti, p. es., si osservò che la narcosi di una rana che pesava 26 gr., durava dieci minuti, mentre quella di un'altra rana che pesava 16 gr., durava soltanto cinque minuti.

Una grande quantità delle esperienze sono state eseguite con una soluzione al 10 %, che rappresenta la ricchezza alcoolica più comune dei vini da pasto. Iniettando questa soluzione si ebbero soltanto quattro casi di assenza di narcosi. Questi risultati però non sono paragonabili, inquantochè, mentre due rane erano del peso medio di 15 a 18 gr., le altre due pesavano, rispettivamente, ben 30 e 38 gr. Non si riesce a spiegare l'assenza della narcosi in questo caso, specialmente nelle rane di medio peso, per le quali, in condizioni analoghe, si è avuta costantemente la narcosi. Viceversa, in altri quattro casi, si osservò la morte, spiegabile, ad un tempo, con la ricchezza alcoolica della soluzione iniettata e con il piccolo peso delle rane sottoposte all'esperimento.

In tutte le altre prove si verificò sempre la narcosi, di durata peraltro variabilissima e non sempre in relazione col peso delle rane. Con le soluzioni che oscillano da 14 a 16°, notiamo nuovamente parecchie assenze di narcosi e due casi di morte. Tutte le altre rane subirono un periodo narcotico più o meno lungo. Le assenze della narcosi si osservarono anche con iniezioni di mezzo cc. di soluzione al 30 %. Invece iniettando un cc. di questa soluzione o mezzo cc. di soluzione al 40 %, si verificò sempre la narcosi e qualche volta anche la morte delle rane.

Finalmente si è osservato avvenire costantemente la morte, usando soluzioni al 50 % anche in rane grosse, così che si può stabilire come, mentre le soluzioni al 4 % non producono alcun sintomo narcotico apprezzabile, e quindi devono ritenersi innocue, quelle al 50 % rappresentano invece la dose minima mortale delle rane.

Consultando poi i risultati delle esperienze ordinati secondo la durata della narcosi, si rileva che l'alcool etilico nelle rane può non produrre alcun

periodo di narcosi o produrne uno più o meno lungo, o dare anche la morte dell'individuo.

Per periodo narcotico venne considerato quello stato di rilasciamento muscolare che sussegue, spesso, a fenomeni di eccitazione o si presenta subito con assenza di questi ultimi. La durata della narcosi venne misurata dal tempo trascorso perchè la rana, messa sul dorso, ritornasse in grado di poter riprendere la sua posizione normale. Era quindi compito speciale quello di precisare il momento in cui la rana entrava in narcosi e di ciò ci si accorgeva mettendola, a brevi intervalli, sul dorso, finchè rimaneva in tale posizione.

Il periodo narcotico veniva, come abbiamo detto, limitato dalla ripresa della posizione normale. Spesso, peraltro, dopo questo periodo di narcosi, le rane rimesse di nuovo sul dorso, vi possono rimanere, sempre, però, per un tempo molto più breve del primo. Tuttavia noi non abbiamo tenuto conto di questo secondo periodo di narcosi.

Ritornando all'esame dei risultati conseguiti, osserviamo come il periodo di narcosi più lungo che si è ottenuto, è quello di 70 minuti. Con molta probabilità l'azione narcotica non scompare a misura che avviene la eliminazione dell'alcool, ma, piuttosto, è da ritenersi sia in relazione agli effetti esercitati dall'alcool sui centri nervosi. Di modo che l'assenza della narcosi starebbe in rapporto con la dose non sufficiente a impressionare questi ultimi. Lo stato narcotico indica, forse, che i centri sono stati funzionalmente lesi, ma sono, tuttavia, capaci di riprendere la loro funzione, che, invece, resterebbe completamente annullata con le dosi ripetute o con le dosi molto forti.

Sulla durata del periodo narcotico nulla si può dedurre di preciso. Esso, certamente, è in relazione con la dose e con il peso dell'animale, ma questo rapporto non è esattamente determinato e molto spesso è in contraddizione. Probabilmente influiscono sullo stato di narcosi altri fattori, che, con i mezzi di indagine che si possiedono, non si poterono stabilire. Se poi esaminiamo le esperienze nelle quali mancò la narcosi, ad eccezione del fatto già notato, che con le soluzioni del 4 %, anche nelle rane più piccole, non si ottengono i fenomeni derivanti dall'azione alcoolica, nulla di più è possibile dedurre, inquantochè gli altri casi rappresenterebbero, se mai, eccezioni alla regola generale di osservare lo stato narcotico per azione dell'alcool.

I risultati infine ordinati secondo il peso delle rane meglio chiariscono come, a peso uguale, le rane, anche con le medesime dosi di alcool etilico, non danno periodo di narcosi della medesima durata. Con ciò non si intende di escludere qualsiasi influenza del peso, limitandoci a dire, soltanto, che, con i mezzi a disposizione, non si può spiegare se e specialmente quanta influenza eserciti il peso delle rane, rispetto all'azione fisiologica dell'alcool etilico. Così nessuna differenza è stata accertata nei fenomeni susseguenti

alla iniezione del vino, in confronto di quelli prodotti dalla iniezione dell'alcool contenuto nel vino stesso, separatovi a mezzo della distillazione ed opportunamente diluito.

Rane anche di ugual peso, hanno presentato narcosi differente, ora di durata maggiore, ora di durata minore, tanto se iniettate col vino, quanto se iniettate con l'alcool estratto dal medesimo vino.

A conferma di questi risultati, citiamo le esperienze eseguite con l'estratto secco del vino.

Evaporando a bagno maria 100 cc. di vino, sciogliendo il residuo in 100 cc. di acqua, questo liquido filtrato e iniettato nelle rane, non solo non si è dimostrato in alcun modo velenoso, ma non produsse nessun sintomo patologico in esse, anche se iniettato in dose maggiore di 1 cc. Di modo che si può senza dubbio ritenere, che tanto vale iniettare una determinata soluzione alcoolica, quanto un vino della medesima gradazione alcoolica.

Stabilito questo fatto, è da ritenere possibile che esso permetta di usufruire del metodo sperimentale seguito, per potere, a mezzo di questi organismi viventi, determinare il grado di alcoolicità dei vini da pasto. Ammettendo, infatti, che l'alcoolicità di questi oscilli dagli 8 ai 12 gradi di alcool, basandosi sul criterio che le soluzioni al 4 % mai danno narcosi, possiamo, con opportune diluizioni di un vino, calcolare, dall'assenza della narcosi, sempre in modo approssimativo, l'alcoolicità di esso. Diluendo, infatti, un campione di vino a metà, e iniettandone 1 cc. ad una rana anche di peso bassissimo, se essa non presenterà fenomeni di narcosi potremo affermare che quel vino avrà un'alcoolicità di 8° o di meno di 8°. Se, invece, la narcosi si presenterà, potremo ritenere che il vino avrà una alcoolicità maggiore di 8°. In questo ultimo caso, per potere meglio stabilire con approssimazione l'alcoolicità del vino, lo diluiremo al terzo e se questo vino iniettato non darà narcosi, allora potremo ritenere che l'alcoolicità di quel vino non supererà i 12°. Se, invece, la narcosi si presenterà, vorrà dire che saremo in presenza di un vino il cui grado alcoolico supererà i 12°. Diluendo ancora il vino al  $2\frac{1}{4}$ ,  $2\frac{1}{2}$ ,  $2\frac{3}{4}$ , si riuscirà a stabilire se esso ha un'alcoolicità compresa tra gli 8 e i 9°, tra i 9 e i 10°, tra i 10 e gli 11° e tra gli 11 e i 12°. Con ciò non si intende affatto di proporre che questo metodo venga consigliato in sostituzione di quelli chimici e fisici, già da tutti accettati nella pratica perchè facili ed esatti, per determinare la alcoolicità dei vini. Ma abbiamo ritenuto di parlarne, soltanto per dare ancora una prova del fatto che l'organismo animale, spesso, può venire utilizzato come reattivo.

Con l'accennato metodo si potrebbero anche stabilire i diversi periodi del decorso della vinificazione.

Su questo argomento si sono anzi eseguite delle esperienze che qui non si riportano, avendo intenzione di rinnovarle, in modo più completo, alla

prossima vendemmia. Forse allora si potranno risolvere anche altre questioni, riguardanti l'estratto secco ed il diverso effetto dei vini, a seconda della loro età. Si potrà, inoltre, sperimentare meglio l'effetto dei mosti, in piccola misura già provati e di speciali bevande alcooliche, come il Marsala, i Vermouth, la Birra, ecc.

A conferma dei risultati ottenuti con l'alcool etilico, poichè nei vari liquidi alcoolici sono contenuti anche altri alcoli in proporzioni variabili, abbiamo creduto conveniente di estendere le ricerche con alcuni di essi, studiando i primi sintomi di avvelenamento, cioè il periodo narcotico, come abbiamo fatto con l'alcool etilico.

La serie degli alcoli monovalenti che abbiamo sperimentata, comprende l'alcool metilico ( $\text{CH}^3\text{OH}$ ), il propilico ( $\text{C}^3\text{H}^7\text{OH}$ ), l'isobutilico ( $\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$ ), l'isoamilico e l'amilico ( $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{OH}$ ). Questi alcoli, ad eccezione dell'alcool metilico, si ottengono tutti per fermentazione. Essi, per quanto riguarda la loro azione tossica, sono stati studiati dal Rabuteau, dal Dujardin-Beaumetz e da molti altri.

In generale tutti sono d'accordo nell'ammettere che l'azione tossica di questi alcoli aumenta, per quanto più sono ricchi di carbonio e di idrogeno. Alla medesima conclusione hanno condotto le attuali prove, studiando, cioè, la dose minima con la quale si manifesta la narcosi nelle rane.

In primo luogo diremo come questa narcosi si ottiene con tutti gli alcoli che abbiamo passati in rassegna, e non dimostra differenze notevoli nei sintomi. Un'eccezione alla regola sopra enunciata si notò nello studio dell'alcool metilico, il quale, pure essendo meno ricco di carbonio dell'alcool etilico, tuttavia dimostra di essere più velenoso.

Infatti abbiamo visto che l'alcool etilico in soluzione al 4 % e nella dose di 1 cc., non produce nelle rane alcun fenomeno di narcosi. Invece per ottenere la medesima assenza di fenomeni con l'alcool metilico, bisogna usare soluzioni più diluite, cioè quelle del 3 %.

Tutti gli altri alcoli, nella loro azione narcotica, presentano una gradazione bene accertata. Così l'alcool propilico è più velenoso dell'etilico, dando l'assenza di narcosi tra l'1 ed il 2 %. L'alcool isobutilico al 2 % è narcotico, mentre non lo è all'1 %. L'alcool isoamilico non dà azione narcotica con una soluzione del 0,25 %, mentre la dà con soluzione del 0,50 % e, finalmente, l'alcool amilico, insolubile, il quale si è dimostrato più velenoso di tutti, non produce azione narcotica quando, sotto la cute se ne lascia cadere un'unica goccia da un ago della siringa di Pravaz, da noi adoperata, la cui quantità è stata calcolata a gr. 0,0071, dato e non concesso che un cc. di questo alcool pesi un grammo come l'acqua. Quando le gocce invece di una siano tre, cioè, in peso, gr. 0,0213, si presenta sempre il periodo narcotico. Nelle nostre esperienze soltanto una rana grossa, che pesava 36 grammi, resistette all'azione della dose sopra accennata.

Non si è per tutti gli alcoli studiata la dose minima mortale, che non presentava un grande interesse, limitando le ricerche agli alcoli amilici, dei quali si è dimostrato che basta una piccolissima quantità per produrre la morte delle rane. Infatti con l'alcool isoamilico si ha la morte, sempre, con le soluzioni al 2 % e con l'alcool amilico si ottiene con dose ancora minore, cioè con gr. 0,05. Abbiamo detto che questi alcoli, ad eccezione del metilico, si ottengono nella fermentazione. Infatti l'alcool propilico si prepara per distillazione frazionata dagli altri alcoli contenuti nelle acquaviti di vinacce. L'alcool butilico, scoperto dal Würtz nel 1852 nell'olio di barbabietola, si ottiene anch'esso per distillazione frazionata. L'alcool amilico si trova pure abbondantemente nell'acquavite di patate, di barbabietole e di vinacce e, a differenza degli altri, è completamente insolubile nell'acqua.

Tutti questi alcoli sono capaci di dare alcoolismo acuto e alcoolismo cronico e, come si è detto, la loro azione tossica aumenta col crescere degli atomi di carbonio e di idrogeno contenuti nella loro molecola.

La medesima legge possiamo ora sostenere riguardo ai fenomeni di narcosi, per il presentarsi dei quali occorrono sempre dosi più piccole, a misura che si procede nella serie degli alcoli. Non possiamo però trascurare di far presenti le osservazioni del Chirone, alla legge del Dujardin-Beaumetz. Il Chirone (1) nota che nella serie degli alcoli ottenuti per fermentazione, bisogna anche considerare che l'effetto locale di queste sostanze diminuisce, a misura che ci eleviamo nella serie.

L'azione locale è dovuta al fatto che questi alcoli, al contatto dei tessuti, li disidratano, mentre ne coagulano l'albumina. E poichè l'alcool etilico ha grandissima avidità per l'acqua, mentre l'alcool amilico vi è insolubile, ne viene di conseguenza che l'azione coagulante sull'albumina è massima nel primo e nulla nel secondo; e siccome l'azione locale si oppone all'assorbimento del farmaco, si può anche da questo lato spiegare la differenza nella quantità che occorre usare per ottenere la narcosi.

L'azione degli alcoli deve, pertanto, dipendere anche dalle proprietà fisico-chimiche di essi e non soltanto della loro composizione elementare. Contro, infatti, alla legge di Dujardin-Beaumetz stanno gli studî sull'azione degli altri alcoli mono-atomici, tra cui il metilico, l'enantilico, il caprilico ed il cetilico, i quali non seguono la legge riscontrata per gli alcoli prodotti da fermentazioni. Infatti si è riscontrato che l'azione di questi alcoli dipende, principalmente, dalla loro maggiore o minore solubilità. Però anche questa legge soffre delle eccezioni, poichè l'alcool cetilico, pure essendo completamente insolubile, è inattivo, mentre ciò non succede per l'alcool amilico il quale è velenosissimo, mentre è ugualmente del tutto insolubile.

(1) Manuale di materia medica e terapeutica. Napoli, Casa Editrice cav. dott. N. Pasquale.

Entra dunque in azione, con tutta probabilità, un altro fattore, che riguarda l'assorbibilità del farmaco e, forse, anche le modificazioni strutturali che la serie alcoolica va subendo nei termini più alti.

Il cetilico, infatti, è un alcool che si ottiene dallo spermaceti e quindi si avvicina più, anche per la sua azione fisiologica, ai grassi, anzichè agli alcoli.

\*  
\* \*  
\*

Dal complesso delle esperienze risulta chiaramente, anzitutto, come per le rane, al pari che nei mammiferi e nell'uomo, esiste una dose alcoolica la quale si limita a causare dei fenomeni di narcosi, producendo, cioè, uno stato completo di rilasciamento muscolare, dal quale l'animale ritorna *ad integrum*, mostrando, dopo, di non aver risentito disturbi permanenti.

Esistono pure delle dosi, inferiori a quelle che determinano la narcosi, le quali non producono sulle rane alcun fenomeno.

Uno studio altrettanto accurato e minuto potrebbe, forse, mettere in grado di vedere se queste minime dosi, pur non manifestando influenza sullo stato del sistema nervoso, abbiano, o, comunque, spieghino azione sul cuore e sugli altri organi.

Sarebbe pure interessante provare se tali dosi minime, continuate per moltissimo tempo, riescano a causare un vero e proprio avvelenamento, od almeno un deterioramento permanente nell'organismo.

Non bisogna però dimenticare che nel vino si riscontrano spesso delle piccole quantità di altri alcoli, i quali sono più tossici e quindi concorrono indubbiamente a rinforzare, per così dire, l'azione dell'alcol etilico.

Rammento, infine, come l'assenza dei fenomeni di narcosi, possa, fino da ora, dare un'idea abbastanza approssimativa dell'alcoolicità di un vino iniettato nelle rane.

Provando in seguito un maggior numero di soluzioni alcooliche sempre più diluite, si potrà, certamente, riuscire a determinare, entro limiti ancora molto più ristretti, l'alcoolicità di un vino o di una qualsiasi altra soluzione alcoolica. E con lo stesso metodo si riuscirà, anche, a stabilire i diversi periodi del decorso della vinificazione.

Di queste prove biologiche e delle altre numerose questioni che vengono additate dai risultati delle esperienze eseguite, spero di potere occuparmi quanto prima.

Questi studi e queste esperienze potrebbero, infatti, riuscire anche di notevole utilità per la pratica, recando un contributo per risolvere la eterna questione, acuitizzatasi in questi ultimi tempi per l'aumento della produzione, relativa agli effetti, sull'organismo umano, dell'uso moderato delle bevande alcooliche ed in special modo del vino.



Chimica. — *Sui composti del piombo con l'acido nitroso* (1).  
Nota di ALBERTO CHILESOTTI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

III. — NITRITO NEUTRO DI PIOMBO (2).

3. *Determinazione della concentrazione degli ioni Pb<sup>..</sup> nelle soluzioni di Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>*. — Nella speranza di avere qualche indizio sul modo in cui è dissociato il nitrito di piombo nelle sue soluzioni acquose, si eseguirono alcune misure della forza elettromotrice di elementi a concentrazione, costituiti di due elettrodi di piombo immersi, l'uno in una soluzione d'un sale di piombo a concentrazione nota di ioni Pb<sup>..</sup>, l'altro in una soluzione di nitrito di piombo, della quale si conosceva soltanto la concentrazione complessiva del piombo. È ben noto come dal valore della forza elettromotrice di una pila di questo genere si possa, secondo la teoria del Nernst, calcolare la concentrazione degli ioni Pb<sup>..</sup> nella soluzione del nitrito. Con questo metodo erano già state determinate le concentrazioni degli ioni Pb<sup>..</sup> nelle soluzioni di vari sali di piombo da Abegg e Labendzinski (3). Per il calcolo delle concentrazioni dell'ione Pb<sup>..</sup> nelle soluzioni del nitrito si usarono appunto i valori relativi trovati dai citati autori. Secondo questi ultimi fu ammessa per unità di concentrazione quella degli ioni di piombo nella soluzione 0,01 n. di Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Anche le concentrazioni calcolate dalle seguenti esperienze si riferiscono quindi alla stessa unità di misura. Gli elettrodi usati erano fili di piombo ricoperti galvanicamente, per elettrolisi di una soluzione di Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e NaNO<sub>3</sub> secondo Glaser (4).

I diversi elettrodi immersi nella stessa soluzione di Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> presentavano tutti lo stesso potenziale e cioè le variazioni non superavano 1/2 millivolt.

Le determinazioni della forza elettromotrice si fecero secondo il solito metodo di compensazione di Poggendorf e come strumento a zero serviva un elettrometro capillare di Ostwald. La pila campione era un elemento Clark, tarato della Reichsanstalt di Berlino. Nelle seguenti determinazioni si cercò di eliminare dal calcolo le forze elettromotrici che si manifestano a contatto dei liquidi, poichè nelle pile studiate il calcolo matematico di queste cadute di potenziale sarebbe stato impossibile. Trattandosi di pile a concentrazione

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Elettrochimica del R. Politecnico di Torino.

(2) Vedi questi Rendiconti; vol. XII, serie 5<sup>a</sup>, 1° sem. 1908, pag. 824.

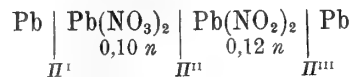
(3) Labendzinski, Disert. Breslau, 1904; Abegg, Zft. f. Elektroch., 10, p. 77 (1904).

(4) Zft. f. Elektroch., 7°, 1900-1901, pag. 365.

aventi una debole forza elettromotrice, si preferì evitare la misura diretta e si determinarono invece le *f. e.* delle pile  $\text{Pb} \mid \text{sol. di Pb}^{2+} \mid \text{KCl}^{n/1} \text{ HgCl} \mid \text{Hg}$  che avevano un valore più elevato e potevano essere misurate con maggiore esattezza. Per le seguenti combinazioni a 21° si trovarono i valori  $\epsilon$  delle relative *f. e.* :

- 1)  $\text{Pb} \mid \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,10 } n \mid \text{NaNO}_3 \text{ 0,10 } n \mid \text{KCl}^{n/1} \text{ HgCl} \mid \text{Hg} \quad \epsilon_1 = 0,4546 \text{ Volt}$
- 2)  $\text{Pb} \mid \text{Pb(NO}_2)_2 \text{ 0,12 } n \mid \text{NaNO}_3 \text{ 0,10 } n \mid \text{KCl}^{n/1} \text{ HgCl} \mid \text{Hg} \quad \epsilon_2 = 0,4681 \text{ Volt}$
- 3)  $\text{Pb} \mid \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,10 } n \mid \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,10 } n \mid \text{KCl}^{n/1} \text{ HgCl} \mid \text{Hg} \quad \epsilon_3 = 0,4556 \text{ Volt}$
- 4)  $\text{Pb} \mid \text{Pb(NO}_2)_2 \text{ 0,12 } n \mid \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,10 } n \mid \text{KCl}^{n/1} \text{ HgCl} \mid \text{Hg} \quad \epsilon_4 = 0,4691 \text{ Volt}$
- 5)  $\text{Pb} \mid \text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,10 } n \mid \text{Pb(NO}_2)_2 \text{ 0,12 } n \mid \text{KCl}^{n/1} \text{ HgCl} \mid \text{Hg} \quad \epsilon_5 = 0,4543 \text{ Volt}$
- 6)  $\text{Pb} \mid \text{Pb(NO}_2)_2 \text{ 0,12 } n \mid \text{Pb(NO}_2)_2 \text{ 0,12 } n \mid \text{KCl}^{n/1} \text{ HgCl} \mid \text{Hg} \quad \epsilon_6 = 0,4680 \text{ Volt}$

È facile vedere che le differenze  $\epsilon_2 - \epsilon_1 = 0,0135$   $\epsilon_4 - \epsilon_3 = 0,0135$   $\epsilon_6 - \epsilon_5 = 0,0137$  rappresentano la *F. E.* della pila a concentrazione



che risulta a sua volta dalle tre cadute di potenziale  $\text{II}^I$   $\text{II}^{II}$   $\text{II}^{III}$ , dove  $\text{II}^I$  è la caduta di potenziale catodica e  $\text{II}^{III}$  l'anodica. Se ora si considera che  $\epsilon_5 = \epsilon_3 - 0,0013$   $\epsilon_4 = \epsilon_6 + 0,0011$ , e se si tien conto di tutte le singole cadute di potenziale  $\pi$  da cui risultano le *F. E.*  $\epsilon$  di queste pile 3, 4, 5 e 6, e si sostituiscono questi valori al posto di  $\epsilon_5$ ,  $\epsilon_3$ ,  $\epsilon_4$  ed  $\epsilon_6$  nelle due precedenti eguaglianze si deduce che  $\pi_1 - \pi_2 = \pi_3 + 0,0013 \text{ Volt}$  e  $\pi_1 + \pi_2 = \pi_3 + 0,0011 \text{ Volt}$ , dove  $\pi_1$   $\pi_2$  e  $\pi_3$  sono rispettivamente le cadute di potenziale:  $\text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,10 } n \mid \text{KCl}^{n/1} \text{ HgCl}$ ,  $\text{Pb(NO}_3)_2 \text{ 0,10 } n \mid \text{Pb(NO}_2)_2 \text{ 0,12 } n$  e  $\text{Pb(NO}_2)_2 \text{ 0,12 } n \mid \text{KCl}^{n/1} \text{ HgCl}$ .

E quindi si vede che  $\pi_2 = \pi^{II}$  ha un valore che non supera gli errori sperimentali e che perciò si può ritenere trascurabile. Si è quindi autorizzati ad ammettere che il valore 0,0135 della pila a concentrazione non dipende che da  $\text{II}^I$  e  $\text{II}^{III}$ , essendo  $\text{II}^{II}$  trascurabile.

Ma per una pila a concentrazione, nella quale si può trascurare la caduta di potenziale a contatto dei liquidi vale la formola di Nernst:

$$E = \frac{RT}{Fn} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

dove  $E$  è la forza elettromotrice della pila,  $R$  la costante dei gas,  $T$  la temperatura assoluta,  $F$  l'equivalente elettrochimico della corrente, ossia 96540 coulomb,  $n$  la valenza dell'ione considerato (quì del  $\text{Pb}^{2+}$  e quindi  $n = 2$ ),  $c_1$  è la concentrazione ionica della soluzione più concentrata e  $c_2$  quella della più diluita. Ora, poichè nelle combinazioni surriferite il piombo è anodo e poichè la forza elettromotrice più elevata è quella della pila con nitrito di

piombo, vuol dire che questa soluzione contiene meno ioni  $Pb^{..}$ , a parità di volume, ed essendo stato trovato da Abegg e Labendzinski che la concentrazione degli ioni  $Pb^{..}$  nella soluzione di  $Pb(NO_3)_2$  0,10 *n* è 8 si ha:

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 0,0135 = \frac{0,0002.294}{2} \log \frac{8}{x} = 0,0294 \log \frac{8}{x}$$

da cui  $x = 4,42$ . Per ottenere un valore direttamente confrontabile con quelli di Labendzinski si preparò anche una soluzione esattamente 0,10 *n* di  $Pb(NO_2)_2$  e si misurò la combinazione:  $Pb | Pb(NO_2)_2$  0,10 *n* |  $Pb(NO_3)_2$  0,10 *n* |  $KCl$   $n/1$  |  $HgCl | Hg$ .

A 21° la f. e. di questa pila era  $\varepsilon' = 0,4701$  volt. La pila corrispondente con  $Pb(NO_3)$  0,10 *n* al posto di  $Pb(NO_2)_2$  0,10 *n* aveva lo stesso valore trovato precedentemente  $\varepsilon'' = 0,4556$ .

Quindi per la pila  $Pb | Pb(NO_2)_2$  0,10 *n* |  $Pb(NO_3)_2$  0,10 *n* |  $Pb$  si deduce la forza elettromotrice  $\varepsilon' - \varepsilon'' = 0,4701 - 0,4556 = 0,0145$ . E, potendosi trascurare la caduta di potenziale a contatto dei liquidi, si ha:

$$0,0145 = \frac{0,0002.294}{2} \cdot \log \frac{8}{x}$$

da cui  $x = 4,08$ . Un valore che si accorda sufficientemente con quello trovato per la soluzione 0,12 *n*.

Da questi dati risulta quindi che nella soluzione di nitrito di piombo 0,10 *n*. la concentrazione degli ioni  $Pb^{..}$  è minore che quella del nitrato e quasi eguale a quella del cloruro, a parità di concentrazione complessiva. In fatti Labendzinski aveva trovato per le soluzioni 0,10 *n* di  $Pb(NO_3)_2$ ,  $PbCl_2$  e  $Pb(C_2H_3O_2)_2$  i seguenti valori delle rispettive concentrazioni degli ioni  $Pb^{..}$ : 8, 4 e 3.

La ragione per cui la conducibilità delle soluzioni di  $Pb(NO_2)_2$  è più bassa di quella delle soluzioni di  $PbCl_2$  non si deve quindi ricercare nel grado minore di dissociazione (1). Il fenomeno dipende probabilmente dalla diversa mobilità degli ioni complessi, la cui presenza sembra confermata dalle presenti determinazioni. La concentrazione degli ioni  $Pb^{..}$  nelle soluzioni 0,10 *n* di  $Pb(NO_2)_2$  e  $PbCl_2$  fa ritenere anche probabile che la complessità del nitrito non sia più forte di quella del cloruro, ciò che starebbe d'accordo con le già citate deduzioni di Abegg e Pick intorno alla elettroaffinità di  $NO_2'$  (1), contrariamente a quanto si avrebbe potuto supporre dalla conducibilità.

4. *Scomposizione delle soluzioni di  $Pb(NO_2)_2$ .* — La poca stabilità delle soluzioni di questo sale fu osservata da quanti ebbero occasione di prepararle e di studiarle.

(1) Vedi questi Rendiconti, vol. XII, serie 5ª, 1° sem. 1908, pag. 833-834.

A proposito della preparazione del nitrito di piombo si ebbe pure occasione di rilevare che le soluzioni concentrandosi, anche a temperatura ordinaria sull'acido solforico, sviluppano vapori nitrosi. Anche le soluzioni diluite (0,06 — 0,1 *n*) mandano odore di vapori nitrosi, indizio sicuro di scomposizione. Studiando la conducibilità di una soluzione di  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$   $\frac{1}{17,45}$  *n* a 25° si osservò che la conducibilità equivalente  $\mathcal{A}$  variava lentamente col tempo:

|                                  |   |       |       |       |       |
|----------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|
| Giorni trascorsi dalla           | { | 1     | 3     | 5     | 13    |
| preparazione . . . . :           | } |       |       |       |       |
| $\mathcal{A}_{17,456}$ . . . . . |   | 58,93 | 59,13 | 59,21 | 59,92 |

La seconda misura fu eseguita quando la soluzione era restata 5 ore a contatto degli elettrodi di platino-platinato nella cellula per la conducibilità.

A maggiori diluizioni le variazioni di conducibilità erano ancora meno sensibili; si trovò per es.  $\mathcal{A} = 131,7$  per  $v = 1117$  tanto dopo uno che dopo tre giorni.

Da queste misure risulterebbe che la scomposizione avviene lentamente. Va anche notato che la soluzione studiata fu sempre a contatto dell'aria e che quindi alla scomposizione spontanea del sale si aggiungeva l'azione ossidante dell'aria. L'aumento della conducibilità sarebbe dovuto non solo all'idrolisi, ma anche alla trasformazione del nitrito in nitrato, alla quale, come si vedrà in seguito, contribuisce l'ossigeno dell'aria — che con l'NO, che si forma, dà NO<sub>2</sub> e quindi con l'acqua HNO<sub>3</sub> ed NO. La stessa soluzione analizzata dopo esser stata tenuta 4 mesi in una bottiglia chiusa a 15-25° conteneva 0,0444 gr. NO<sub>2</sub>' in 20 cm<sup>3</sup>, mentre subito dopo la preparazione ne conteneva gr. 0,0558 nello stesso volume. La scomposizione ha quindi luogo con sparizione di ioni NO<sub>2</sub>'.

Gli studi sulla scomposizione dei nitriti, eseguiti da Montemartini<sup>(1)</sup>, Veley<sup>(2)</sup>, Ssaposchnikoff<sup>(3)</sup>, ed Abegg e Pick<sup>(4)</sup> ecc. hanno permesso di tracciare uno schema generale del modo di scomposizione dei nitriti e di prevedere la stabilità di ciascuno di essi. La causa determinante la scomposizione di questi sali è la tendenza dell'ione NO<sub>2</sub>' a trasformarsi secondo l'equazione  $2\text{NO}_2' \longrightarrow \text{NO}_3' + \text{NO} + \ominus$ , dando luogo cioè a due prodotti dell'azoto, uno di forma superiore d'ossidazione (NO<sub>3</sub>') e l'altro di forma inferiore (NO), mentre si mette in libertà una carica negativa. Quest'ultima, quando siano presenti ioni di metalli poco elettroaffini, come l'argento, ne neutralizza la carica positiva e deposita l'elemento allo stato metallico:  $\text{Ag}' + \ominus = \text{Ag}$ , ciò che si osserva appunto nelle soluzioni di AgNO<sub>2</sub> Pick.

(1) Atti R. Acc. Lincei (4), 6, 263 (1890).

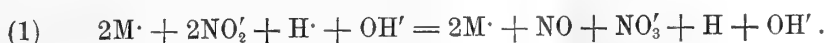
(2) Chem. News, 66, 175-189 (1892).

(3) Journ. russ. chem. Gesell. 32, 375 (1900), 33, 506 (1901).

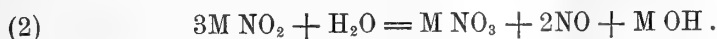
(4) Zeitschr. Anorg. Ch. 51, 1 (1906). Pick, Diss. Breslau (1906),

L'energia libera della reazione  $2\text{NO}'_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{NO}'_3 + \ominus$  fu calcolata da Pick e risultò che la forza elettromotrice  $\epsilon_n$  corrispondente è  $0,43 - \text{RTln} \frac{(\text{NO}'_2)^2}{[\text{NO}][\text{NO}'_3]}$  Volt. Ciò significa che, per concentrazioni = 1 delle specie chimiche reagenti, la tendenza a prodursi della reazione  $2\text{NO}'_2 \longrightarrow \text{NO}'_3 + \text{NO} + \ominus$ , con cui vien messa in libertà la carica negativa, è di 0,43 Volt meno forte che quella dell'ione  $\text{H}'$ ; a trattenere la sua carica positiva, quando la sua concentrazione equivalente è pure = 1. In queste condizioni quindi l'ione  $\text{H}'$ , non può venire scaricato a spese della energia messa in libertà da detta reazione.

Ma poichè la concentrazione dell'ossido d'azoto nelle soluzioni del nitrito è molto bassa il termine  $\text{RTln} \frac{[\text{NO}'_2]^2}{[\text{NO}][\text{NO}'_3]}$  può assumere un valore superiore a 0,43 e quindi non è esclusa la possibilità che gli ioni idrogeno, che si trovano sempre anche nelle soluzioni dei nitriti neutri, vengano scaricati. Questa possibilità non fu però ancora confermata dall'osservazione di sviluppo dello idrogeno, che dovrebbe accompagnare la scomposizione:



Generalmente ha luogo invece la reazione:



Ci sembrò non senza interesse vedere a quale di questi due schemi corrisponde la scomposizione delle soluzioni di  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ .

Lo sviluppo di NO da soluzioni contenenti nitrito neutro di piombo era stato osservato già da Berzelius, scaldando soluzioni di nitrato e nitrito e raccogliendo il gas sviluppato, di cui riconobbe le proprietà<sup>(1)</sup>. Alcune nostre esperienze preliminari dimostrarono pure qualitativamente lo sviluppo di NO, che con l'aria diventava bruno. Per stabilire quale fosse il meccanismo della reazione era necessario eseguire la scomposizione fuori del contatto dell'aria, determinare il nitrito trasformato e l'ossido d'azoto sviluppato e vedere se il gas raccolto conteneva idrogeno. A tale scopo, dopo varie prove, si trovò conveniente scaldare la soluzione (50 cm<sup>3</sup>) in un palloncino da 100 cm<sup>3</sup> che portava un tubo  $\alpha$  saldato lateralmente, il quale toccava quasi il fondo. Il collo del palloncino portava un tubo lungo circa 40 cm., il quale era circondato da un refrigerante e terminava con un capillare, che comunicava con quello di un nitrometro di Lunge pieno di mercurio. Dal tubo  $\alpha$  si introducevano i 50 cm<sup>3</sup> di soluzione e quindi dallo stesso tubo si faceva entrare azoto puro (preparato da  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ed  $\text{NaNO}_2$  e purificato dagli ossidi di azoto e dall'ossigeno), in modo da spostare tutta l'aria contenuta sopra la soluzione. Chiuso il tubo laterale  $\alpha$  e ridotta la pressione dell'azoto

(1) Ann. de' Chimie, tomo 83, pag. 5 (1812).

(per evitare di avere poi un volume troppo forte di gas) si faceva bollire il liquido mantenendo la pressione poco inferiore alla atmosferica. Quando lo sviluppo di gas era cessato, od era diventato molto lento, si allontanava la lampada e dal tubo *a* si lasciava entrare tanta acqua distillata fino a spostare tutto il gas contenuto nel pallone e nel tubo soprastante fino al robinetto del nitrometro. Il miscuglio gassoso veniva misurato ed analizzato. L'NO si assorbiva con soluzione alcalina di solfito sodico (secondo Divers), e poichè l'assorbimento era molto lento, non si cessava l'operazione, finchè il volume di gas non fosse rimasto costante dupo 12 ore di contatto con la soluzione. Il residuo gassoso veniva poscia mescolato ad ossigeno e fatto passare diverse volte nel capillare di Drehschmidt per vedere se diminuiva di volume, ciò che sarebbe stato indizio di presenza di idrogeno, ed avrebbe anche permesso di determinarne la quantità. D'altra parte si raccoglieva tutto il liquido che era stato bollito e diluito con acqua e vi si determinava l'NO<sub>2</sub> col solito metodo. Un'analisi preliminare della soluzione usata stabiliva quanto NO<sub>2</sub> era contenuto nella soluzione primitiva e quindi si sapeva quanto NO<sub>2</sub> era sparito nella scomposizione.

1<sup>a</sup> Determinazione.

I 50 cm<sup>3</sup> di soluzione contenevano prima della scompos. gr. 0,2697 di NO<sub>2</sub>  
 " " " dopo la " " 0,2533  
 Erano quindi spariti gr. 0,0164 di NO<sub>2</sub>.

Volume totale del gas raccolto (N<sub>2</sub> + gas sviluppato) = cm<sup>3</sup> 44,2 a 13,5° e 744 mm. di pressione B (B — *h* = 733 mm. Hg), ossia 40,62 cm<sup>3</sup> a 0° e 760 mm. a secco.

Dopo assorbimento con solfito il volume era di cm<sup>3</sup> 38,6 a 13,8° e 748 mm. B (B — *h* = 739 mm. Hg), ossia 35,70 cm<sup>3</sup> a 0° e 760.

Mescolato il gas con 8,8 cm<sup>3</sup> di O<sub>2</sub> aveva un volume di 47,4 cm<sup>3</sup> e 14,2° B = 749,3, B — *h* = 739. Dopo essere passato tre volte nel capillare di Drehschmidt rovente il volume era 47,1 cm<sup>3</sup> a 14° ed alla stessa pressione, ossia non era praticamente cambiato di volume. Il volume di NO sviluppato era 40,62 — 35,7 = 4,92 cm<sup>3</sup> a 0° e 760 a secco, corrispondente a gr. 0,0066 di NO ed a gr. 0,0101 di NO<sub>2</sub>. Dalla titolazione risultavano spariti gr. 0,0164 di NO<sub>2</sub> dei quali dalla equazione (2) pag. 177, <sup>2</sup>/<sub>3</sub> ossia gr. 0,0109 dovevano svilupparsi come NO, mentre secondo la (1) avrebbe dovuto svilupparsi <sup>1</sup>/<sub>2</sub> come NO, ossia gr. 0,0082.

2<sup>a</sup> Determinazione.

50 cm<sup>3</sup> di soluzione contenevano prima dell'esperienza gr. 0,2697 NO<sub>2</sub>  
 " " " dopo " " 0,2435  
 NO<sub>2</sub> sparito nella scomposizione . . . . . gr. 0,0262

Volume del gas raccolto = cm<sup>3</sup> 53,65 (*t* = 14,2°, B = 744, B — *h* = 732) = 49,10 cm<sup>3</sup> a 0° e 760 mm. di pressione e secco.

Di questo gas fu analizzata una parte aliquota e cioè  
 $\text{cm}^3 49,5$  ( $t = 14,3^\circ$ ,  $B = 744$ ,  $B - h = 732$ ) =  $45,30 \text{ cm}^3$  a  $0^\circ$  e  $760$ .

Dopo assorbimento con solfito di sodio il gas misurava  $\text{cm}^3 40,40$   
 ( $t = 13,6^\circ$ ,  $B = 742,7$ ,  $B - h = 731$ ) =  $37,01 \text{ cm}^3$  a  $0^\circ$  e  $760$ .

Dopo aggiunta di ossigeno il volume del gas era  $50,35 \text{ cm}^3$  ( $t = 14,6^\circ$ ,  
 $B = 736,3$ ) =  $45,60$  a  $0^\circ$  e  $760$ , dopo passato 6 volte nel capillare di  
 Drehschmidt misurava  $50,45 \text{ cm}^3$  a  $15^\circ$  ( $B = 736$ ) ossia  $45,62$  a  $0^\circ$  e  $760$ .  
 Si deve quindi escludere la presenza di idrogeno. D'altra parte si calcola  
 facilmente che in tutto il volume di gas raccolto (ossia in  $49,10 \text{ cm}^3$ ) erano  
 $8,98 \text{ cm}^3$  di  $\text{NO}$  a  $0^\circ$  e  $760$  = gr.  $0,0120 \text{ NO}$  = gr.  $0,0185 \text{ NO}'_2$ .

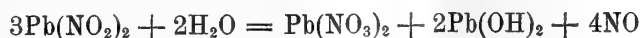
Dalla soluzione erano spariti gr.  $0,0262$  di  $\text{NO}'_2$  e dalla equazione (2)  
 si calcola che di questi gr.  $0,0175$  (ossia  $\frac{2}{3}$ ) si sarebbero dovuti sviluppare  
 come  $\text{NO}$ .

### 3ª Esperienza.

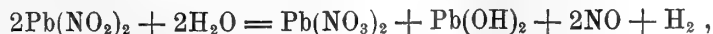
$50 \text{ cm}^3$  di sol. scomposta conteneva prima dell'esperienza gr.  $0,2697 \text{ NO}'_2$   
 " " " dopo l' " "  $0,2339$   
 Spariti nella scomposizione . . . . . gr.  $0,0358 \text{ NO}'_2$

Volume totale del gas raccolto =  $\text{cm}^3 63,85$  ( $t = 15^\circ$ ,  $B = 730$ ,  
 $B - h = 718$ ) =  $\text{cm}^3 57,18$  a  $0^\circ$  e  $760$ . Parte aliquota analizzata =  $\text{cm}^3 46,3$   
 ( $t = 15^\circ$ ,  $B = 730$ ,  $B - h = 718$ ) =  $\text{cm}^3 41,46$  a  $0^\circ$  e  $760$ . Dopo assor-  
 bimento con solfito  $\text{cm}^3 36,40$  ( $t = 14^\circ$ ,  $B = 744$ ,  $B - h = 732$ ) =  $33,35$   
 a  $0^\circ$  e  $760$ . Nel volume analizzato  $\text{cm}^3 8,11 \text{ NO}$  a  $0^\circ$  e  $760$ . Nel volume  
 totale  $\text{cm}^3 11,19 \text{ NO}$  a  $0^\circ$  e  $760$  = gr.  $0,01501 \text{ NO}$  = gr.  $0,02301 \text{ NO}'_2$ .  
 Teoricamente secondo la (2) avrebbero dovuto svilupparsi gr.  $0,0238 \text{ NO}'_2$   
 come  $\text{NO}$ .

Da tutti questi dati, considerando che delle cause d'errore erano inevi-  
 tabili, sia per la presenza di qualche po' di ossigeno nel gas sopra la solu-  
 zione, sia per la perdita di  $\text{NO}$  portato via dall'azoto, che si faceva passare  
 per eliminare l'aria dalla soluzione già parzialmente idrolizzata, sia nella  
 titolazione, che si doveva fare sopra una parte aliquota della soluzione ecc.,  
 si può concludere con sicurezza che la scomposizione del nitrito di piombo  
 avviene secondo la equazione:



e non secondo la



la quale ultima resta esclusa non solo dalla quantità di  $\text{NO}$  sviluppata, in  
 rapporto al nitrito scomposto, ma anche dalla mancanza di  $\text{H}_2$  nei gas. Non

resta escluso però che possa aver luogo, in piccole proporzioni, qualche reazione secondaria, magari con sviluppo  $N_2O$ . Le soluzioni da noi studiate, dopo bollite, ancora calde, restavano limpide, ma a freddo lasciavano deporre delle scagliette cristalline a splendore madreperlaceo, che potevano essere tanto di  $Pb(NO_2)_2 \cdot Pb(OH)_2 \cdot H_2O$  come di  $Pb(NO_3 \cdot NO_2) Pb(OH)_2 \cdot H_2O$ . La piccola quantità di sostanza ottenuta non ha permesso di poterne fare l'analisi.

Nella soluzione possono certamente trovarsi i sali citati oltre alle altre possibili combinazioni degli ioni  $Pb^{++}$ ,  $OH'$ ,  $NO_2'$  e  $NO_3'$ .

La soluzione diventa alcalina, dopo la scomposizione, ed è appunto l'aumentata concentrazione degli ioni  $OH'$ , che limita la scomposizione.

Dalle presenti esperienze non si può determinare la concentrazione dei componenti corrispondente all'equilibrio, ma pare che esso fosse raggiunto, nelle condizioni della 3<sup>a</sup> esperienza [cioè a circa  $100^\circ$  e per la conc. di  $NO$  corrispondente alla sua solubilità, alla sua pressione parziale ed a quella temperatura] quando il 13 % circa di  $NO_2'$  era trasformato in  $NO$  ed  $NO_3'$ . Notiamo finalmente che a contatto dell'aria la scomposizione di queste soluzioni deve prodursi in più forti proporzioni, poichè  $NO$  in gran parte viene ossidato ad  $NO_2$  quando è ancora disciolto e quindi trasformato in  $HNO_3$ , ciò che mantiene molto bassa la concentrazione degli  $OH'$  e  $NO$ , favorendo la scomposizione.

#### IV. — NITRITI DOPPI DI PIOMBO E POTASSIO.

È noto da lunghi anni che il nitrito di piombo entra facilmente in combinazione col nitrito di potassio.

Fischer (1) dalla soluzione di acetato di piombo, trattata con  $KNO_2$ , aveva isolato un sale doppio che ricristallizza in prismi monoclini aranciati, al quale secondo l'analisi di Hampe (2), che lo ripreparò, spetta la formola  $4Pb(NO_2)_2 \cdot 6KNO_2 \cdot 3H_2O$ . Con eccesso di  $KNO_2$  dalla soluzione di acetato di piombo furono ottenuti da Lang (3) dei prismi rombici di colore arancio, ai quali egli attribuì la formola  $Pb(NO_2)_2 \cdot 2KNO_2 \cdot H_2O$ . Avendo dovuto preparare un nitrito doppio, come punto di partenza, per ottenere un nitrito basico che sarà descritto in seguito, ebbi occasione di fare alcune osservazioni sulla composizione di questi sali, e non sarà inopportuno farne qui un rapido cenno.

La preparazione si faceva mescolando la soluzione calda e concentrata di  $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$  con quella di  $KNO_2$ , in diverse proporzioni e lasciando poi cristallizzare il sale doppio dalla soluzione gialla filtrata.

(1) Pogg. Ann. 74, 115, J. B. 1847-1848, pag. 384.

(2) Ann. Pharm. 125, 334, J. B. 1863, 161.

(3) Lang. Sv. Vetensk. Akad. Handling. 1860, J. B. 1862, 102.



Dalle acque madri, per concentrazione a bagno-maria, si depositano altre frazioni di sale doppio. Furono analizzate diverse porzioni del sale così ottenuto direttamente, ed altre del sale ricristallizzato in diverse maniere. I risultati analitici sono riferiti nella seguente tabella, ed a proposito notiamo che i pesi del  $PbO_2$ , ottenuti elettroliticamente, notati nella tabella non sono quelli trovati pesando il perossido scalato a  $160-180^\circ$ , che contiene ancora un po' d'acqua, ma corretti in base ai dati di Treadwell, e di Hollard e Bertiaux. Le percentuali di  $NO_2'$ , dedotte secondo il metodo già citato, erano le medie di diverse titolazioni tra loro concordanti. Il potassio fu determi-

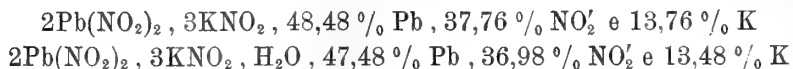
| Sale N° | gr. hanno dato | gr. $PbO_2$ | = $Pb\%$ | e gr. $KCl$ | = $K\%$ | $Pb:K =$ | in gr. sost. | erano gr. $NO_2'$ | $NO_2'\%$ | $Pb:NO_2'$ |
|---------|----------------|-------------|----------|-------------|---------|----------|--------------|-------------------|-----------|------------|
| 1       | 0,3068         | 0,1669      | 47,12    | —           | —       | —        | —            | —                 | —         | —          |
|         | 0,3486         | 0,1901      | 47,09    | 0,0863      | 12,99   | 1:1,46   | —            | —                 | —         | —          |
| 2       | 0,3849         | 0,2094      | 47,11    | —           | —       | —        | 0,4012       | 0,1463            | 36,47     | 1:3,48     |
| 3       | 0,4249         | 0,2352      | 47,96    | 0,1168      | 14,43?  | 1:1,59   | 0,3762       | 0,1400            | 37,22     | 1:3,49     |
| 4       | 0,3712         | 0,2078      | 48,49    | 0,0907      | 13,71   | 1:1,49   | 0,3011       | 0,1113            | 36,97     | 1:3,42     |
| 5       | 0,3426         | 0,1919      | 48,52    | 0,0878      | 13,45   | 1:1,47   | 0,3290       | 0,1211            | 36,80     | 1:3,41     |
| 6       | 0,4320         | 0,2443      | 48,98    | 0,1097      | 13,33   | 1:1,44   | 0,3018       | 0,1088            | 36,07     | 1:3,31     |
| 7       | 0,4350         | 0,2259      | 44,98    | 0,1283      | 15,48   | 1:1,82   | 0,1525       | 0,0555            | 36,36     | 1:3,63     |
|         | 0,4222         | 0,2190      | 44,92    | 0,1261      | 15,56   | 1:1,83   | 0,1433       | 0,0518            | 36,13     | 1:3,61     |

nato nelle soluzioni dalle quali era stato depositato elettroliticamente il piombo.

Il sale 1 si depositò dalla soluzione di 2 mol. di  $KNO_2$  e di 1 mol. di  $Pb(C_2H_3O_2) \cdot 3H_2O$  in gruppi di cristalli aghiformi intensamente colorati in giallo, e fu lavato con alcool diluito e con acqua leggermente acidificata con  $C_2H_3O_2$  e poscia asciugato tra carta. Esso aveva quasi la stessa composizione del sale 2 ottenuto in condizioni molto diverse e cioè ricristallizzando un nitrito doppio in presenza di un eccesso di  $KNO_2$ . Era costituito di aghi piuttosto lunghi e sciogliendosi in acqua dava un piccolo residuo. Il sale 3 era stato ottenuto ricristallizzando parecchie volte dall'acqua il sale doppio depositato dalla soluzione di 1 mol. di acetato e due molecole di nitrito. In modo analogo era stato preparato il sale 4. Il n. 5 invece era stato ottenuto da una soluzione di diverse porzioni di sale doppio, trattata a freddo con alcool e riscaldata poi a  $40-50^\circ$  in modo da portare in soluzione il precipitato. Per raffreddamento si depositò il sale 5 in cristallini aghiformi. Il sale 6, costituito di cristalli prismatici gialli splendenti, era stato ricristallizzato in presenza di un eccesso di  $KNO_2$ . Dall'esame dei dati analitici risulta che nelle condizioni qui sperimentate tende sempre a formarsi il sale doppio contenente 2 mol. di  $Pb(NO_2)_2$  per 3 mol. di  $KNO_2$ ,

ossia si trova lo stesso rapporto che nel sale di Hampe  $4\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{KNO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , per il quale si richiederebbero le percentuali 46,99 % Pb, 13,34 % K, 36,60 %  $\text{NO}'_2$  e 3,07 %  $\text{H}_2\text{O}$  con le quali si accordava abbastanza bene l'analisi di Hampe (46,87 % Pb, 13,42 % K, 17,35 %  $\text{NO}'_2$  legato al piombo). Nessuno dei sali qui ottenuti corrispondeva però esattamente a questa formola.

Le percentuali dei sali dall' 1 al 6 sono comprese tra quelle calcolate dalla formola precedente e dalle:



È possibile che una causa della inconstanza della composizione sia dovuta alla facilità degli idrati di perdere l'acqua di cristallizzazione.

Inoltre dall'esame dei rapporti Pb : K e Pb :  $\text{NO}'_2$  risulterebbe che generalmente in questi sali cristallini è contenuto un eccesso di PbO, dovuto probabilmente alla scomposizione del  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ , dal quale si sviluppa qualche po' di NO anche in presenza di  $\text{KNO}_2$  e dalla formazione di sali basici determinata anche dall'aggiunta di  $\text{KNO}_2$  parzialmente idrolizzato. Infatti, nella maggior parte dei casi, sciogliendo questi sali doppi si formava un leggero deposito di nitrito basico. Un'altra prova della possibilità di questa impurezza si ha pure nel fatto che in certe circostanze, trattando con  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  la soluzione di nitrito doppio si ottenne un prodotto cristallizzato in cui

$$\text{Pb} : \text{NO}'_2 = 3 : 5,09, \text{ Pb} : \text{K} = 3 : 0,91$$

ossia prossimamente nel rapporto della formola  $3\text{PbO}, 2\text{N}_2\text{O}_3, \text{KNO}_2$  che sarebbe il sale doppio di un nitrito basico. Inoltre dalla tabella precedente risulterebbe che Pb : K è più prossima a 1 : 1,5 che Pb :  $\text{NO}'_2$  al rapporto teorico 1 : 3,5, ciò che si deve attribuire alla presenza di  $\text{NO}'_3$  formato nella scomposizione del  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ . Questi nitriti doppi conterrebbero quindi come impurezza nitrato di piombo o qualcheduno di quei nitrati-nitriti doppi di Pb e K già noti <sup>(1)</sup> che si formano facendo agire il  $\text{KNO}_2$  sul  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ .

La presenza di quantità notevoli di  $\text{NO}'_3$  in un sale ottenuto a questo modo fu pure osservata in queste ricerche determinando l' $\text{N}_2\text{O}_3$  e l'azoto totale. Si trovarono i rapporti: Pb :  $\text{NO}'_2 = 1 : 3,37$  e Pb : N = 1 : 3,72. In conclusione i sali dall' 1 al 6 corrispondono alla formola  $2\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, 3\text{KNO}_2$  con quantità d'acqua comprese tra 0 ed 1,5 molecole, e resi impuri dalla presenza di PbO in eccesso e di  $\text{NO}'_3$ .

Non si credette opportuno insistere in queste ricerche, ma sembra che volendo preparare puro questo sale doppio converrebbe mescolare le soluzioni fredde e far cristallizzare il composto per evaporazione sull'acido solforico, acidificando magari leggermente con acido acetico la soluzione dell'acetato.

<sup>(1)</sup> Lang. loc. cit.; Hayes Sill. Am. Journ. (2) 31, 226; J. B. 1861, 279.

Il sale di Lang  $PbN_2O_4 \cdot 2KNO_2 \cdot H_2O$  non si potè ottenere neanche in presenza di un eccesso di  $KNO_2$ , l'unico indizio della possibilità che si formi si avrebbe nel sale 7, per il quale i rapporti  $Pb:K$  e  $Pb:NO_2'$  sono superiori ad 1 : 1,5 e 1 : 3,5. Era un sale costituito di cristalli aghiformi giallo chiari, ottenuti come seconda porzione dalla ricristallizzazione a freddo di 50 gr. di uno dei precedenti nitriti con 20 gr. di  $KNO_2$ .

È quindi possibile si trattasse di cristalli misti dei due sali doppi. Ad ogni modo si vede che il sale  $Pb(NO_2)_2 \cdot 2KNO_2 \cdot H_2O$ , se pure se ne deve ammettere l'esistenza, è estremamente instabile. In fatti anche il sale analizzato da Lang conteneva 42,14 %  $Pb$  e 37,12  $NO_2'$ , mentre la formola richiede 42,45 %  $Pb$  e 37,79 %  $NO_2'$ .

Per tutti questi fatti si può dedurre che in questi sali la stabilità del complesso non è così forte come in molti altri nitriti doppi.

*Petrografia. — Contributo allo studio petrografico del Vulcano Laziale. Rocce erratiche del Colle di Fonte Molara, sulla via Monte Compatri-Zagarolo (Lave) (1). Nota di ARISTIDE ROSATI, presentata dal Socio STRUEVER.*

Il Prof. G. De Angelis D'Ossat in una sua recente comunicazione sulla geologia della provincia di Roma (2) fa conoscere che sul fianco NE-SW del Colle di Fonte Molara, lungo la via Monte Compatri-Zagarolo esiste una piccola sezione naturale di speciale interesse per la storia del Vulcano Laziale. Egli disegna la sezione, come io riporto qui sotto riferendomi testualmente alle sue osservazioni:

N. 4. - Lapillo giallastro con scorie, m. 1,20.

N. 3. - Tufo granulare, leucitico, incoerente, grigio-chiaro, m. 0,50.

N. 2. - Tufo grigio oscuro, coerente, breccioide, con cristalli grossi di mica, angite e ciottoli subangolosi; passa insensibilmente al membro inferiore: m. 0,40.

N. 1. - Conglomerato poligenico. Ciottoli di svariata grossezza, arrotondati o subangolosi; cementati da poco materiale sottile grigio costituito da frammenti di minerali e rocce. I ciottoli di maggiori dimensioni raggiungono col diametro maggiore, m. 0,30-0,40.

Gli strati pendono verso NW. La linea di base rappresenta pure la via carrozzabile.

E dopo aver notato che l'ultimo strato ciottoloso offre una strettissima somiglianza con quello che si conosce specialmente presso l'osteria del Ta-

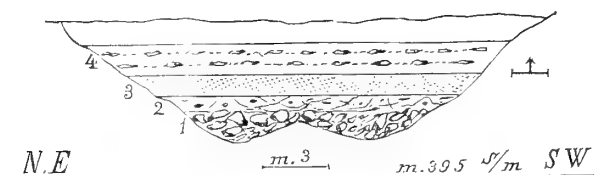
(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Roma.

(2) *Sulla Geologia della provincia di Roma. - III. Alcune sezioni geologiche del Vulcano Laziale.* Boll. Soc. Geol. ital., vol. XXIII (1904), f. 3, p. 419.

volato sull'Appia Nuova, fa una descrizione sommaria delle diverse rocce da lui raccolte senza entrare in dettagli petrografici, che però a suo stesso parere potrebbero riuscire di non lieve interesse.

Così io ho creduto opportuno di seguire il consiglio del De Angelis e nella presente Nota espongo i risultati ottenuti dallo studio petrografico delle principali rocce, che costituiscono la formazione suddescritta.

Lo stesso De Angelis D'Ossat mi comunica che si propone di studiare in seguito i due giacimenti menzionati con gli altri analoghi al lume delle nuove conquiste sulle breccie ed i conglomerati, assicurate alla scienza con l'investigazione diretta delle grandiose manifestazioni della Pelée, di Saint-Vincent e del Vesuvio<sup>(1)</sup>.



I campioni da me raccolti non differiscono da quelli, che il professor De Angelis enumera nella sua Nota, e che gentilmente ha voluto mettere a mia disposizione; e così le osservazioni stratigrafiche, che ho potuto fare sul posto, confermano pienamente quanto fu già detto con molta chiarezza dal De Angelis.

Ad un esame dei caratteri esterni possiamo intanto distinguere tre diversi tipi di rocce:

- 1° Lave
- 2° Aggregati di cristalli
- 3° Tufi vulcanici.

Nello strato ciottoloso predominano le lave, e specialmente quelle a frattura scaglioso-concentrica, che talvolta raggiungono la dimensione di circa mezzo metro di diametro. Intercalati tra esse a modo sporadico sono gli aggregati di cristalli; i tufi terrosi, come s'è visto, occupano la parte superiore visibile della formazione e contengono frammentini di lava decomposta.

Le lave si possono suddividere in due gruppi:

1°) Lave di aspetto decisamente porfirico specialmente per i molti e grandi cristalli di leucite disseminati nella loro massa.

(<sup>1</sup>) Lacroix A., *Contribution à l'étude des Brèches et des Conglomerats volcaniques (Antilles 1902-03, Vesuve 1906)*. Bull. Soc. Géol. Franc., Sér. 4, t. VI. Fasc. 8. Paris, 1907.

2°) Lave in cui le leuciti si riducono a sottili punti bianchi, e che per ciò all'esame esterno risultano costituite da una massa più o meno uniforme, compatta, salvo a riscontrarvi sporadicamente qualche grande cristallo di leucite.

Comincerò col descrivere le lave del primo gruppo, premettendo per maggior chiarezza il quadro di classificazione delle leucititi laziali stabilito dal Sabatini (1) nella sua pregevole opera: *I Vulcani dell'Italia Centrale e i loro prodotti*.

1. *Leucititi con due tempi bene sviluppati.*

|                                      |   |                                    |   |                                  |   |                                   |
|--------------------------------------|---|------------------------------------|---|----------------------------------|---|-----------------------------------|
| A) Cristalli visibili<br>abondanti o | } | α) con transazioni<br>tra I e II   | } | a) con leuciti inter-<br>medie   | } | a) con pirosseni in<br>termidi    |
| B) Cristalli visibili<br>scarsi      |   | β) senza transazioni<br>tra I e II |   | b) senza leuciti inter-<br>medie |   | b) senza pirosseni in-<br>termidi |

2. *Leucititi col primo tempo poco sviluppato o quasi assente.*

|                                 |   |                                   |   |                                  |   |                                 |
|---------------------------------|---|-----------------------------------|---|----------------------------------|---|---------------------------------|
| B) Cristalli visibili<br>scarsi | } | α) con grandi leuciti<br>in I     | } | a) con leuciti inter-<br>medie   | } |                                 |
|                                 |   | β) senza grandi leu-<br>citi in I |   | b) senza leuciti in-<br>termedie |   |                                 |
|                                 |   |                                   |   | b) senza leuciti in-<br>termedie |   | a) con pirosseni in-<br>termidi |
|                                 |   |                                   |   |                                  |   | b) senza pirosseni<br>intermedi |

LAVE DEL 1° GRUPPO.

*Leucitite A 1 α* — (roccia a del De Angelis).

Lava alquanto porosa di color grigio-cenere scuro e di struttura porfirica. La massa fondamentale ha una tessitura finamente granosa, ed appare cosparsa di innumerevoli puntini bianchi. In essa sono inclusi grandi cristalli porfirici di *leucite*, *augite* e *biotite*, con grande prevalenza della leucite sugli altri due minerali relativamente scarsi.

Le dimensioni dei cristalli di *leucite* sono molto variabili, ma raramente raggiungono i 15 mm. di diametro o poco più; d'ordinario hanno un diametro di 2 o di 5 mm. La *biotite* è notevolmente decomposta; le sue grandi lamine hanno lucentezza metalloidica, e sono facilmente sgretolabili. Anche

(1) Memorie descrittive della Carta Geologica d'Italia. Vol. X. Roma, 1900.

i cristalli di *pirosseno* sono d'ordinario molto vistosi ed hanno un colore verde-bruno cupo.

Al microscopio in sezioni sottili la pasta grigia si mostra composta di *leucite*, *pirosseno*, *magnetite*, *nefelina* e *biotite*.

La *leucite* è in piccoli cristalli arrotondati del diametro di mm. 0,02 sino a mm. 0,04; le forme ottagonali sono rare, talvolta si ha contorno irregolare. Non ha azione molto sensibile sulla luce polarizzata; solo colla lamina di gesso si riesce a distinguere qualche stria di geminazione. Spesso è priva d'inclusioni; talvolta racchiude cristallini e frammenti di *pirosseno* e granuli di *magnetite*, ma quasi mai regolarmente disposti.

Il *pirosseno* è un'augite<sup>m</sup> microlitica di color giallo-verdognolo. Estingue sotto un angolo massimo di circa 40° dall'asse di allungamento e non di rado si altera in prodotti ferruginosi. Non ha pleocroismo avvertibile. Per quantità è all'incirca uguale alla *leucite*.

La *nefelina* incolora, con rifrazione quasi uguale a quella del balsamo ed estinzione retta, decomposta dall'acido cloridrico, è relativamente abbondante; non ha forme proprie, ma riempie gl'interstizi cementando i minerali ora ricordati.

La *magnetite* ha forme granulari, e spesso circonda i cristalli porfirici di *leucite* e di *augite*; si altera in *limonite*; è diffusissima.

Si notano infine laminette di *biotite* inalterata, a contorno irregolare, con il consueto pleocroismo.

Nella pasta fondamentale così formata sono sparsi i grossi cristalli di *leucite*, *augite* e *biotite*, già osservabili macroscopicamente.

I cristalli di *leucite* più comuni nella sezione sottile hanno un diametro variabile da mm. 0,1 a mm. 0,26-0,75, e manifestano distintamente la struttura polisintetica. La forma delle sezioni è poco regolare avendosi spesso cristalli esternamente corrosi; le solite inclusioni di *magnetite* ed *augite* sono frequenti, ma di rado hanno disposizione radiale simmetrica.

L'*augite* è in frammenti o in cristalli spezzati ad orli corrosi, comunemente allungati secondo le facce del prisma verticale. In sezione molto sottile è di color giallo pallidissimo senza pleocroismo distinto. In sezioni più grosse è pleocroica con

a = c giallo chiaro

b verde chiaro.

Estinzione dalle linee di sfaldatura fino a 44°-46°; è frequente l'estinzione ondulosa. Sono comuni le inclusioni di *magnetite* e *leucite*. Talvolta si notano geminati secondo (100). Si trova anche *augite* stratificata; in un cristallo il nucleo estingue a 35°, l'orlatura a 49° dalle linee di sfaldatura, inoltre l'orlo è colorato più intensamente del nucleo.

Le grandi lamine di *biotite* al microscopio si presentano ripiene di pro-

dotti ferruginosi nerastri e bruno-giallastri disposti parallelamente alle tracce della sfaldatura; la parte inalterata è ridotta a minimi termini.

Il minerale più raro è la biotite, il più frequente è la leucite; anche l'augite è poca.

I due tempi di formazione della roccia non sono nettamente distinti, avendosi molti cristalli di leucite ed augite di grandezza intermedia tra quelli del I e del II tempo. Quindi seguendo la classificazione del Sabatini la nostra roccia è una leucite di tipo  $A 1 \alpha$ .

*Leucitite A 1  $\alpha$  molto alterata* — (f - De Angelis).

Lava molto alterata, friabile, di color grigio-biancastro. Si notano numerosi cristalli porfirici di *leucite* bianca caolinizzata.

Al microscopio risulta che sono elementi della massa fondamentale: *augite*, *magnetite*, *leucite*; minerali porfirici sviluppati in grandi cristalli: *leucite*, *augite*, *olivina*. Tutti questi minerali, come già si è notato all'osservazione macroscopica, sono più o meno alterati, e quindi raramente presentano caratteri ben definiti.

Nella massa fondamentale compaiono ossidi di ferro secondari, che la colorano in rossiccio. In essa l'*augite* assume forme granulari essendo i cristalli piccoli e corti, ha un colore giallo-verdognolo, si altera spesso in limonite ed è molto diffusa; la *leucite* costituisce piccoli cristalli isotropi di contorno irregolare con rare inclusioni; la *magnetite* è diffusissima in granuli più o meno grandi.

Fra i minerali porfirici è molto diffusa la *leucite* in grandi elementi di forme irregolari quasi completamente alterata in un materiale granuloso leggermente giallognolo, che ha poca azione sulla luce polarizzata (*caolino*).

L'*augite* del I tempo è in grandi cristalli colorati in verde-giallognolo chiaro, spesso corrosi e spezzati, con un angolo massimo di estinzione di circa 48° dalle linee di sfaldatura, che però sono poco evidenti.

L'*olivina*, che è tutta del I tempo e relativamente rara, si presenta in forme arrotondate od ovoidali a contorno limonitico.

Avendosi transazioni complete tra I e II la presente roccia deve riferirsi allo stesso tipo della precedente  $A 1 \alpha$ .

*Leucitite A 1  $\beta b b$*  — (b De Angelis).

Lava di color grigio-scuro, simile al primo esemplare descritto (*Leucitite A 1  $\alpha$* ). Ne differisce per la struttura più compatta, per il colore più scuro, e per essere priva dei grandi cristalli di mica nera.

I cristalli porfirici di *leucite* hanno un diametro variabile da 3 a 10 mm; quelli di *augite* sono generalmente molto piccoli.

Dalle osservazioni microscopiche risulta che anche qui, come nella *leucitite A 1α*, la massa fondamentale è costituita dai seguenti minerali:

*Augite* microlitica di color giallo-brunastro chiarissimo con angolo massimo d'estinzione di circa 46° dalla direzione d'allungamento.

*Leucite* in piccoli cristalli isotropi spesso arrotondati e del diametro di 0,09 mm.; per lo più priva d'inclusioni, ovvero con le comuni inclusioni di magnetite ed augite disposte ora irregolarmente ora simmetricamente.

*Magnetite* granulare, talvolta alterata in limonite, molto diffusa.

*Biotite* in laminette o in forme irregolari, pleocroica con a giallo-chiaro, b e c giallo-bruno cupo.

*Nefelina* allotriomorfa o in cristalli prismatici.

Gli ultimi due minerali sono in poca quantità.

A differenza dalla *leucitite A 1α* le dimensioni delle leuciti della massa fondamentale sono qui ridotte circa della metà, e l'augite presenta un colore molto più chiaro.

Sono minerali porfirici la *leucite*, l'*augite* e l'*olivina*.

La *leucite* appare in grandi sezioni ottagonali, o di forma irregolare più o meno tondeggianti con poche inclusioni di magnetite. A nicol incrociati e specialmente adoperando la lamina di gesso si rendono visibili bellissime anomalie.

L'*augite* estingue con un massimo di 44° dalle linee di sfaldatura, e comunemente presenta forme prismatiche molto allungate. Di rado si osservano sezioni basali limitate dalle forme  $\{010\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  con le caratteristiche linee di sfaldatura, che s'incontrano ad angolo quasi retto. I suoi cristalli sono spezzati o corrosi agli orli, ed attraverso le larghe fenditure penetrano i minerali circostanti. È presente anche l'augite zonata.

L'*olivina* forma cristalli di variabile grandezza e di aspetto più o meno ovoidale con gli orli corrosi. Nella parte esterna si sono depositati per alterazione materiali ocracei, così che spesso si distingue un nucleo incolore circondato da una larga zona rosso-scura; altre volte l'alterazione si estende anche alla parte centrale e ciò avviene specialmente per i piccoli cristalli.

È notevole l'alterazione di una parte delle leuciti del II tempo, e di qualcuna del I tempo in un feldspato, che sembra appartenere, almeno prevalentemente, alla serie dell'*oligoclasio*, essendo il valore massimo dell'angolo d'estinzione nella zona  $\perp$  a (010) di circa 5°. La trasformazione, che in alcuni punti è distintamente riconoscibile, in altri appare vaga ed incerta. Si vedono talvolta interi gruppi di piccole leuciti alterate in feldspato, che si presenta o senza geminazioni, o in forma di geminati semplici secondo la legge dell'albite a contorno irregolare. La trasformazione ha quasi sempre luogo con andamento irregolare dall'esterno all'interno, e talvolta con tra-



boccamento e formazione di geminazioni nella parte esterna, presentandosi fenomeni del tutto analoghi a quelli descritti dal Sabatini per la petrografia della *Colata di Squarciarelli* a pag. 276 dell'opera precedentemente citata. Qualche volta si osserva la trasformazione di una parte delle grandi leuciti in *nefelina*. Un attacco con acido cloridrico, mentre decompone la leucite e la nefelina, lascia inalterato il feldspato.

Non avendosi transizioni tra I e II si ha qui il tipo  $A 1 \beta b b$ .

*Leucitite A 1  $\beta$  b a* — (e De Angelis).

Lava compatta, grigio-cenere, molto alterata. Sono presenti grandi cristalli porfirici di *leucite*, *augite* e *mica nera*, come nella leucitite  $A 1 a$ , ma più numerosi. La leucite è divenuta biancastra e farinosa per alterazione. Si notano anche prodotti rossicci e giallognoli dovuti a minerali di ferro secondari. La mica osservata alla luce polarizzata convergente si dimostra quasi uniasse.

I minerali della massa fondamentale osservati al microscopio presentano caratteri confusi per la loro profonda alterazione. Ad ogni modo vi si distinguono la *leucite*, l'*augite* microlitica e la *magnetite*. Ma dovunque sono abbondanti materiali di colore rosso-bruno dovuti agli ossidi di ferro, e la leucite è trasformata in una sostanza granulosa non bene determinabile, probabilmente *caolino*.

Dalla massa fondamentale si differenziano nettamente i grandi elementi porfirici di *leucite*, *augite* e *biotite*.

La *leucite* è di forma irregolarissima e completamente alterata oltre che nel materiale bianco, granuloso, già notato per i cristalli del II tempo, in minerali che indubbiamente appartengono alla serie dei plagioclasì. Questi plagioclasì secondari hanno sempre un contorno irregolare e si distribuiscono nell'interno delle grandi leuciti con disposizione a mosaico, senza alcuna determinata orientazione spesso prolungandosi oltre i confini del cristallo originario, di cui rimane solo qualche traccia della caratteristica forma sferoidale. Non è raro di trovare geminati semplici o polisintetici secondo la legge dell'albite, in cui il valore massimo dell'angolo d'estinzione nella zona  $\perp$  a (010) raggiunge circa 25°. È quindi presumibile che in massima il feldspato appartenga alla serie della *labradorite*, senza escludere che siano presenti anche feldspati più acidi. Si ha dunque in questa leucitite alterata molta quantità di feldspato secondario, ma la sua composizione mineralogica non ne muta il nome, che dipende dai soli elementi di formazione primaria (primo e secondo tempo).

Un'analisi della silice da me eseguita fa rilevare come in conseguenza dell'alterazione cresca notevolmente l'acidità della roccia, essendo

$$\text{Si O}_2 = 51,54\%$$

mentre nelle leucititi normali, come risulta dalle analisi sinora eseguite, e di cui si legge un quadro riassuntivo nell'opera citata del Sabatini a pag. 163, il tenore in silice è 45 — 47%. Solo le leucotefriti, che sono più ricche in silice delle leucititi, danno:  $\text{Si O}_2 = 51,42\%$  (Tavolato, blocco erratico, Aichino) —  $\text{Si O}_2 = 48,38\%$  (Lago di Nemi, banco III, Aichino).

L'*augite* si presenta sotto due aspetti diversi.

Da un lato abbiamo grandi cristalli più o meno spezzati o corrosi, spesso con alterazioni limonitiche e cloritiche e con inclusioni di magnetite, che hanno un colore giallo-pallido senza traccia di pleocroismo ed estinguono con un angolo massimo di circa 52° dalle linee di sfaldatura.

Dall'altro cristalli più piccoli che estinguono fino a 39° circa dalle linee di sfaldatura e presentano un distinto pleocroismo proprio della *augite-aegirina* con

- a verde
- b verde oliva
- c giallo-verdognolo.

La *biotite* in grandi lamine fortemente pleocroiche con a giallo pallidissimo b = c giallo bruno carico è un minerale abbondante.

La nostra roccia, dove non si vedono transazioni complete tra I e II ma che presenta pirosseni intermedi, appartiene al tipo  $A \ 1 \ \beta \ b \ a$ .

---

Note presentate all'Accademia sino al 16 agosto 1908.

**Matematica.** — *Sulle vibrazioni delle piastre elastiche incastrate.* Nota del Corrispondente G. LAURICELLA.

**Chimica.** — *Sull'aldeide p-ossimetilidrocinnamica derivante dai 1-ossimetil-p-fenil-1.2-propilenglicoli stereoisomeri.* Nota del Corrispondente L. BALBIANO.

**Petrografia.** — *Contributo allo studio petrografico del Vulcano Laziale. Rocce erratiche del Colle di Fonte Molara, sulla via Monte Compatri-Zagarolo (Aggregati di cristalli e tufi).* Nota di ARISTIDE ROSATI, presentata dal Socio E. STRUEVER.

**Fisica** — *Azione delle onde elettriche sull'allungamento per magnetostrizione di un filo di ferro magnetizzato longitudinalmente.* Nota di L. TIERI, presentata dal Socio P. BLASERNA.

**Fisica-terrestre.** — *La radiazione solare al Monte Rosa. — Osservazioni eseguite alla Capanna-Osservatorio Regina Margherita nell'anno 1907.* Nota del dott. CAMILLO ALESSANDRI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

**Mineralogia.** — *A proposito dell'origine dell'acido borico nei soffioni boriferi della Toscana.* Nota di G. D'ACHIARDI, presentata dal Socio R. NASINI.

**Mineralogia.** — *Aloisiite, nuovo idrosilicato dei tufi di Fort Portal (Uganda).* Nota del dott. LUIGI COLOMBA, presentata dal Socio G. SPEZIA.

**Fisica.** — *Radioattività di rocce della regione attraversata dalle linee di accesso al Sempione.* Nota di G. GALLO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

**Fisiologia.** — *Ancora sul ciclo della « Phylloxera quercus » Boyer.* Nota preliminare di BIANCA BONFIGLI, presentata dal Socio B. GRASSI.

**Meccanica.** — *Sopra la distribuzione locale di azioni tangenziali sulla superficie di un suolo elastico.* Nota di UMBERTO CISOTTI, presentata dal Corrispondente TULLIO LEVI-CIVITA.

**Fisica.** — *L'interruttore di Wehnelt con corrente alternata.* Nota di F. PIOLA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Fisica. — *Su un rivelatore di onde elettriche*. Nota di L. TIERI e U. CIALDEA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Chimica. — *La determinazione elettrolitica del Tallio, e la probabile esistenza di un nuovo ossido di questo metallo*. Nota di G. GALLO e G. CENNI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Chimica. — *Equilibrii negli stereoisomeri della santonina*. Nota di MARIO LEVI-MALVANO e ANTONIO MANNINO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Chimica. — *Decomposizione elettrolitica di acidi organici bicarbossilici (Acido pimelico)*. Nota del dott. B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. KÖRNER.

Chimica. — *Reazioni catalitiche ed equilibri fotochimici*. Nota del dott. B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. KÖRNER.

Chimica. — *Contributi allo studio dei fenomeni di salificazione dal punto di vista chimico-fisico*. Nota di G. BRUNI e A. AITA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Chimica. — *Nuove ricerche crioscopiche sopra soluzioni di gas in liquidi*. Nota di PIETRO FALCIOLA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Patologia vegetale. — *Intorno alla Cuscuta Gronovii, Wild.* Nota del dott. VITTORIO PEGLION, presentata dal Socio G. CUBONI.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

E. M.

---

## Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

- Serie 1<sup>a</sup> — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.  
Atti della Reale Accademia dei Lincei, Tomo XXIV-XXVI.
- Serie 2<sup>a</sup> — Vol. I. (1873-74).  
Vol. II. (1874-75).  
Vol. III. (1875-76). Parte 1<sup>a</sup> TRANSUNTI.  
2<sup>a</sup> MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
3<sup>a</sup> MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
- Vol. IV. V. VI. VII. VIII.
- Serie 3<sup>a</sup> — TRANSUNTI Vol. I-VIII. (1876-84).  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.  
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XIII.
- Serie 4<sup>a</sup> — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-VII.  
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-X.
- Serie 5<sup>a</sup> — RENDICONTI della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-XVII. (1892-1908). 2<sup>o</sup> Sem. Fasc. 4<sup>o</sup>.  
RENDICONTI della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XVI. (1892-1907). Fasc. 12<sup>o</sup>.  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-VI. Fasc. 1<sup>o</sup>-16<sup>o</sup>.  
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XII. Fasc. 7<sup>o</sup>.

---

### CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI  
DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.<sup>o</sup> — Roma, Torino e Firenze.

ULRICO HOEPLI — Milano, Pisa e Napoli.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 16 agosto 1908.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

|                                                                                                                                                                                                                                      |      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-----|
| <i>Bottazzi e Scalinci</i> . Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina . . . . .                                                                                                                                              | Pag. | 153 |
| <i>Severini</i> . Condizioni necessarie e sufficienti perché un insieme continuo $\infty^n$ di trasformazioni costituisca un gruppo. (pres. dal Corresp. <i>Lauricella</i> ) . . . . .                                               | "    | 159 |
| <i>Nazari</i> . L'azione dei vini e degli alcoli studiata sulle rane (pres. dal Socio <i>Luciani</i> ) . . . . .                                                                                                                     | "    | 166 |
| <i>Chilesotti</i> . Sui composti del piombo con l'acido nitroso (pres. dal Socio <i>Cannizzaro</i> ) . . . . .                                                                                                                       | "    | 173 |
| <i>Rosati</i> . Contributo allo studio petrografico del Vulcano Laziale. Rocce erratiche del Colle di Ponte Molara, sulla via Monte Compatri-Zagarolo (Lave). (pres. dal Socio <i>Strüver</i> ) . . . . .                            | "    | 183 |
| <i>Lauricella</i> . Sulle vibrazioni delle piastre elastiche incastrate (*). . . . .                                                                                                                                                 | "    | 190 |
| <i>Balbiano</i> . Sull'aldeide p-ossimetilidrocinnamica derivante dai 1-ossimetil-p-fenil-1.2-propilenglicoli stereoisomeri (*). . . . .                                                                                             | "    | "   |
| <i>Rosati</i> . Contributo allo studio petrografico del Vulcano Laziale. Rocce erratiche del Colle di Ponte Molara, sulla via Monte Compatri-Zagarolo (Aggregati di cristalli e tufi) (pres. dal Socio <i>Strüver</i> ) (*). . . . . | "    | "   |
| <i>Tieri</i> . Azione delle onde elettriche sull'allungamento per magnetostruzione di un filo di ferro magnetizzato longitudinalmente (pres. dal Socio <i>Blaserna</i> ) (*). . . . .                                                | "    | 191 |
| <i>Alessandri</i> . La radiazione solare al Monte Rosa. Osservazioni eseguite alla Capanna-Osservatorio Regina Margherita nell'anno 1907 (pres. dal Socio <i>Volterra</i> ) (*). . . . .                                             | "    | "   |
| <i>D'Achiardi</i> . A proposito dell'origine dell'acido borico nei soffioni boriferi della Toscana (pres. dal Socio <i>Nasini</i> ) (*). . . . .                                                                                     | "    | "   |
| <i>Colomba</i> . Aloisite, nuovo idrosilicato dei tufi di Fort Portal (Uganda) (pres. dal Socio <i>Spezia</i> ) (*). . . . .                                                                                                         | "    | "   |
| <i>Gallo</i> . Radioattività di rocce della regione attraversata dalle linee di accesso al Sempione (pres. dal Socio <i>Paternò</i> ) (*). . . . .                                                                                   | "    | "   |
| <i>Bonfigli</i> . Ancora sul ciclo della « <i>Phylloxera quercus</i> » Boyer (pres. dal Socio <i>Grassi</i> ) (*). . . . .                                                                                                           | "    | "   |
| <i>Cisotti</i> . Sopra la distribuzione locale di azioni tangenziali sulla superficie di un suolo elastico (pres. dal Corresp. <i>Levi-Civita</i> ) (*). . . . .                                                                     | "    | "   |
| <i>Piola</i> . L'interruttore di Wehnelt con corrente alternata (pres. dal Socio <i>Blaserna</i> ) (*). . . . .                                                                                                                      | "    | "   |
| <i>Tieri e Cialdea</i> . Su un rivelatore di onde elettriche (pres. <i>Id.</i> ) (*). . . . .                                                                                                                                        | "    | 192 |
| <i>Gallo e Cenni</i> . La determinazione elettrolitica del Gallio, e la probabile esistenza di un nuovo ossido di questo metallo (pres. dal Socio <i>Rafano</i> ) (*). . . . .                                                       | "    | "   |
| <i>Levi-Malvano e Mannino</i> . Equilibri negli stereoisomeri della santonina (pres. <i>Id.</i> ) (*). . . . .                                                                                                                       | "    | "   |
| <i>Vanzetti</i> . Decomposizione elettrolitica di acidi organici bicarbossilici (Acido pimelico) (pres. dal Socio <i>Körner</i> ) (*). . . . .                                                                                       | "    | "   |
| <i>Id.</i> Reazioni catalitiche ed equilibri fotochimici (pres. <i>Id.</i> ) (*). . . . .                                                                                                                                            | "    | "   |
| <i>Bruni e Aita</i> . Contributi allo studio dei fenomeni di salificazione dal punto di vista chimico-fisico (pres. dal Socio <i>Ciamician</i> ) (*). . . . .                                                                        | "    | "   |
| <i>Falciola</i> . Nuove ricerche crioscopiche sopra soluzioni di gas in liquidi (pres. dal Socio <i>Paternò</i> ) (*). . . . .                                                                                                       | "    | "   |
| <i>Peglion</i> . Intorno alla <i>Cuscuta Gronovii</i> , Wild (pres. dal Socio <i>Cuboni</i> ) (*). . . . .                                                                                                                           | "    | "   |

(\*) Questa Nota verrà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO MCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XVII.° — Fascolo 5.°

2.° SEMESTRE.

*Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 6 settembre 1908.*



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVI

1908

ESTRATO DAL REGOLAMENTO INTERNO  
PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *rie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali pubblicano regolarmente due volte al mese; si contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonché il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nelle sedute dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vanno preso parte, desiderano che sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci e da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - a) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - b) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - c) Con un ringraziamento all'autore. - d) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.



# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 6 settembre 1908.*

*Fisica-matematica. — Sulle vibrazioni delle piastre elastiche incastrate.* Nota del Corrispondente G. LAURICELLA.

In due pubblicazioni del 1896 <sup>(1)</sup> mi occupai del problema generale delle vibrazioni delle piastre elastiche incastrate, giovandomi dei metodi escogitati dal Poincaré <sup>(2)</sup> nella teoria della propagazione del calore, e supponendo dimostrata l'esistenza della soluzione del problema generale dell'equilibrio delle piastre stesse, la quale era allora nota soltanto in pochi casi particolari. Le condizioni oggidì sono migliorate assai; giacchè il detto problema generale dell'equilibrio è risoluto, mentre i recenti progressi della teoria delle equazioni integrali offrono, come è stato dimostrato con diversi esempi, un potente strumento di ricerca in quistioni di tale natura.

Nella presente Nota, valendomi della proprietà di simmetria della *seconda funzione di Green*, con l'aiuto appunto della elegante teoria delle equazioni integrali a funzione caratteristica simmetrica, ritrovo immediatamente i risultati di già stabiliti nelle mie suddette Memorie, ne dò altri ancora, e studio nei suoi dettagli la formola, mediante la quale si può esprimere il moto vibratorio generale di una piastra elastica incastrata.

<sup>(1)</sup> *Sull'equazioni delle vibrazioni delle placche elastiche incastrate* (Memorie della R. Acc. delle Sc. di Torino, ser. II, t. XLVI); *Sulle vibrazioni delle piastre elastiche incastrate* (Nuovo Cimento, ser. IV, vol. IV).

<sup>(2)</sup> Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, t. VIII.

Premetto qui in un primo articolo alcuni nuovi teoremi sulle equazioni integrali, che trovano applicazione nell'articolo II, nel quale mi occupo esclusivamente del detto problema di fisica-matematica.

Altri problemi analoghi della fisica-matematica possono risolversi ripetendo, senza sostanziali mutamenti, i ragionamenti contenuti nell'articolo II della presente Nota. Citerò ad es. (essendo oramai risoluto il problema dell'equilibrio dei corpi elastici isotropi per dati spostamenti in superficie) il problema delle vibrazioni di un corpo elastico isotropo, quando i punti della superficie limite sono in riposo, del quale mi occupai già nella mia antica Memoria: *Sulle equazioni del moto dei corpi elastici* <sup>(1)</sup> e del quale pure si occupò due anni or sono il sig. Korn <sup>(2)</sup>.

ART. I. — Teoremi sulle equazioni integrali.

1. È noto <sup>(3)</sup> che, se la funzione caratteristica  $K(s, t)$  ha la forma:

$$(1) \quad K(s, t) = \sum_1^m f_\nu(s) \chi_\nu(t),$$

l'espressione:

$$(2) \quad \theta(t) = \chi(t) - \sum_1^n \psi_\mu(t) \int_a^b \chi(r) \psi_\mu(r) dr \quad (n \leq m)$$

con  $\chi(t)$  funzione arbitraria, ma atta all'integrazione nel campo  $(a, b)$ , è una soluzione dell'equazione:

$$(3) \quad \int_a^b K(s, t) \theta(t) dt = 0.$$

Di guisa che si avrà: se l'equazione (3) non ammette soluzione alcuna diversa da zero <sup>(4)</sup>, è impossibile esprimere  $K(s, t)$  mediante una somma di prodotti della forma  $f_\nu(s) \chi_\nu(t)$ , ossia <sup>(5)</sup> la serie delle costanti della funzione caratteristica  $K(s, t)$  è certamente infinita.

Possiamo anzi enunciare il seguente risultato: si sappia in un modo qualsiasi che le funzioni ortogonali  $\psi_1, \psi_2, \dots$  godano tutte di certe medesime proprietà di continuità e di derivabilità nel campo  $(a, b)$ ; se il loro

<sup>(1)</sup> Memorie della R. Acc. delle Sc. di Torino, ser. II, t. XLV.

<sup>(2)</sup> *Sur les vibrations d'un corps élastique dont la surface est en repos* (Comptes rendus, 26 février 1906); *Die Eigenschwingungen eines elastischen Körpers mit ruhender Oberfläche* (Sitzungsberichte der mathem.-phys. Klasse der Kgl. Bayer. Akademie der Wissenschaften, Bd. XXXVI, 1906, Heft II).

<sup>(3)</sup> Lauricella, *Sopra alcune equazioni integrali*, § 6 (Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, ser. 5<sup>a</sup>, vol. XVII, 1<sup>o</sup> sem.). Le notazioni adottate nel presente articolo sono quelle introdotte nella Nota testè citata.

<sup>(4)</sup> Cioè, servendosi della denominazione introdotta da Hilbert, se la funzione caratteristica  $K(s, t)$  è chiusa.

<sup>(5)</sup> Lauricella, loc. cit., § 3<sub>1</sub>.

numero è finito, si potrà scegliere la funzione  $\chi(t)$  in modo tale che la corrispondente funzione  $\theta(t)$ , data dalla (2), sia non identicamente nulla e goda delle medesime proprietà di continuità e di derivabilità delle  $\psi_1, \psi_2, \dots$ ; di modo che se l'equazione (3) non ammette soluzione alcuna diversa da zero, godente delle medesime proprietà di continuità e di derivabilità delle  $\psi_1, \psi_2, \dots$ , è impossibile esprimere  $K(s, t)$  mediante una somma di prodotti della forma  $f_\nu(s) \chi_\nu(t)$ , ossia la serie....

2. A complemento di un noto teorema di Schmidt sulla sviluppabilità in serie (1), si può enunciare il seguente altro: se si ha:

$$g(s) = \int_a^b K(s, t) h(t) dt$$

e se la funzione  $\{h(t)\}^2$  è atta all'integrazione nel campo  $(a, b)$ , la serie

$$\sum_\nu \lambda_\nu^2 \left\{ \int_a^b g(t) \varphi_\nu(t) dt \right\}^2$$

sarà convergente.

Infatti, rammentando le formole:

$$\int_a^b \psi_\mu(t) \psi_\nu(t) dt = \begin{cases} 1 & \text{se } \mu = \nu, \\ 0 & \text{se } \mu \neq \nu, \end{cases} \quad \int_a^b h(t) \psi_\nu(t) dt = \lambda_\nu \int_a^b g(t) \varphi_\nu(t) dt,$$

e ponendo:

$$d_\nu = \int_a^b g(t) \varphi_\nu(t) dt,$$

si ha per  $i$  qualsiasi:

$$\begin{aligned} 0 &\leq \int_a^b \left\{ h(t) - \sum_{\nu=1}^i d_\nu \lambda_\nu \psi_\nu(t) \right\}^2 dt = \\ &= \int_a^b \{h(t)\}^2 dt + \sum_{\nu=1}^i \lambda_\nu^2 d_\nu^2 - 2 \sum_{\nu=1}^i \lambda_\nu d_\nu \int_a^b h(t) \psi_\nu(t) dt \\ &= \int_a^b \{h(t)\}^2 dt - \sum_{\nu=1}^i \lambda_\nu^2 d_\nu^2. \end{aligned}$$

Donde risulta il teorema enunciato.

3. Sussiste ancora il seguente teorema di derivazione per serie: se si ha:

$$(4) \quad g(s) = \int_a^b K(s, t) h(t) dt$$

con  $h(t)$  funzione atta all'integrazione nel campo  $(a, b)$ , se all'integrale al secondo membro della (4) è applicabile  $i$  volte la derivazione sotto il

(1) Zur Theorie der linearen und nichtlinearen Integralgleichungen § 16 (Math. Ann., Bd. LXIII, H. 4).

segno, e se esiste una quantità finita  $A$  tale che si abbia per tutti i valori di  $s$  tra  $a$  e  $b$ :

$$\int_a^b \left\{ \frac{\partial^i K(s, t)}{\partial s^i} \right\}^2 dt \leq A,$$

sarà:

$$\frac{d^i g}{ds^i} = \sum_{\nu} \frac{d^i \varphi_{\nu}}{ds^i} \int_a^b g(t) \varphi_{\nu}(t) dt,$$

e la serie al secondo membro convergerà assolutamente ed uniformemente.

Infatti basterà tenere presente la formola:

$$\frac{d^i \varphi_{\nu}}{ds^i} \int_a^b g(t) \varphi_{\nu}(t) dt = \int_a^b \frac{\partial^i K(s, t)}{\partial s^i} \varphi_{\nu}(t) dt \int_a^b h(t) \varphi_{\nu}(t) dt,$$

ed applicare senz'altro un noto teorema di Schmidt <sup>(1)</sup>.

#### ART. II. — 2<sup>a</sup> funzione di Green.

1. Indichiamo con  $s$  una linea piana chiusa, con  $\sigma$  l'area piana finita da essa racchiusa, con  $n$  la normale nei punti di  $s$ , e prendiamo per direzione positiva di  $n$  quella rivolta verso l'area  $\sigma$ . Supponiamo poi che per la linea  $s$  sia risolto il problema dell'equilibrio delle piastre elastiche incastrate, ossia che, riferiti i punti del piano di  $s$  a due assi cartesiani ortogonali, indicate con  $\xi, \eta$ ;  $x, y$  le coordinate di due punti variabili rispettivamente nell'interno del campo  $\sigma$  e sulla linea  $s$ , e posto:

$$\Delta^2 = \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2}, \quad \Delta^4 = \Delta^2(\Delta^2),$$

$$\frac{d}{dn} = \frac{\partial}{\partial x} \cos \widehat{nx} + \frac{\partial}{\partial y} \cos \widehat{ny},$$

si sappia che esista una funzione  $u(\xi, \eta)$ , la quale soddisfaccia alle equazioni:

$$(1) \quad \begin{cases} \text{(nei punti di } \sigma) & \Delta^4 u = f(\xi, \eta), \\ \text{(nei punti di } s) & u = \frac{du}{dn} = 0, \end{cases}$$

dove  $f(\xi, \eta)$  è funzione arbitraria, alla quale però sia applicabile il noto teorema di Poisson <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> Vedi loc. cit., § 2.

<sup>(2)</sup> Come è noto, questo problema è stato risolto in casi molto generali (cfr. ad es. la mia Memoria: *Sur l'intégration de l'équation relative à l'équilibre des plaques élastiques*., in corso di pubblicazione negli Acta mathematica).

Rammentiamo qui che <sup>(1)</sup> se si introduce quella funzione  $g(\xi', \eta'; \xi, \eta)$ , la quale nei punti  $(\xi', \eta')$  di  $\sigma$  soddisfa all'equazione:

$$\Delta^2 g = 0$$

e nei punti  $(\xi', \eta') \equiv (x, y)$  di  $s$  alle equazioni:

$$g = \frac{1}{4} r_1^2 \log r_1, \quad \frac{dg}{dn} = \frac{1}{4} \frac{d(r_1^2 \log r_1)}{dn},$$

dove  $r_1$  indica il vettore che congiunge il punto  $(\xi, \eta)$  col punto variabile  $(x, y)$ ; e se si pone:

$$G(\xi', \eta'; \xi, \eta) = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{r^2 \log r}{4} - g \right)$$

con  $r = \sqrt{(\xi - \xi')^2 + (\eta - \eta')^2}$ , l'integrale  $u(\xi, \eta)$  delle equazioni (1) si può esprimere mediante la formola <sup>(2)</sup>

$$(2) \quad u(\xi, \eta) = \int_{\sigma} G(\xi', \eta'; \xi, \eta) f(\xi', \eta') d\sigma.$$

La funzione  $G(\xi', \eta'; \xi, \eta)$ , detta ordinariamente 2<sup>a</sup> funzione di Green, come si sa <sup>(3)</sup>, è simmetrica rispetto alle coppie di variabili  $\xi', \eta'; \xi, \eta$  <sup>(4)</sup>.

Esistenza di infiniti valori eccezionali.

2. Si considerino le equazioni:

$$(3) \quad \begin{cases} \text{(nei punti di } \sigma) & \Delta^2 v = kv(\xi, \eta) + f(\xi, \eta), \\ \text{(nei punti di } s) & v = \frac{dv}{dn} = 0, \end{cases}$$

con  $f(\xi, \eta)$  funzione arbitraria, alla quale sia applicabile il teorema di Poisson, e con  $k$  parametro indipendente da  $\xi$  e da  $\eta$ .

Applicando la (2) si può scrivere:

$$(4) \quad v(\xi, \eta) - k \int_{\sigma} G(\xi', \eta'; \xi, \eta) v(\xi', \eta') d\sigma = \int_{\sigma} G(\xi', \eta'; \xi, \eta) f(\xi', \eta') d\sigma.$$

Donde risulta che l'integrale  $v(\xi, \eta)$  delle equazioni (3) è soluzione di un'equazione integrale di Fredholm a funzione caratteristica simmetrica.

<sup>(1)</sup> Cfr. mia cit. Memoria sulle placche elastiche, art. I, pag. 68.

<sup>(2)</sup> Ibid., art. I, form. (10).

<sup>(3)</sup> Vedi Boggio T., *Sulle funzioni di Green d'ordine m* (Rend. del Circ. Mat. di Palermo, t. XX).

<sup>(4)</sup> Per fare sulla formola (2) le verifiche al contorno  $s$ , basterà osservare che, quando il punto  $(\xi, \eta)$  si avvicina, secondo una direzione qualsiasi, ad un punto  $(x, y)$  di  $s$ , al limite si ha, in tutti i punti  $(\xi', \eta')$  dell'area  $\sigma$ ,  $G = \frac{dG}{dn} = 0$ .

3. La teoria delle equazioni integrali a funzione caratteristica simmetrica ci dà <sup>(1)</sup>: esiste una serie finita o infinita di valori reali, crescenti in valore assoluto, del parametro  $k$ :

$$(5) \quad k_1, k_2, \dots,$$

e una corrispondente serie di funzioni:

$$(5') \quad p_1(\xi, \eta), p_2(\xi, \eta), \dots,$$

tali che:

$$(6) \quad p_\nu(\xi, \eta) - k_\nu \int_\sigma G(\xi', \eta'; \xi, \eta) p_\nu(\xi', \eta') d\sigma = 0,$$

$$(7) \quad \int_\sigma p_\mu p_\nu d\sigma = \begin{cases} 1 & \text{se } \mu = \nu, \\ 0 & \text{se } \mu \neq \nu. \end{cases}$$

I valori assoluti di  $k_1, k_2, \dots$ , nel caso che non siano in numero finito, hanno il solo punto limite  $k = \infty$ .

Dalla (6) segue per le funzioni  $p_\nu(\xi, \eta)$ :

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{(nei punti di } \sigma) \quad \Delta^4 p_\nu = k_\nu p_\nu(\xi, \eta), \\ \text{(nei punti di } s) \quad p_\nu = \frac{dp_\nu}{dn} = 0; \end{array} \right.$$

e da queste si ha, in virtù di un noto risultato <sup>(2)</sup>, che i valori (detti eccezionali)  $k_1, k_2, \dots$  sono tutti positivi.

4. Vogliamo ora dimostrare che la serie (5) dei valori eccezionali è infinita.

Per fare ciò, osserveremo anzitutto che, in virtù della (6), le funzioni (dette soluzioni eccezionali)  $p_\nu(\xi, \eta)$  sono tutte certamente finite e continue insieme alle loro derivate del primo ordine. D'altra parte l'equazione integrale:

$$(9) \quad \int_\sigma G(\xi', \eta'; \xi, \eta) \theta(\xi', \eta') d\sigma = 0$$

non ammette soluzione alcuna diversa da zero, finita e continua insieme alle sue derivate del primo ordine. Infatti si ha dalla (9), in virtù del noto teorema di Poisson,

$$\text{(nei punti di } \sigma) \quad \Delta^4 \int_\sigma G(\xi', \eta'; \xi, \eta) \theta(\xi', \eta') d\sigma = \theta(\xi, \eta) = 0;$$

donde, in forza del secondo teorema al § 1 dell'art. I, risulta la proposizione che volevamo dimostrare <sup>(3)</sup>.

<sup>(1)</sup> Schmidt, loc. cit., Zweites Kapitel.

<sup>(2)</sup> Mia cit. Mem. sulle placche elastiche, art. II, § 1.

<sup>(3)</sup> Facendo uso del teorema di Poisson nella forma di Stekloff (*Sur certaines égalités générales*, ecc., Mémoires de l'Ac. Imp. des Sc. de St.-Petersbourg, vol. XV, n. 7), potevamo limitarci a considerare la sola continuità delle  $p_\nu(\xi, \eta)$ .

5. Dalla nota formola di Schmidt <sup>(1)</sup>, relativa alla soluzione di un'equazione integrale di Fredholm a funzione caratteristica simmetrica, come la (4), si ha che l'integrale delle equazioni (3), per valori di  $k$  diversi da  $k_1, k_2, \dots$ , si può esprimere mediante la formola:

$$v(\xi, \eta) = \int_{\sigma} G(\xi', \eta'; \xi, \eta) f(\xi', \eta') d\sigma + \\ + k \sum_{\nu} \frac{p_{\nu}(\xi, \eta)}{k_{\nu} - k} \int_{\sigma} p_{\nu}(\xi'', \eta'') \left\{ \int_{\sigma} G(\xi', \eta'; \xi'', \eta'') f(\xi', \eta') d\sigma \right\} d\sigma;$$

ossia, ponendo mente alla simmetria della  $G(\xi', \eta'; \xi'', \eta'')$  e facendo uso della (6).

$$v(\xi, \eta) = \int_{\sigma} G(\xi', \eta'; \xi, \eta) f(\xi', \eta') d\sigma + \\ + k \sum_{\nu} \frac{p_{\nu}(\xi, \eta)}{k_{\nu}(k_{\nu} - k)} \int_{\sigma} p_{\nu}(\xi', \eta') f(\xi', \eta') d\sigma.$$

Sviluppi in serie di soluzioni eccezionali.

6. Supponiamo che la funzione data  $f(\xi, \eta)$  sia tale che l'espressione  $\Delta^4 f$  risulti una funzione avente le derivate prime finite in tutti i punti dell'area  $\sigma$ , e che nei punti di  $s$  si abbia:

$$f = \frac{df}{dn} = 0.$$

Potremo scrivere, applicando la (2),

$$f(\xi, \eta) = \int_{\sigma} G(\xi', \eta'; \xi, \eta) \Delta^4 f \cdot d\sigma.$$

Da questa formola, in virtù del noto teorema di sviluppabilità di Hilbert-Schmidt, risulta:

$$(10) \quad f(\xi, \eta) = \sum_{\nu} p_{\nu}(\xi, \eta) \int_{\sigma} f(\xi', \eta') p_{\nu}(\xi', \eta') d\sigma,$$

e la serie al secondo membro sarà convergente assolutamente ed uniformemente nel campo  $\sigma$ .

Posto poi:

$$d_{\nu} = \int_{\sigma} f(\xi', \eta') p_{\nu}(\xi', \eta') d\sigma,$$

segue, dal teorema al § 2 dell'art. I, che la serie:

$$(11) \quad \sum_{\nu} k_{\nu}^2 d_{\nu}^2$$

è convergente.

(1) Loc. cit, pag. 454.

Finalmente, se si osserva che le derivate della funzione  $G(\xi', \eta'; \xi, \eta)$  del secondo ordine rispetto a  $\xi$  e a  $\eta$  si comportano come la funzione  $\log r$ , e se si applica il teorema al § 3 dell'art. I, avremo: *alla serie (10) è applicabile due volte il teorema di derivazione per serie rispetto a  $\xi$  e rispetto a  $\eta$ , e le serie derivate convergono assolutamente ed uniformemente nel campo  $\sigma$  (i punti di  $s$  inclusi).*

7. Avuto riguardo al fatto che nei punti di  $s$  la funzione  $p_\nu$  e la sua derivata normale hanno valori nulli, si può scrivere, come è noto,

$$\text{(nei punti di } \sigma) \quad p_\nu(\xi, \eta) = \frac{1}{2\pi} \int_\sigma \log r \cdot \Delta^2 p_\nu d\sigma;$$

per cui, se si indica con  $T_\nu(t)$  una funzione della nuova variabile  $t$ , dipendente da  $k_\nu$  e indipendente da  $\xi$  e da  $\eta$ , e tale che sia sempre  $|T_\nu(t)| \leq 1$ , avremo per  $m$  e per  $q$  qualsiasi:

$$\sum_{\nu=m+1}^{m+q} d_\nu \sqrt{k_\nu} T_\nu(t) p_\nu(\xi, \eta) = \frac{1}{2\pi} \int_\sigma \log r \sum_{\nu=m+1}^{m+q} d_\nu \sqrt{k_\nu} T_\nu(t) \Delta^2 p_\nu d\sigma.$$

Questa ci dà, in virtù della nota *disuguaglianza di Schwarz*,

$$\left\{ \sum_{\nu=m+1}^{m+q} d_\nu \sqrt{k_\nu} T_\nu(t) p_\nu(\xi, \eta) \right\}^2 \leq \int_\sigma \left( \frac{\log r}{2\pi} \right)^2 d\sigma \cdot \int_\sigma \left\{ \sum_{\nu=m+1}^{m+q} d_\nu \sqrt{k_\nu} T_\nu(t) \Delta^2 p_\nu \right\}^2 d\sigma;$$

e poichè:

$$(12) \quad \int_\sigma \Delta^2 p_\mu \cdot \Delta^2 p_\nu d\sigma = \int_\sigma p_\mu \Delta^4 p_\nu d\sigma = k_\nu \int_\sigma p_\mu p_\nu d\sigma,$$

risulterà:

$$\left\{ \sum_{\nu=m+1}^{m+q} d_\nu \sqrt{k_\nu} T_\nu(t) p_\nu(\xi, \eta) \right\}^2 \leq \int_\sigma \left( \frac{\log r}{2\pi} \right)^2 d\sigma \sum_{\nu=m+1}^{m+q} k_\nu^2 d_\nu^2.$$

Da questa formola, in virtù della convergenza della serie (11), segue facilmente che *la serie:*

$$\sum_{\nu} d_\nu \sqrt{k_\nu} T_\nu(t) p_\nu(\xi, \eta)$$

*è convergente uniformemente nel campo di variabilità formato da  $\sigma$  e dal campo di variabilità della  $t$ .*

Come conseguenza di questa proposizione, in virtù della (6), si ha <sup>(1)</sup>:

$$(13) \quad \sum_{\nu} \frac{d_\nu}{\sqrt{k_\nu}} T_\nu(t) p_\nu(\xi, \eta) = \int_\sigma G(\xi', \eta'; \xi, \eta) \sum_{\nu} d_\nu \sqrt{k_\nu} T_\nu(t) p_\nu(\xi', \eta') d\sigma.$$

<sup>(1)</sup> I risultati fin qui stabiliti sono ancora validi, se al parametro  $k$  si sostituisce questo stesso parametro moltiplicato per una funzione  $q(\xi, \eta)$  di segno invariabile nell'area  $\sigma$ . Basterà infatti rammentare un teorema di Goursat (Comptes rendus, 17 février 1908), secondo il quale, l'equazione integrale che ne risulta (della forma, detta da Hilbert, *polare*), si può sempre trasformare in un'equazione integrale a funzione caratteristica simmetrica (detta da Hilbert, *ortogonale*).



Problema delle vibrazioni delle piastre.

8. Lo studio delle vibrazioni di una piastra elastica incastrata, assoggettata a forze esterne indipendenti dal tempo  $t$ , della quale sono noti gli spostamenti iniziali e le velocità iniziali, dipende, come è noto, dal problema analitico di trovare una funzione  $w(\xi, \eta, t)$ , la quale soddisfaccia alle equazioni:

$$\text{(nei punti di } \sigma) \quad \frac{d^2 w}{dt^2} + a^2 \Delta^4 w = 0,$$

$$\text{(nei punti di } s) \quad w = \frac{dw}{dn} = 0,$$

$$\left. \begin{aligned} w(\xi, \eta, t) \Big|_{t=0} &= f(\xi, \eta) & , & \quad \left\{ \frac{dw}{dt} \right\} \Big|_{t=0} = \varphi(\xi, \eta), \end{aligned} \right\}$$

dove  $a$  è una costante dipendente dallo spessore della piastra, dalla sua densità e dai coefficienti di elasticità relativi alla materia di cui la piastra stessa è costituita; e dove  $f(\xi, \eta)$  e  $\varphi(\xi, \eta)$  sono due funzioni qualsiasi, le quali soddisfanno alle condizioni:

$$\text{(nei punti di } s) \quad f = \frac{df}{dn} = 0, \quad \varphi = \frac{d\varphi}{dn} = 0,$$

e rappresentano rispettivamente gli spostamenti iniziali arbitrari e le velocità iniziali pure arbitrarie della piastra.

Se si fa l'ulteriore ipotesi che le funzioni  $f(\xi, \eta)$ ,  $\varphi(\xi, \eta)$  siano tali che le espressioni  $\Delta^4 f$ ,  $\Delta^4 \varphi$  risultino funzioni aventi le derivate prime finite in tutti i punti dell'area  $\sigma$ , potremo ad esse funzioni  $f(\xi, \eta)$  e  $\varphi(\xi, \eta)$  applicare i risultati dei paragrafi 6, 7.

Ciò premesso, si adottino per l'attuale funzione  $f(\xi, \eta)$  le notazioni dei due precedenti paragrafi, e si ponga:

$$d'_\nu = \int_{\sigma} \varphi(\xi', \eta') p_\nu(\xi', \eta') d\sigma.$$

Avremo allora: le due serie

$$w_1(\xi, \eta, t) = \sum_{\nu} d'_\nu \cos(ta\sqrt{k_\nu}) p_\nu(\xi, \eta),$$

$$w_2(\xi, \eta, t) = \sum_{\mu} \frac{d'_\mu}{a\sqrt{k_\mu}} \text{sen}(ta\sqrt{k_\mu}) p_\mu(\xi, \eta)$$

rappresentano due funzioni finite e continue delle variabili  $\xi, \eta, t$ , le quali soddisfano alle condizioni:

$$\begin{aligned} \text{(nei punti di } s) \quad w_1(\xi, \eta, t) &= 0, \quad w_2(\xi, \eta, t) = 0, \\ \left. \begin{aligned} w_1(\xi, \eta, t) \Big|_{t=0} &= \sum_{\nu} d'_\nu p_\nu(\xi, \eta) = f(\xi, \eta) & , & \quad \left\{ w_2(\xi, \eta, t) \Big|_{t=0} = 0. \end{aligned} \right\} \end{aligned}$$

Le formole:

$$\frac{dw_1}{dt} = -a \sum_{\nu} d_{\nu} \sqrt{k_{\nu}} \operatorname{sen}(ta\sqrt{k_{\nu}}) p_{\nu}(\xi, \eta),$$

$$\frac{dw_2}{dt} = \sum_{\mu} d'_{\mu} \cos(ta\sqrt{k_{\mu}}) p_{\mu}(\xi, \eta)$$

ci dicono che le  $\frac{dw_1}{dt}$ ,  $\frac{dw_2}{dt}$  sono anche esse finite e continue e soddisfano alle condizioni:

$$\left\{ \frac{dw_1}{dt} \right\}_{t=0} = 0, \quad \left\{ \frac{dw_2}{dt} \right\}_{t=0} = \sum_{\mu} d'_{\mu} p_{\mu}(\xi, \eta) = \varphi(\xi, \eta).$$

Dal risultato alla fine del § 6 si ha che esistono e sono finite e continue le derivate dei due primi ordini di  $w_1(\xi, \eta, t)$ ,  $w_2(\xi, \eta, t)$  rispetto a  $\xi$  e a  $\eta$  in tutto il campo  $\sigma$  (i punti di  $s$  inclusi), e che queste derivate si possono ottenere derivando per serie. Per conseguenza si ha ancora:

$$\text{(nei punti di } s) \quad \frac{dw_1}{dn} = 0 \quad \frac{dw_2}{dn} = 0.$$

Dalla formola:

$$(14) \quad \frac{d^2 w_2}{dt^2} = -a \sum_{\mu} d'_{\mu} \sqrt{k_{\mu}} \operatorname{sen}(ta\sqrt{k_{\mu}}) p_{\mu}(\xi, \eta)$$

segue poi che la  $\frac{d^2 w_2}{dt^2}$  è finita e continua.

Applicando la (13) risulta inoltre che la  $w_2(\xi, \eta, t)$  ammette le derivate rispetto a  $\xi$  e a  $\eta$  dei primi tre ordini, che si possono ottenere derivando per serie, e soddisfa all'equazione (1):

$$\text{(nei punti di } \sigma) \quad \mathcal{A}^4 w_2 = \frac{1}{a} \sum_{\mu} d'_{\mu} \sqrt{k_{\mu}} \operatorname{sen}(ta\sqrt{k_{\mu}}) p_{\mu}(\xi, \eta).$$

Da questa equazione e dalla (14) si ricava che la  $w_2(\xi, \eta, t)$  soddisfa ancora all'equazione:

$$\text{(nei punti di } \sigma) \quad \frac{d^2 w_2}{dt^2} + a^2 \mathcal{A}^4 w_2 = 0.$$

Finalmente, ammesso che la serie:

$$(15) \quad \sum_{\nu} d_{\nu} k_{\nu} \cos(ta\sqrt{k_{\nu}}) p_{\nu}(\xi, \eta)$$

(1) Basterà infatti rammentare la convergenza uniforme nel campo  $\sigma$  delle serie che rappresentano le derivate terze di  $w_2$  e della serie al secondo membro della (14).

sia convergente uniformemente nel campo di variabilità formato da  $\sigma$  e dal campo di variabilità del tempo  $t$ , risulta:

$$\frac{d^2 w_1}{dt^2} = -a^2 \sum_v d_v k_v \cos(ta\sqrt{k_v}) p_v(\xi, \eta),$$

e dalla (6):

$$(13)' \quad \begin{aligned} w_1(\xi, \eta, t) &= \sum_v d_v \cos(ta\sqrt{k_v}) p_v(\xi, \eta) = \\ &= \int_{\sigma} G(\xi', \eta'; \xi, \eta) \sum_v d_v k_v \cos(ta\sqrt{k_v}) p_v(\xi', \eta') d\sigma. \end{aligned}$$

Abbiamo quindi: la  $\frac{d^2 w_1}{dt^2}$  è finita e continua, la  $w_1(\xi, \eta, t)$  ha le derivate del terzo ordine rispetto a  $\xi$  e a  $\eta$  finite e continue e soddisfa all'equazione:

$$(\text{nei punti di } \sigma) \quad \frac{d^2 w_1}{dt^2} + a^2 \Delta^4 w_1 = 0.$$

Riassumendo, si ha che la funzione:

$$(16) \quad \begin{aligned} w(\xi, \eta, t) &= w_1(\xi, \eta, t) + w_2(\xi, \eta, t) = \\ &= \sum_v \left\{ d_v \cos(ta\sqrt{k_v}) + \frac{d'_v}{a\sqrt{k_v}} \text{sen}(ta\sqrt{k_v}) \right\} p_v(\xi, \eta) \end{aligned}$$

risolve completamente il problema enunciato al principio del presente paragrafo.

La forma (16) dell'espressione di  $w(\xi, \eta, t)$  ci dice poi che il moto vibratorio di una piastra elastica incastrata può ottenersi in generale mediante la sovrapposizione di infiniti moti vibratorii elementari della specie:

$$\left\{ d_v \cos(ta\sqrt{k_v}) + \frac{d'_v}{a\sqrt{k_v}} \text{sen}(ta\sqrt{k_v}) \right\} p_v(\xi, \eta).$$

9. Rammentiamo che, per giungere ai risultati testè enunciati, si è ammesso che la serie (15) fosse convergente uniformemente nel campo di variabilità formato da  $\sigma$  e dal tempo  $t$ . Può darsi che tale ipotesi possa dedursi senz'altro dalle condizioni già poste per la funzione  $f(\xi, \eta)$ . Noi qui dimostreremo che essa è certamente verificata, se si suppone inoltre che la funzione  $f(\xi, \eta)$  soddisfaccia alle condizioni:

$$(\text{nei punti di } s) \quad \Delta^4 f = 0, \quad \frac{d \Delta^4 f}{dn} = 0,$$

abbia le derivate del quinto ordine rispetto a  $\xi$  e a  $\eta$  finite e continue

in tutto il campo  $\sigma$  (i punti di  $s$  inclusi) e l'espressione  $\mathcal{A}^0 f$  sia atta all'integrazione nel campo  $\sigma$ .

Infatti, in virtù della supposizione fatta, si ha:

$$\begin{aligned} \int_{\sigma} \mathcal{A}^0 f \cdot \mathcal{A}^2 p_v d\sigma &= \int_{\sigma} \mathcal{A}^4 f \cdot \mathcal{A}^4 p_v d\sigma = k_v \int_{\sigma} p_v \cdot \mathcal{A}^4 f d\sigma = \\ &= k_v \int_{\sigma} f \cdot \mathcal{A}^4 p_v d\sigma = k_v^2 \int_{\sigma} f p_v d\sigma = k_v^2 d_v; \end{aligned}$$

per cui, rammentando la (12), risulta per  $i$  qualsiasi:

$$0 \leq \int_{\sigma} \left\{ \mathcal{A}^0 f - \sum_{\nu}^i d_{\nu} k_{\nu} \mathcal{A}^2 p_{\nu} \right\}^2 d\sigma = \int_{\sigma} \mathcal{A}^0 f^2 d\sigma - \sum_{\nu}^i d_{\nu}^2 k_{\nu}^2.$$

Da questa formola segue che la serie  $\sum_{\nu} d_{\nu}^2 k_{\nu}^2$  è convergente; ed allora basterà ripetere sulla serie (15) i ragionamenti del § 7, per dimostrare appunto che essa è convergente uniformemente nel campo di variabilità formato da  $\sigma$  e dal campo di variabilità del tempo  $t$ .

**Fisica** — *Azione delle onde elettriche sull'allungamento per magnetostrizione di un filo di ferro magnetizzato longitudinalmente* (1). Nota di L. TIERI, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Nel 1897 Rutherford mostrava (2) che fili sottili di ferro o di acciaio magnetizzati a saturazione costituiscono dei rivelatori di onde elettriche in quanto queste hanno per azione di alterare il momento magnetico del filo.

Marconi poi mostrava (3) che esiste sempre una variazione della magnetizzazione di un filo di ferro percorrente un ciclo magnetico e in generale in un punto qualunque dello stesso ciclo magnetico, sotto l'azione di onde elettriche. Le brusche variazioni del momento magnetico del filo venivano accusate da un telefono. Ora l'uso del telefono è comodo se l'apparecchio serve semplicemente da rivelatore di onde, ma non si presta per misure quantitative. Il metodo usato per queste misure è il magnetometrico, il quale però presenta parecchi inconvenienti (il principale, la lentezza con cui il magnetometro ci accusa le variazioni di energia magnetica del filo di ferro) inconvenienti che si eliminano se si ricorre al fenomeno della magnetostrizione.

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

(2) Phil. Trans. of the Roy. soc. of London, 1897.

(3) Proc. Roy. soc. London, 1902.

G. A. Rossi ha rivelato l'azione delle onde sulla torsione per magnetostrizione, e di questo risultato se ne è giovato per costruire dei rivelatori di onde elettromagnetiche (<sup>1</sup>).

Nel presente lavoro io mi propongo di studiare l'azione delle scariche oscillatorie sul momento magnetico di un filo di ferro magnetizzato longi-

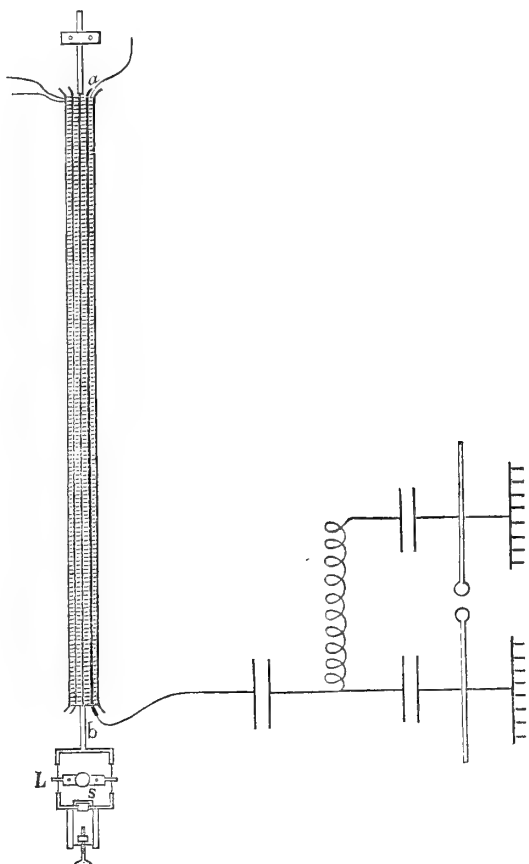


FIG. 1.

tudinalmente, rivelandola per mezzo della variazione di lunghezza subita dal filo stesso.

Il dispositivo di cui ho fatto uso nelle mie ricerche è schematicamente rappresentato dalla fig. 1.

Un filo di ferro dolce *a b*, ricotto prima di cimentarlo, della lunghezza di cm. 85 e del diametro di cm. 0,03, è mantenuto verticalmente nell'in-

(<sup>1</sup>) A. G. Rossi, *Nuovo sistema di rivelatori d'onde elettromagnetiche fondati sulla magnetostrizione*. Nuovo Cimento, serie V, vol. XV, pag 63.

terno di due bobine coassiali fatte su due tubi di vetro e lunghe anche cm. 85. La bobina interna è costituita da uno strato di filo di rame ricoperto del diametro di cm. 0,02 a nudo, e in essa vengono lanciate le onde; l'esterna, con cui viene magnetizzato longitudinalmente il filo di ferro, è composta di 6 strati dello stesso filo di rame ed ha 211 spire per centimetro.

Il filo di ferro è saldato a due pezzi d'ottone: l'uno fissato superiormente e l'altro congiunto all'estremità superiore di un apparecchio L ideato dal Righi <sup>(1)</sup> per la misura di piccoli spostamenti rettilinei; apparecchio che, costruito e regolato con cura, è di una sensibilità sorprendente. Un raggio luminoso riflesso dallo specchietto *s*, che fa parte dell'apparecchio del Righi, viene fatto cadere su una scala posta alla distanza di circa 4 metri dallo specchietto stesso.

Il filo di ferro viene ciclizzato magneticamente fra i campi  $\pm 13,25$  C. G. S. Lo spostamento massimo subito dal raggio luminoso sulla scala a causa della dilatazione magnetica del filo di ferro quando si percorre il ciclo magnetico è, nelle condizioni in cui opero, di circa cm. 6. Raggiunta la ciclizzazione, viene arrestata la variazione del campo magnetico in un punto qualunque. E, dipendentemente dal punto del ciclo in cui ci si arresta, lanciando una scarica oscillatoria nella bobina delle onde il raggio luminoso si sposta bruscamente e permanentemente o verso l'alto o verso il basso o non si sposta affatto. Uno spostamento minore e nello stesso senso producono una seconda e una terza scarica oscillatoria; le successive, in generale, non producono uno spostamento apprezzabile nelle condizioni in cui opero.

Adunque, per azione delle onde, un filo di ferro magnetizzato longitudinalmente subisce in generale una variazione di lunghezza; cosa da prevedersi in quanto le onde hanno in generale per effetto d'alterare il momento magnetico di un filo di ferro magnetizzato longitudinalmente.

L'apparecchio adoperato per generare le onde è schematicamente rappresentato nella fig. 1; e i seguenti risultati sperimentali furono ottenuti con una scintilla di cm. 0,8.

Ciclizzato longitudinalmente il filo di ferro fra i campi  $\pm 13,25$  C. G. S., mi fermavo ad un determinato valore del campo e notavo la posizione del raggio riflesso (punto del ciclo normale), poi lanciavo delle scariche oscillatorie nella bobina delle onde fino a che non avessero più un effetto apprezzabile sulla lunghezza del filo, e notavo la deviazione del raggio riflesso (punto del ciclo perturbato). Poi ciclizzavo di nuovo il filo di ferro fra  $\pm 13,25$  C. G. S., mi arrestavo ad un altro valore del campo e ripeteva le precedenti operazioni, e così di seguito. I risultati così ottenuti sono registrati nella seguente tabella:

(1) A. Righi, Rend. R. Acc. delle Scienze dell'Ist. di Bologna. Nuova serie, vol. I, (1896-97), pag. 185.

| CAMPI<br>IN UNITÀ<br>C. G. S. | DEVIAZIONI IN CENTIMETRI<br>DEL RAGGIO RIFLESSO |                  |
|-------------------------------|-------------------------------------------------|------------------|
|                               | Ciclo normale                                   | Ciclo perturbato |
| 0,00                          | 0,0                                             | 0,3              |
| 2,65                          | 2,0                                             | 1,7              |
| 5,30                          | 1,5                                             | — 0,7            |
| 7,95                          | — 0,5                                           | — 2,5            |
| 10,60                         | — 2,0                                           | — 3,6            |
| 13,25                         | — 3,5                                           | — 5,0            |
| 10,60                         | — 3,5                                           | — 4,5            |
| 7,95                          | — 3,3                                           | — 3,8            |
| 5,30                          | — 3,0                                           | — 3,0            |
| 2,65                          | — 2,0                                           | — 1,0            |
| 0,00                          | — 0,5                                           | 0,7              |
| — 2,65                        | 1,0                                             | 1,0              |
| — 5,30                        | 1,5                                             | — 0,7            |
| — 7,95                        | 0,5                                             | — 2,0            |
| — 10,60                       | — 2,0                                           | — 4,0            |
| — 13,25                       | — 3,5                                           | — 5,5            |
| — 10,60                       | — 3,5                                           | — 4,5            |
| — 7,95                        | — 3,0                                           | — 3,5            |
| — 5,30                        | — 2,1                                           | — 2,1            |
| — 2,65                        | — 1,2                                           | — 0,9            |
| 0,00                          | 0,0                                             | 0,3              |

E prendendo come ascisse i valori registrati nella prima colonna della precedente tabella e come ordinate quelli registrati nella seconda e nella terza

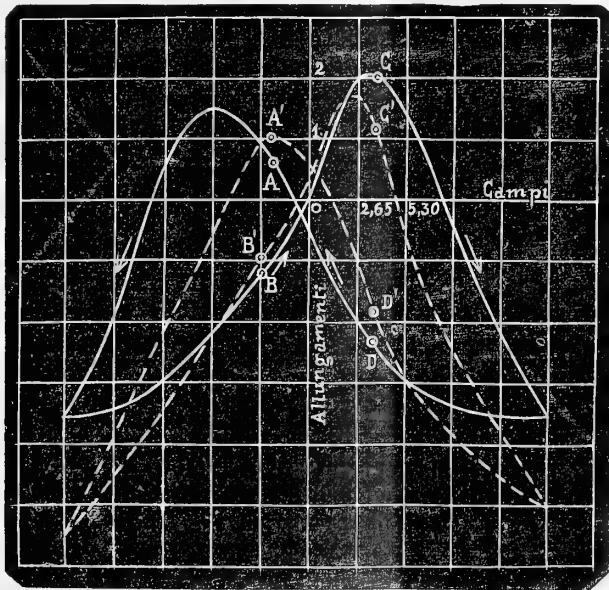


FIG. 2.

colonna, si ottiene la fig. 2; in cui il ciclo a linea continua rappresenta il ciclo normale degli allungamenti magnetici, quello tratteggiato rappresenta

il ciclo perturbato. È da notare la non molta regolarità del ciclo, causata probabilmente dalle piccole variazioni di temperatura a cui va soggetto il filo di ferro quando si ciclizza. La fig. 2 ricorda quelle da me ottenute con altre variabili studiando l'azione delle onde sui cicli magnetici per torsione <sup>(1)</sup>.

Nella fig. 3 sono riportate alcune fotografie, alquanto impiccolite, del raggio luminoso fatto cadere sopra un foglio di carta al bromuro che si spo-

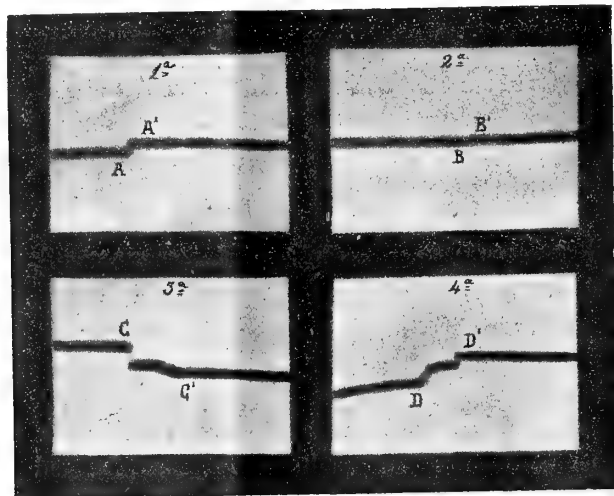


FIG. 3.

stava orizzontalmente nel senso della freccia. Le quattro fotografie si riferiscono rispettivamente ai punti A, B, C e D del ciclo della fig. 2. Nelle prime due fotografie è apprezzabile l'accorciamento del filo prodotto dalla sola prima scarica oscillatoria. Nella terza fotografia si vede nettamente l'allungamento brusco subito dal filo a causa della prima scarica oscillatoria. In essa si vede anche l'effetto di altre due scariche oscillatorie. Nella quarta fotografia invece si osserva l'accorciamento prodotto nel filo dalle tre prime scariche oscillatorie.

<sup>(1)</sup> L. Tieri, Memorie R. Acc. dei Lincei (anno CCCII, 1905), pag. 579.



**Fisica.** — *Radioattività di rocce della regione attraversata dalle linee di accesso al Sempione*<sup>(1)</sup>. Nota di G. GALLO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In seguito allo studio chimico-litologico eseguito in collaborazione coi sigg. prof. Giorgis G. e A. Stella <sup>(2)</sup> sopra numerosi campioni di rocce incontrate durante la costruzione delle linee di accesso al Sempione, per consiglio del prof. Giorgis, ho sottoposto gli stessi campioni ad alcune misure di radioattività, i risultati delle quali, credo che possano riuscire interessanti, per farsi un'idea sempre più approssimata della diffusione di sostanze radioattive sulla crosta terrestre.

Avrei voluto estendere il mio studio di radioattività anche alle varie sorgenti di acqua che scaturiscono dalle rocce già chimicamente e mineralogicamente studiate, ma diverse difficoltà mi impedirono finora di completare lo studio che mi riservo di fare a migliore occasione, e mi limito per ora ad esporre i risultati ottenuti coi materiali solidi.

L'apparecchio da me impiegato per le misure di radioattività fu quello di Curie, modificato dal Débièrre, fornito dalla casa Alvergniat-Chabaud di Parigi. Si compone di un elettroscopio ad una sola foglia d'oro fissata ad una lamina fissa di ottone, sostenuta da un pezzo isolante di composizione speciale. Il tutto è chiuso in una riserva metallica, munita su due faccie di due lastre di vetro. La parte destinata a contenere il materiale da sottoporsi ad esame è costituita da una cassetta metallica verniciata, chiusa, che porta lateralmente un cappello mobile che protegge due piatti circolari di latta (del diam. di 8 cm. ed alla distanza di 3 cm.), fra i quali si deve misurare la conduttanza dell'aria. Dei bastoncini che sostengono i due piatti, quello superiore attraversa per tutta la lunghezza la cassetta per appositi fori senza toccarla ed è sostenuto da un'asticina metallica che è fissata con un isolante alla parte superiore della cassetta, e che serve inoltre a caricare l'elettroscopio. L'altro piatto destinato a portare la sostanza è saldato col suo sostegno alla cassetta stessa, che stabilisce il contatto con terra. Allo scopo di evitare il disperdersi di polveri radioattive intorno all'elettroscopio, che sarebbe in tal modo messo fuori d'uso, e per impedire le azioni

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica applicata della R. Scuola Ingegneri di Roma.

(2) G. Gallo, G. Giorgis, A. Stella, *Studio chimico litologico di rocce della regione attraversata dalle linee di accesso al Sempione, e con appendice sulle acque della Galleria Elicoidale di Varzo*. Roma, tip. Squarci, 1906.

elettriche vicine. il collegamento del piatto superiore coll'elettroscopio, anzichè direttamente, è fatto coll'intermezzo di un filo lungo circa un metro e 50 cm., molto sottile, per diminuire la sua capacità e protetto prima da un manicotto di ebanite, e quindi da un cilindro metallico collegato a terra. Questo cilindro spezzato in tre, è chiuso alle estremità da due tappi isolanti, che sostengono il filo, e porta due piccole camere protette dalla polvere, che contengono delle sostanze dissecanti per assicurare l'isolamento completo.

Prima di procedere alle varie determinazioni fu campionato lo strumento con un voltmetro campione di Hartmann et Braunn, eseguendo la carica contemporanea, con due fili di eguale capacità, dell'elettroscopio e del voltmetro, per mezzo di un *replenisher* di lord Kelvin, strumento questo molto pratico, e che sostituisce opportunamente le ordinarie pile a secco. Per osservare la velocità di spostamento della foglia d'oro, si prende di mira un punto del bordo della stessa, mediante un microscopio fisso all'elettroscopio, e munito di un micrometro oculare. Mediante il voltmetro campione si può, da un'apposita curva ottenuta riportando sopra le ordinate il potenziale in Volt e sulle ascisse le divisioni della scala del micrometro fisso all'apparecchio, ricavare direttamente il potenziale corrispondente a ciascuna divisione della scala. Per mezzo di un orologio conta secondi, si tien conto del tempo necessario perchè l'immagine del punto preso di mira, si sposti sul micrometro di un certo numero di divisioni, e si può così misurare la dispersione dovuta o all'aria o alla sostanza radioattiva.

Prima di ogni misura si procedeva alla verificaione dell'isolamento, ed alla determinazione del valore della conducibilità normale dell'aria, notando il tempo necessario perchè la foglia dell'elettroscopio carica a 300 V si spostasse di 10 divisioni della scala, corrispondenti ad una dispersione di 40 V.

Quindi il materiale da sottoporre allo studio, in quantità di gr. 100, sottilmente polverizzato, veniva portato su un piatto mobile (allo scopo di impedire l'azione permanente delle sostanze radioattive sul piatto fisso) sopra il piatto inferiore dell'apparecchio, si copriva il tutto con l'apposito cappello, e si procedeva alla nuova carica dell'elettroscopio a 300 V. Si determinava quindi il tempo necessario per avere uno spostamento di 10 divisioni della foglia d'oro sulla scala, e la differenza fra la velocità di scarica dell'apparecchio a vuoto e quella in presenza della sostanza radioattiva, ci forniva in Volt il valore della dispersione prodotta da 100 gr. di sostanza.

I campioni di rocce sottoposti allo studio sono quelli stessi di cui nel citato lavoro sono riportate per esteso le diagnosi chimico-litologiche, e come dal punto di vista mineralogico-petrografico si credette opportuno di ridurle a 6 gruppi fondamentali, così pure dal punto di vista della loro radioattività, torna ovvio tener presente tale distinzione, perchè la radioattività varia col variare della composizione delle rocce stesse.

I gruppi sono i seguenti: I. Calcari, dolomie, gessi ed anidriti (Campioni 1-3); II. Calcescisti (Campioni 4-6); III. Micascisti (Campioni 7-8); IV. Filladi (Campioni 9-11); V. Gneis (Campioni 12-29); VI. Parti piritose (Campioni 30-32).

I campioni (1) erano stati raccolti qualche tempo prima di venire esaminati, e da ciascuno di essi si prelevano, possibilmente nelle parti interne, i 100 gr. di polvere da sottoporre allo studio della radioattività. Per ciascun campione vengono riportati i valori della dispersione in Volt per ora, prodotta da 100 gr. di sostanza.

#### I GRUPPO.

*Campione n. 1.* — Calcere cristallino, micaceo, cavernoso. Lungo la ferrovia Domodossola-Iselle, a monte della galleria del ponte dell'Orco. Volt-ora = zero.

*Campione n. 2.* — Scisto calcareo micaceo incoerente, nella galleria elicoidale di Varzo alla progressiva 1443,50 dall'imbocco sud di essa. Volt-ora = 1,4.

*Campione n. 3.* — Roccia gessoso-anidritica. Progressiva 1418 della galleria elicoidale di Varzo. Volt-ora = 1,6.

#### II GRUPPO.

*Campione n. 4.* — Calcescisto biotitico. Galleria elicoidale di Varzo. Progressiva 1197 dall'imbocco sud. La massa generale consta di un aggregato cristallino di quarzo e di calcite, con filaretti minutissimi, dove si collima la mica, accompagnata da fibrille di grafite, ed immersa in un aggregato di plaghe allungate di feldispato, associate a sciame di cristallini prismatici di tormalina, ed a fitte punteggiature di pirite, con alcune plaghette di epidoto e qua e là grani di titanite. Volt-ora = 17,3.

*Campione n. 5.* — Calcescisto anfibolico-epidotico. Galleria elicoidale di Varzo alla progressiva 328 dall'imbocco nord. Oltre l'anfibolo e gli epidoti si riscontrano al microscopio qua e là titanite in grani irregolari e quarzo. Volt-ora = 20,5.

*Campione n. 6.* — Calcescisto muscovitico. Fianco orientale del passo del Gries, a mezza costa al piede del Grieshorn sul confine italo-svizzero. Mentre i campioni di calcescisti nn. 4 e 5 provengono dalla zona più interna della regione, questo campione proviene invece dalla zona più esterna. Al microscopio appare formata di un aggregato di plaghe di quarzo e di calcite. Volt-ora = 8,3.

(1) Alla Direzione generale delle ex Strade Ferrate del Mediterraneo ed al professore ing. A. Stella che si sono prestati gentilmente per procurarmi i campioni, rendo pubblicamente i dovuti ringraziamenti.

III GRUPPO.

*Campione n. 7.* — Micascisto granitifero. Galleria elicoidale di Varzo alla progressiva 431 dall'imbocco sud. Oltre al quarzo V, che forma la massa principale, si hanno elementi micacei costituiti da muscovite, biotite e clorite, con granati irregolari di color roseo. Si riscontra inoltre al microscopio la presenza di tormalina ed apatite. Volt-ora = 7,5.

*Campione n. 8.* — Micascisto a placchette di biotite. Nel vallone di Neufelgiu presso la omonima baita. Il campione appartiene ad un tipo di speciali scisti micacei, che assomigliano a molti scisti (schistes lustrés) della Galleria del Sempione, ai quali del resto corrispondono geologicamente. È interessante in questo campione la presenza di grafite. Volt-ora = 6,2.

IV GRUPPO.

*Campione n. 9.* — Fillade grafitoidica a granati. Galleria elicoidale di Varzo progressiva 340-360 dall'imbocco nord. Presenta l'aspetto di scisto filladico plumbeo con lucentezza tendente al metallico. Tale lucentezza è dovuta a laminette grafitoidiche, diffuse specialmente nei minerali micacei della roccia. Volt-ora = 15,9

*Campioni nn. 10 e 11.* — Scisti sericitici di Vogogna, provenienti dalla cava che sovrasta la linea ferroviaria Domodossola-Arona, fra Ponte Masone e Vogogna-Sorao, caratterizzati mineralogicamente dalla presenza di molta sericite. N. 10, Volt-ora = 11,2. N. 11, Volt-ora = 9,8.

V GRUPPO. — ROCCE GNEISSICHE.

Queste rocce comprendenti i campioni 12-29, provengono tutte da gallerie praticate lungo la linea Domodossola-Iselle. Dal punto di vista geologico e dallo studio chimico-litologico, risulta giustificata la naturale divisione in tre sottogruppi delle rocce gneissiche qui prese in esame e cioè: 1) Ortogneiss delle masse gneissiche principali, geologicamente anteriori alla formazione dei calcescisti. 2) Paragneis spettanti alla formazione stessa dei calcescisti e dei micascisti. 3) Gneiss che sarebbero geologicamente *incertae sedis*, e che risultano quasi certamente paragneis, o equivalenti dei calcescisti e micascisti, o di natura geologica speciale, come il così detto Lebeudungneiss.

Il I sottogruppo comprende i campioni 12-19, e ad esso corrispondono quattro tipi diversi di gneiss che a seconda della località si distinguono in: *a*) gneiss di Beura (12), *b*) gneiss di Preglia (13-14-15), *c*) gneiss di Ponte dell'Orco (16-17) e *d*) gneiss di Val Diveria o Antigorio (18-19).

|                          |          |      |
|--------------------------|----------|------|
| Campione n. 12 . . . . . | Volt-ora | 7,2  |
| " " 13 . . . . .         | "        | 8,8  |
| " " 14 . . . . .         | "        | 30,5 |
| " " 15 . . . . .         | "        | 43,2 |
| " " 16 . . . . .         | "        | 32,3 |
| " " 17 . . . . .         | "        | 28,5 |
| " " 18 . . . . .         | "        | 36,6 |
| " " 19 . . . . .         | "        | 29,1 |

II sottogruppo. Campioni nn. 20-23. Le rocce gneissiche comprese in questo sottogruppo sono geognosticamente equivalenti di rocce che si possono ritenere parascisti, cioè di origine certamente sedimentaria, per quanto risulta dalla giacitura geologica. Così il campione n. 23 preso nella galleria elicoidale di Varzo, è intimamente inserito fra calcescisti, e così pure fra scisti calcarei analoghi si trova inserito il n. 21. D'altra parte il campione n. 22 alterna con scisti micacei, come quelli addietro studiati e dimostrati sedimentari, mentre il campione n. 20 trovasi inserito come filaretto nei micascisti che in Valle Antigorio equivalgono litologicamente e geologicamente ai micascisti granatiferi della galleria elicoidale, dimostrati pure sedimentari.

|                          |          |      |
|--------------------------|----------|------|
| Campione n. 20 . . . . . | Volt-ora | 2,2  |
| " " 21 . . . . .         | "        | 1,6  |
| " " 22 . . . . .         | "        | 4,2  |
| " " 23 . . . . .         | "        | 16,0 |

III sottogruppo. Campioni nn. 24-29. I due campioni 24-25 provengono da Colle Corona di Groppa interposti o sovrastanti ad una doppia zona calcareo-scistosa, mentre il campione n. 26 viene a trovarsi fra i calcari e calcescisti di Nembro in Val Cairasca, ed il campione n. 27 nella fascia superiore calcareo-scistosa di Alpe Lorino sopra Iselle. Il n. 28 infine proviene da un taglio della ferrovia a monte della galleria di Ponte dell'Orco, ed il campione n. 29 dalle Balze sotto Lago Nero, bacino della Frua.

|                          |          |      |
|--------------------------|----------|------|
| Campione n. 24 . . . . . | Volt-ora | 8,5  |
| " " 25 . . . . .         | "        | 2,2  |
| " " 26 . . . . .         | "        | 4,7  |
| " " 27 . . . . .         | "        | 6,8  |
| " " 28 . . . . .         | "        | 9,1  |
| " " 29 . . . . .         | "        | 12,4 |

VI GRUPPO. — PARTI PIRITOSE.

*Campioni nn. 30-31-32.* — Queste parti fortemente piritose incontrate lungo la linea Domodossola-Iselle, sono legate a vene di quarzo, e provengono sia dal gneiss di Preglia (camp. n. 30), sia dal gneiss di Antigorio (n. 31), sia infine dai micascisti di Varzo. In questi campioni l'analisi chimica ha riscontrato la presenza dell'oro, e l'analisi microscopica mosche di pirrotina, calcopirite, ed anche di galena.

La presenza dell'oro in questi campioni si accorda coll'esistenza dei noti filoni di pirite aurifera di Gondo, della medesima formazione, ed inoltre

dei filoni dell'Alfenza presso Crodo, nella medesima formazione dei micascisti.

|                          |          |      |
|--------------------------|----------|------|
| Campione n. 30 . . . . . | Volt-ora | 29,0 |
| " " 31 . . . . .         | "        | 36,0 |
| " " 32 . . . . .         | "        | 27,5 |

Riassumendo i risultati brevemente esposti, si rileva come le rocce calcareo-gessose (campioni 1-2-3) e le rocce comprese in zone calcareo-sciostose, come i campioni 20-26, o siano completamente inattivi, o manifestino una radioattività molto debole. Non così succede invece per gli ortogneiss, che per composizione chimica e coefficiente di acidità appartengono al gruppo dei magmi granitici eruttivi, intesi nel senso lato del Rosembuch: per questi l'attività si è manifestata abbastanza forte fino ad arrivare ad un valore massimo di 43,2 Volt-ora per il campione n. 15. È importante far notare inoltre come la radioattività si dimostri in generale accompagnata dalla presenza di alcuni minerali, come titanite e zircono.

Infine anche le parti piritose dei campioni 30-31-32 si sono manifestate abbastanza radioattive, senza però che si possa con sicurezza attribuire la loro attività ai solfuri metallici presenti, piuttosto che alla ganga gneissica che li accompagna.

Del resto la radioattività da me riscontrata in queste rocce si accorda completamente con uno studio eseguito dal Borne <sup>(1)</sup> sopra l'emanazione radioattiva delle acque sorgive della Galleria del Sempione, acque provenienti da rocce che geneticamente, geologicamente e mineralogicamente si avvicinano molto a quelle incontrate nelle vie di accesso al Sempione, e da me sottoposte ad esame. Il Borne deduce dalle sue determinazioni, che le sorgenti d'acqua sono molto diversamente fornite di emanazione, ma che le sorgenti più ricche in emanazione sono nettamente quelle che sgorgano dai gneiss, e dalle rocce granitiche.

*Fisica-terrestre. — La radiazione solare al Monte Rosa. — Osservazioni eseguite alla Capanna-Osservatorio Regina Margherita nell'anno 1907. Nota del dott. CAMILLO ALESSANDRI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.*

In una Nota precedente venne comunicato il materiale d'osservazione raccolto alla Capanna-Osservatorio Regina Margherita sul Monte Rosa negli anni 1905 e 1906. Riunisco nella seguente tabella il materiale d'osservazione relativo all'anno 1907. Valgono le medesime considerazioni generali fatte precedentemente, solo osservando che, per quanto riguarda l'umidità dell'aria, anziché il psicrometro venne usato un igrometro registratore giornaliero Richard grande modello, controllato e rettificato di quando in quando per confronto con un igrometro ad appannamento.

(<sup>1</sup>) Geogev. Borne (Jahrbuch der Radioakt. und Elektr. 1905).

**TABELLA III.**  
**OSSERVATORIO REGINA MARGHERITA - ANNO 1907.**

| Giorno | Ora<br>tempo<br>medio<br>Europa<br>Centrale | B<br>pres-<br>sione<br>in mm. | T<br>Temper.<br>dell'aria | U<br>Umidità<br>relativa | Direz-<br>zione | VENTO<br>in m. al<br>secondo | VOLTS<br>poten-<br>ziale<br>elettrico<br>dell'aria | Q <sub>e</sub><br>(pireto-<br>metro)<br>intensità<br>della<br>radiaz. θ | ATTINOMETRO DI ARAGO                    |                                            |                                              | Annotazioni                                                 |
|--------|---------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------|------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
|        |                                             |                               |                           |                          |                 |                              |                                                    |                                                                         | X<br>termo-<br>metro<br>a bulbo<br>nero | XI<br>termo-<br>metro<br>a bulbo<br>bianco | XII<br>diffe-<br>renza<br>attino-<br>metrica |                                                             |
| I      | II                                          | III                           | IV                        | V                        | VI              | VII                          | VIII                                               | IX                                                                      | X                                       | XI                                         | XII                                          |                                                             |
| Agosto | 14                                          | h m<br>9 30<br>439,0          | °<br>1,2                  | 52,0                     | W               | m<br>2,0                     | —                                                  | p. c.<br>—                                                              | 29,8                                    | 15,0                                       | 14,8                                         | giornata splendida, sereno perfettamente fin dopo tramonto. |
| "      | "                                           | "                             | 1,0                       | 39                       | "               | 2,0                          | —                                                  | —                                                                       | 30,6                                    | 15,6                                       | 15,0                                         |                                                             |
| "      | "                                           | "                             | 0,9                       | 36                       | "               | 2,0                          | —                                                  | —                                                                       | 30,5                                    | 15,2                                       | 15,3                                         |                                                             |
| "      | "                                           | "                             | 0,9                       | 45                       | "               | 2,0                          | —                                                  | —                                                                       | 30,5                                    | 15,0                                       | 15,5                                         |                                                             |
| "      | "                                           | "                             | 0,8                       | —                        | "               | 2,0                          | —                                                  | —                                                                       | 30,5                                    | 15,0                                       | 15,5                                         |                                                             |
| "      | "                                           | "                             | 0,7                       | —                        | "               | 2,0                          | —                                                  | —                                                                       | 31,5                                    | 15,5                                       | 15,5                                         |                                                             |
| "      | "                                           | "                             | 0,6                       | 58                       | "               | 2,0                          | —                                                  | —                                                                       | 31,5                                    | 15,5                                       | 15,5                                         |                                                             |
| "      | "                                           | "                             | 0,8                       | —                        | "               | 2,0                          | —                                                  | —                                                                       | 31,6                                    | 15,5                                       | 16,1                                         |                                                             |
| "      | "                                           | "                             | 0,8                       | —                        | "               | 2,0                          | —                                                  | —                                                                       | 31,8                                    | 15,4                                       | 17,4                                         |                                                             |
| "      | "                                           | "                             | 0,7                       | 59                       | "               | 2,0                          | —                                                  | —                                                                       | 32,0                                    | 15,5                                       | 16,5                                         |                                                             |
| "      | "                                           | "                             | 0,8                       | —                        | "               | 2,0                          | —                                                  | —                                                                       | 32,0                                    | 15,5                                       | 16,5                                         |                                                             |
| "      | "                                           | "                             | 0,7                       | 59                       | "               | 2,1                          | —                                                  | —                                                                       | 32,5                                    | 16,0                                       | 16,5                                         |                                                             |
| "      | "                                           | "                             | 0,6                       | —                        | "               | 2,0                          | —                                                  | —                                                                       | 32,8                                    | 16,6                                       | 16,2                                         |                                                             |
| "      | "                                           | "                             | 0,5                       | 57                       | "               | 1,8                          | —                                                  | —                                                                       | 33,0                                    | 17,1                                       | 15,9                                         |                                                             |
| "      | "                                           | "                             | 0,0                       | 58                       | "               | 1,5                          | —                                                  | —                                                                       | 32,7                                    | 17,0                                       | 15,7                                         |                                                             |
| "      | "                                           | "                             | 0,2                       | —                        | WNW             | 1,5                          | —                                                  | —                                                                       | 32,8                                    | 16,8                                       | 16,0                                         |                                                             |
| "      | "                                           | "                             | 0,4                       | 61                       | "               | 1,5                          | —                                                  | —                                                                       | 33,0                                    | 16,7                                       | 16,3                                         |                                                             |
| "      | "                                           | "                             | 0,3                       | —                        | "               | 1,8                          | —                                                  | —                                                                       | 33,0                                    | 16,6                                       | 16,4                                         |                                                             |
| "      | "                                           | 438,9                         | 0,5                       | 60                       | W               | 1,8                          | —                                                  | —                                                                       | 31,7                                    | 16,5                                       | 15,2                                         |                                                             |
| "      | "                                           | 438,7                         | 0,5                       | 58                       | "               | 1,5                          | —                                                  | —                                                                       | 28,0                                    | 14,2                                       | 13,8                                         |                                                             |
| "      | "                                           | 438,6                         | 0,7                       | 58                       | "               | 1,0                          | —                                                  | —                                                                       | 21,5                                    | 13,6                                       | 17,9                                         |                                                             |
| "      | "                                           | 438,5                         | 2,0                       | 73                       | WNW             | 1,5                          | —                                                  | —                                                                       | 32,8                                    | 16,8                                       | —                                            |                                                             |
| "      | "                                           | 438,4                         | 2,5                       | 78                       | "               | 0,3                          | —                                                  | —                                                                       | 6,8                                     | 1,0                                        | 5,0                                          |                                                             |
| "      | "                                           | —                             | 2,7                       | —                        | "               | 0,3                          | —                                                  | —                                                                       | 3,5                                     | 0,0                                        | 3,5                                          |                                                             |
| "      | "                                           | —                             | 2,7                       | —                        | "               | 0,3                          | —                                                  | —                                                                       | 3,0                                     | —                                          | 3,5                                          |                                                             |
| "      | "                                           | 438,3                         | 2,7                       | 79                       | "               | 0,3                          | —                                                  | —                                                                       | 1,0                                     | —                                          | 2,0                                          |                                                             |
| Agosto | 25                                          | 12 25                         | —                         | 27                       | WNW             | 1,1                          | —                                                  | —                                                                       | 26,7                                    | 13,0                                       | 13,7                                         | tempo variabile al mattino, bellissimo da mezzo-            |

**TABELLA III**  
**OSSERVATORIO REGINA MARGHERITA - ANNO 1907.**

(Continuazione)

| Giorno    | Ora<br>tempo<br>medio<br>Europa<br>Centrale | B<br>pres-<br>sione<br>in mm. | T<br>temper.<br>dell'aria | U<br>umidità<br>relativa | VENTO<br>Dire-<br>zione | VELOCITÀ<br>in m.al<br>secondo | VOLTS<br>poten-<br>ziale<br>elettrico<br>dell'aria | Q <sub>0</sub><br>(pirelo-<br>metro)<br>intensità<br>della<br>radiaz. $\theta$ | ATTINOMETRO DI ARAGO                    |                                            |                                              | Annotazioni                                                                                                                                                                                                    |
|-----------|---------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|           |                                             |                               |                           |                          |                         |                                |                                                    |                                                                                | X<br>termo-<br>metro<br>a bulbo<br>nero | XI<br>termo-<br>metro<br>a bulbo<br>bianco | XII<br>diffe-<br>renza<br>attino-<br>metrica |                                                                                                                                                                                                                |
| I         | II                                          | III                           | IV                        | V                        | VI                      | VII                            | VIII                                               | IX                                                                             | X                                       | XI                                         | XII                                          |                                                                                                                                                                                                                |
| Agosto    | 25                                          | h m                           |                           |                          |                         |                                |                                                    |                                                                                |                                         |                                            |                                              |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 12 40                                       | mm                            | —                         | —                        | WNW                     | 1,2                            | V.                                                 | P.c.                                                                           | 29,0                                    | 14,5                                       | 0                                            | giorno al tramonto.                                                                                                                                                                                            |
| "         | 13 12                                       | —                             | 1,0                       | 28 <sup>o</sup> /10      | "                       | 1,2                            | —                                                  | —                                                                              | 30,5                                    | 15,5                                       | 14,5                                         |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 13 30                                       | —                             | 0,5                       | 27                       | "                       | 1,2                            | —                                                  | —                                                                              | 31,0                                    | 16,0                                       | 15,0                                         |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 14 —                                        | 434,8                         | 0,5                       | 24                       | "                       | 1,2                            | —                                                  | —                                                                              | 31,5                                    | 15,2                                       | 16,3                                         |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 14 25                                       | —                             | 0,6                       | —                        | "                       | 1,5                            | —                                                  | —                                                                              | 31,2                                    | 15,8                                       | 15,4                                         |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 14 50                                       | —                             | 0,7                       | 27                       | "                       | 1,8                            | —                                                  | —                                                                              | 30,8                                    | 14,7                                       | 16,1                                         |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 15 12                                       | —                             | —                         | —                        | "                       | 1,8                            | —                                                  | —                                                                              | 30,5                                    | 14,5                                       | 16,0                                         |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 15 30                                       | —                             | 2,0                       | 28                       | "                       | 2,0                            | —                                                  | —                                                                              | 30,0                                    | 14,0                                       | 16,0                                         |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 15 46                                       | —                             | 2,3                       | 26                       | "                       | 2,0                            | —                                                  | —                                                                              | 30,0                                    | 13,5                                       | 16,5                                         |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 16 16                                       | 435,0                         | 3,4                       | 27                       | NW                      | 2,0                            | —                                                  | —                                                                              | 29,8                                    | 13,2                                       | 16,6                                         |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 16 30                                       | —                             | 3,6                       | 28                       | "                       | 2,0                            | —                                                  | —                                                                              | 29,0                                    | 12,5                                       | 16,5                                         |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 17 —                                        | 435,1                         | 4,2                       | 30                       | "                       | 2,5                            | —                                                  | —                                                                              | 28,0                                    | 12,0                                       | 16,0                                         |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 17 15                                       | —                             | 4,5                       | 29                       | "                       | 2,8                            | —                                                  | —                                                                              | 26,5                                    | 11,4                                       | 15,1                                         |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 17 45                                       | —                             | 5,0                       | 35                       | "                       | 3,0                            | —                                                  | —                                                                              | 22,5                                    | 8,5                                        | 14,0                                         |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 18 10                                       | 435,2                         | 5,6                       | 39                       | "                       | 3,2                            | —                                                  | —                                                                              | 18,5                                    | 6,7                                        | 11,8                                         |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 18 20                                       | —                             | 5,8                       | 40                       | "                       | 3,3                            | —                                                  | —                                                                              | 16,7                                    | 5,0                                        | 11,7                                         |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 18 30                                       | —                             | 6,0                       | 42                       | WNW                     | 3,3                            | —                                                  | —                                                                              | 14,5                                    | 4,6                                        | 9,9                                          |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 18 40                                       | —                             | 6,3                       | —                        | "                       | 3,3                            | —                                                  | —                                                                              | 11,5                                    | 2,0                                        | 9,5                                          |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 18 50                                       | —                             | 6,5                       | 45                       | "                       | 2,8                            | —                                                  | —                                                                              | 9,0                                     | 0,7                                        | 9,7                                          |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 19 —                                        | 435,3                         | 6,7                       | 46                       | "                       | 2,8                            | —                                                  | —                                                                              | 4,5                                     | —                                          | 5,5                                          |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 19 10                                       | —                             | 7,0                       | 46                       | "                       | 2,8                            | —                                                  | —                                                                              | 0,7                                     | —                                          | 4,2                                          |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 19 20                                       | 435,4                         | 7,2                       | 48                       | "                       | 2,8                            | —                                                  | —                                                                              | —                                       | 3,5                                        | 6,0                                          |                                                                                                                                                                                                                |
| Settembre | 6                                           | 436,5                         | 5,5                       | 76                       | NW                      | 6,5                            | —                                                  | —                                                                              | —                                       | —                                          | —                                            | Tempo splendido; sereno perfettamente tutto il giorno; il vento, però, disturba le osservazioni col pirlometro di Angström. — Si lavora per la montatura dell'attinometro Elster e Geitel e dell'elettrometro. |
| "         | 6 2                                         | —                             | 5,4                       | 76                       | "                       | 6,5                            | —                                                  | —                                                                              | —                                       | —                                          | —                                            |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 6 6                                         | —                             | 5,3                       | —                        | "                       | 6,0                            | —                                                  | —                                                                              | —                                       | —                                          | —                                            |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 6 17                                        | —                             | 5,0                       | —                        | "                       | 6,0                            | —                                                  | —                                                                              | —                                       | —                                          | —                                            |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 6 27                                        | —                             | 4,8                       | —                        | "                       | 6,0                            | —                                                  | —                                                                              | —                                       | —                                          | —                                            |                                                                                                                                                                                                                |
| "         | 6 30                                        | —                             | 4,5                       | 66                       | "                       | 5,8                            | —                                                  | —                                                                              | —                                       | —                                          | —                                            |                                                                                                                                                                                                                |



**TABELLA III.**  
**OSSERVATORIO REGINA MARGHERITA - ANNO 1907.**

(Continuazione)

| Giorno    | Ora tempo medio Europa Centrale | B<br>pressione in mm. | T<br>temper. dell'aria | U<br>umidità relativa | Direz. VENTO | VELOCI-<br>tà in m al<br>secondo | VOLTS<br>poten-<br>ziale<br>elettrico<br>dell'aria | Q <sub>0</sub><br>(pirelio-<br>metro)<br>intensità<br>della<br>radiaz. $\theta$ | ATTINOMETRO DI ARAGO                 |                                    | Annotazioni |
|-----------|---------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|--------------|----------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------|
|           |                                 |                       |                        |                       |              |                                  |                                                    |                                                                                 | termo-<br>metro<br>a bulbo<br>bianco | termo-<br>metro<br>a bulbo<br>nero |             |
| I         | II                              | III                   | IV                     | V                     | VI           | VII                              | VIII                                               | IX                                                                              | X                                    | XI                                 | XII         |
| Settembre | 6                               | mm                    | °                      | —                     | NW           | m                                | V                                                  | p. c.                                                                           | 16,3                                 | 6,0                                | 10,3        |
| "         | "                               | 640                   | 4,5                    | 65                    | "            | 5,8                              | —                                                  | —                                                                               | 17,3                                 | 6,5                                | 10,8        |
| "         | "                               | 645                   | 4,5                    | —                     | "            | 6,0                              | —                                                  | —                                                                               | 19,8                                 | 8,0                                | 11,8        |
| "         | "                               | 658                   | 4,2                    | 61                    | "            | 6,0                              | —                                                  | —                                                                               | 20,0                                 | 8,5                                | 11,5        |
| "         | "                               | 436,8                 | 4,0                    | —                     | "            | 6,0                              | —                                                  | —                                                                               | 20,2                                 | 8,6                                | 11,6        |
| "         | "                               | 76                    | —                      | —                     | "            | 6,0                              | —                                                  | —                                                                               | 20,5                                 | 9,0                                | 11,5        |
| "         | "                               | 710                   | —                      | 54                    | "            | 6,0                              | —                                                  | —                                                                               | 19,5                                 | 9,0                                | 10,5        |
| "         | "                               | 723                   | 3,8                    | —                     | "            | 7,0                              | —                                                  | —                                                                               | 20,0                                 | 8,5                                | 11,5        |
| "         | "                               | 730                   | —                      | 52                    | "            | 8,0                              | —                                                  | —                                                                               | 20,5                                 | 9,0                                | 11,5        |
| "         | "                               | 735                   | 3,6                    | —                     | "            | 8,5                              | —                                                  | —                                                                               | 22,0                                 | 10,0                               | 12,0        |
| "         | "                               | 740                   | —                      | —                     | "            | 8,5                              | —                                                  | —                                                                               | 21,5                                 | 9,5                                | 12,0        |
| "         | "                               | 750                   | —                      | —                     | "            | 9,0                              | —                                                  | —                                                                               | 25,0                                 | 11,5                               | 13,5        |
| "         | "                               | 437,0                 | 3,5                    | 50                    | "            | 9,0                              | —                                                  | —                                                                               | 26,5                                 | 12,5                               | 14,0        |
| "         | "                               | 810                   | —                      | —                     | "            | 10,0                             | —                                                  | —                                                                               | 27,0                                 | 13,0                               | 14,0        |
| "         | "                               | 831                   | 3,0                    | 49                    | "            | 10,0                             | —                                                  | —                                                                               | 28,5                                 | 13,5                               | 15,0        |
| "         | "                               | 840                   | —                      | —                     | "            | 10,0                             | —                                                  | —                                                                               | 27,5                                 | 13,0                               | 14,5        |
| "         | "                               | 856                   | —                      | —                     | "            | 10,0                             | —                                                  | —                                                                               | 27,0                                 | 13,0                               | 14,0        |
| "         | "                               | 92                    | 3,0                    | 40                    | "            | 10,0                             | —                                                  | —                                                                               | 27,5                                 | 13,3                               | 14,2        |
| "         | "                               | 910                   | —                      | —                     | "            | 10,0                             | —                                                  | —                                                                               | 28,0                                 | 13,5                               | 14,5        |
| "         | "                               | 915                   | —                      | 34                    | "            | 10,0                             | —                                                  | —                                                                               | 28,5                                 | 14,1                               | 14,4        |
| "         | "                               | 920                   | —                      | —                     | "            | 10,0                             | —                                                  | —                                                                               | 28,5                                 | 14,0                               | 14,5        |
| "         | "                               | 930                   | 3,0                    | 31                    | "            | 10,0                             | —                                                  | —                                                                               | 29,3                                 | 14,8                               | 14,5        |
| "         | "                               | 935                   | —                      | —                     | "            | 10,0                             | —                                                  | —                                                                               | 30,0                                 | 15,3                               | 14,7        |
| "         | "                               | 945                   | —                      | 21                    | "            | 10,0                             | —                                                  | —                                                                               | 30,0                                 | 15,5                               | 14,5        |
| "         | "                               | 955                   | 2,5                    | 17                    | "            | 10,0                             | —                                                  | —                                                                               | 30,3                                 | 16,0                               | 14,3        |
| "         | "                               | 10                    | 2,5                    | 17                    | "            | 10,0                             | —                                                  | —                                                                               | 30,3                                 | 15,5                               | 14,8        |
| "         | "                               | 1025                  | —                      | 15                    | "            | 10,0                             | —                                                  | —                                                                               | 30,5                                 | 15,7                               | 14,8        |
| "         | "                               | 1047                  | —                      | 22                    | "            | 10,0                             | —                                                  | —                                                                               | 31,0                                 | 15,0                               | 16,0        |
| "         | "                               | 11                    | 2,5                    | 22                    | "            | 10,0                             | —                                                  | —                                                                               | 29,8                                 | 14,4                               | 15,4        |

TABELLA III.  
OSSERVATORIO REGINA MARGHERITA - ANNO 1907.

(Continuazione)

| Giorno    | Ora<br>tempo<br>medio<br>Europa<br>Centrale | B<br>pres-<br>sione<br>in mm. | T<br>temper.<br>dell'aria | U<br>umidità<br>relativa | VENTO<br>Dire-<br>zione | VELOCITY<br>in m al<br>secondo | VOLTS<br>poten-<br>ziale<br>elettrico<br>dell'aria | Q <sub>o</sub><br>(pirelo-<br>metro)<br>intensità<br>della<br>radiaz. $\theta$ | ATTINOMETRO DI ARAGO               |                                      |                                       | Annotazioni |
|-----------|---------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-------------|
|           |                                             |                               |                           |                          |                         |                                |                                                    |                                                                                | termo-<br>metro<br>a bulbo<br>nero | termo-<br>metro<br>a bulbo<br>bianco | diffe-<br>renza<br>attino-<br>metrica |             |
| I         | II                                          | III                           | IV                        | V                        | VI                      | VII                            | VIII                                               | IX                                                                             | X                                  | XI                                   | XII                                   |             |
| Settembre | 6                                           | h. mm.                        | °                         | °/o                      |                         | m.                             | V                                                  | p. c.                                                                          | °                                  | °                                    | °                                     |             |
| "         | 11 25                                       | mm.                           | —                         | —                        | WNW                     | 10,0                           | —                                                  | —                                                                              | 29,2                               | 14,5                                 | 14,7                                  |             |
| "         | 11 30                                       |                               | — 3,0                     | 22°/o                    | "                       | 9,0                            | —                                                  | —                                                                              | 31,0                               | 15,0                                 | 16,0                                  |             |
| "         | 12 15                                       | 438,0                         | —                         | 33                       | "                       | 6,0                            | —                                                  | —                                                                              | 31,0                               | 16,0                                 | 15,0                                  |             |
| "         | 12 30                                       |                               | — 2,5                     | 34                       | "                       | 5,0                            | —                                                  | —                                                                              | 31,2                               | 16,3                                 | 14,9                                  |             |
| "         | 12 40                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 5,0                            | —                                                  | —                                                                              | 30,5                               | 16,4                                 | 14,1                                  |             |
| "         | 12 55                                       | 438,1                         | — 3,0                     | 31                       | "                       | 4,5                            | —                                                  | —                                                                              | 30,0                               | 15,5                                 | 14,5                                  |             |
| "         | 13 10                                       |                               | — 3,0                     | 28                       | "                       | 4,5                            | —                                                  | —                                                                              | 29,5                               | 15,0                                 | 14,5                                  |             |
| "         | 13 15                                       |                               | — 3,8                     | —                        | "                       | 4,0                            | —                                                  | —                                                                              | 29,4                               | 15,0                                 | 14,4                                  |             |
| "         | 13 30                                       | 438,1                         | — 4,8                     | 33                       | "                       | 6,5                            | —                                                  | —                                                                              | 29,0                               | 13,8                                 | 14,2                                  |             |
| "         | 14 5                                        |                               | —                         | —                        | "                       | 6,5                            | —                                                  | —                                                                              | 29,0                               | 18,5                                 | 15,5                                  |             |
| "         | 14 10                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 6,5                            | —                                                  | —                                                                              | 29,2                               | 13,5                                 | 15,7                                  |             |
| "         | 14 20                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 6,5                            | —                                                  | —                                                                              | 28,6                               | 13,3                                 | 15,3                                  |             |
| "         | 14 35                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 6,0                            | 1720                                               | —                                                                              | 28,0                               | 12,8                                 | 15,2                                  |             |
| "         | 15 —                                        | 438,1                         | — 5,0                     | 39                       | "                       | 5,5                            | 2200                                               | —                                                                              | 27,8                               | 12,6                                 | 15,2                                  |             |
| "         | 15 10                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 5,5                            | 2300                                               | —                                                                              | 28,0                               | 12,6                                 | 15,4                                  |             |
| "         | 15 20                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 5,5                            | 2100                                               | —                                                                              | 28,0                               | 12,6                                 | 15,4                                  |             |
| "         | 15 30                                       |                               | — 4,8                     | 44                       | "                       | 6,0                            | 2250                                               | —                                                                              | 28,5                               | 12,5                                 | 16,0                                  |             |
| "         | 15 35                                       | 438,1                         | —                         | —                        | "                       | 5,5                            | 2300                                               | —                                                                              | 28,0                               | 12,5                                 | 16,5                                  |             |
| "         | 16 —                                        | 438,2                         | — 4,6                     | 44                       | "                       | 5,5                            | 2300                                               | —                                                                              | 27,3                               | 12,5                                 | 14,8                                  |             |
| "         | 16 20                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 4,0                            | 2500                                               | —                                                                              | 27,0                               | 12,0                                 | 15,0                                  |             |
| "         | 16 35                                       |                               | —                         | 42                       | "                       | 4,5                            | 2550                                               | —                                                                              | 27,4                               | 11,7                                 | 15,7                                  |             |
| "         | 16 45                                       |                               | —                         | 41                       | "                       | 4,5                            | 2500                                               | —                                                                              | 27,0                               | 11,5                                 | 15,5                                  |             |
| "         | 16 50                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 4,5                            | 2450                                               | —                                                                              | 26,8                               | 11,5                                 | 15,3                                  |             |
| "         | 16 52                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 4,5                            | —                                                  | —                                                                              | 26,0                               | 11,0                                 | 15,0                                  |             |
| "         | 17 —                                        | 438,3                         | — 5,0                     | 40                       | "                       | 4,0                            | 2400                                               | —                                                                              | 25,2                               | 10,2                                 | 15,0                                  |             |
| "         | 17 5                                        |                               | —                         | —                        | "                       | 4,0                            | 2400                                               | —                                                                              | 25,0                               | 10,2                                 | 14,8                                  |             |
| "         | 17 20                                       |                               | —                         | 32                       | "                       | 4,5                            | 2200                                               | —                                                                              | 23,5                               | 9,2                                  | 14,3                                  |             |
| "         | 17 25                                       |                               | —                         | 31                       | "                       | 4,5                            | 2330                                               | —                                                                              | 23,2                               | 9,0                                  | 14,2                                  |             |
| "         | 17 39                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 4,5                            | 2300                                               | —                                                                              | 22,2                               | 8,5                                  | 13,7                                  |             |

(Continuazione)

**TABELLA III.**  
**OSSERVATORIO REGINA MARGHERITA - ANNO 1907.**

| Giorno    | Ora<br>tempo<br>medio<br>Europa<br>Centrale | B<br>pres-<br>sione<br>in mm. | T<br>temper.<br>dell'aria | U<br>umidità<br>relativa | VENTO<br>Dire-<br>zione | VELOCITY<br>in m al<br>secondo | VOLTS<br>poten-<br>ziale<br>elettro<br>dell'aria | Q <sub>0</sub><br>(pirelo-<br>metro)<br>intensità<br>della<br>radiaz. $\theta$ | ATTINOMETRO DI ARAGO                      |                                          |                                              | Annotazioni |
|-----------|---------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------|
|           |                                             |                               |                           |                          |                         |                                |                                                  |                                                                                | X<br>termo-<br>metro<br>a bulbo<br>bianco | XI<br>termo-<br>metro<br>a bulbo<br>nero | XII<br>diffe-<br>renza<br>attino-<br>metrica |             |
| I         | II                                          | III                           | IV                        | V                        | VI                      | VII                            | VIII                                             | IX                                                                             | X                                         | XI                                       | XII                                          |             |
| Settembre | 6                                           | h m                           |                           |                          |                         |                                |                                                  |                                                                                |                                           |                                          |                                              |             |
| "         | 17 50                                       | mm                            | —                         | —                        | WNW                     | 4,5                            | V                                                | P. c.                                                                          | 21,2                                      | 8,2                                      | 13,0                                         |             |
| "         | 18 —                                        | 438,4                         | — 5,0                     | 22                       | "                       | 4,5                            | 2200                                             | —                                                                              | 19,8                                      | 7,5                                      | 12,3                                         |             |
| "         | 18 10                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 5,0                            | 2200                                             | —                                                                              | 18,0                                      | 6,8                                      | 11,2                                         |             |
| "         | 18 20                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 5,0                            | 2100                                             | —                                                                              | 16,4                                      | 5,8                                      | 10,6                                         |             |
| "         | 18 25                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 5,0                            | 2250                                             | —                                                                              | 15,0                                      | 5,2                                      | 9,8                                          |             |
| "         | 18 30                                       |                               | —                         | 22                       | "                       | 5,0                            | 2200                                             | —                                                                              | 13,5                                      | 4,2                                      | 9,3                                          |             |
| "         | 18 35                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 5,0                            | 2150                                             | —                                                                              | 12,0                                      | 3,5                                      | 8,5                                          |             |
| "         | 18 36                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 5,0                            | 2100                                             | —                                                                              | 11,7                                      | 3,4                                      | 8,3                                          |             |
| "         | 18 41                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 5,0                            | 2150                                             | —                                                                              | 10,0                                      | 2,6                                      | 7,4                                          |             |
| "         | 18 45                                       |                               | —                         | 20                       | "                       | 5,0                            | 2000                                             | —                                                                              | 7,8                                       | 2,0                                      | 5,8                                          |             |
| "         | 18 50                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 5,0                            | 2150                                             | —                                                                              | 7,0                                       | 1,0                                      | 6,0                                          |             |
| "         | 18 55                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 5,0                            | 2150                                             | —                                                                              | 5,5                                       | 0,3                                      | 5,2                                          |             |
| "         | 18 58                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 5,0                            | 2150                                             | —                                                                              | 4,0                                       | — 0,5                                    | 4,5                                          |             |
| "         | 19 —                                        | 438,7                         | —                         | 19                       | "                       | 5,0                            | 2150                                             | —                                                                              | 3,0                                       | — 1,0                                    | 4,0                                          |             |
| "         | 19 1                                        |                               | —                         | —                        | "                       | 5,0                            | 2150                                             | —                                                                              | 2,5                                       | — 1,0                                    | 3,5                                          |             |
| "         | 19 3                                        |                               | —                         | —                        | "                       | 4,5                            | 2100                                             | —                                                                              | 1,7                                       | — 1,5                                    | 3,2                                          |             |
| "         | 19 4                                        |                               | —                         | —                        | "                       | 4,5                            | 2100                                             | —                                                                              | 1,4                                       | — 1,6                                    | 3,0                                          |             |
| "         | 19 45                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 4,5                            | 2100                                             | —                                                                              | 0,6                                       | — 2,0                                    | 2,6                                          |             |
| "         | 19 5                                        |                               | —                         | —                        | "                       | 4,5                            | 2150                                             | —                                                                              | —                                         | —                                        | —                                            |             |
| "         | 19 7                                        |                               | —                         | —                        | "                       | 4,5                            | 2200                                             | —                                                                              | —                                         | —                                        | —                                            |             |
| "         | 19 10                                       |                               | —                         | —                        | "                       | 4,5                            | 2220                                             | —                                                                              | —                                         | —                                        | —                                            |             |
| "         | 19 35                                       |                               | — 5,0                     | 19                       | "                       | 4,5                            | 2220                                             | —                                                                              | —                                         | —                                        | —                                            |             |
| "         | 22 10                                       | 439,1                         | — 5,3                     | 19                       | "                       | 4,5                            | 1750                                             | —                                                                              | —                                         | —                                        | —                                            |             |
| "         | 22 20                                       | —                             | — 5,5                     | 20                       | "                       | 4,5                            | 1450                                             | —                                                                              | —                                         | —                                        | —                                            |             |
| Settembre | 7                                           | 5 50                          | — 3,5                     | 1,5                      | NNW                     | 7,5                            | 1600                                             | —                                                                              | 4,0                                       | — 4,0                                    | 0,0                                          |             |
| "         | 5 52                                        | —                             | —                         | —                        | "                       | 7,5                            | 1600                                             | —                                                                              | 3,2                                       | — 3,5                                    | 0,2                                          |             |
| "         | 5 55                                        | —                             | —                         | —                        | "                       | 7,8                            | 1600                                             | —                                                                              | 1,5                                       | — 2,8                                    | 0,3                                          |             |
| "         | 5 58                                        | —                             | —                         | —                        | "                       | 7,8                            | 1600                                             | —                                                                              | 0,2                                       | — 2,0                                    | 2,2                                          |             |

Notte calma e serena; mattinata splendida; gior-  
nata superba; tramonto meraviglioso.

TABELLA III.  
OSSERVATORIO REGINA MARGHERITA - ANNO 1907.

(Continuazione)

| Giorno    | Ora<br>tempo<br>medio<br>Europa<br>Centrale | B<br>pres-<br>sione<br>in mm. | T<br>temper.<br>dell'aria | U<br>umidità<br>relativa | VENTO<br>Dire-<br>zione | VELOCI-<br>tà<br>in m. al<br>secondo | VOLTS<br>poten-<br>ziale<br>elettrico<br>dell'aria | Q <sub>0</sub><br>(pireto-<br>metro)<br>intensità<br>della<br>radiaz. $\theta$ | ATTINOMETRO DI ARAGO |              |                                              | A<br>nno-<br>tazioni |
|-----------|---------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------|--------------|----------------------------------------------|----------------------|
|           |                                             |                               |                           |                          |                         |                                      |                                                    |                                                                                | X<br>nero            | XI<br>bianco | XII<br>differe-<br>nza<br>attino-<br>metrica |                      |
| I         | II                                          | III                           | IV                        | V                        | VI                      | VII                                  | VIII                                               | IX                                                                             | X                    | XI           | XII                                          |                      |
| Settembre | 7                                           | h m<br>439, 1                 | °<br>-3,2                 | 14°/100                  | NNW                     | m<br>7,7                             | V<br>1600                                          | p. c.<br>—                                                                     | °<br>1,0             | °<br>-1,2    | °<br>0                                       |                      |
| "         | "                                           | 6 5                           | —                         | —                        | "                       | 7,7                                  | 1600                                               | —                                                                              | 3,0                  | 0,0          | 2,2                                          |                      |
| "         | "                                           | 6 10                          | —                         | —                        | "                       | 7,7                                  | 1650                                               | —                                                                              | 6,5                  | +1,0         | 3,0                                          |                      |
| "         | "                                           | 6 20                          | —                         | —                        | "                       | 7,7                                  | —                                                  | —                                                                              | 10,0                 | 3,0          | 7,0                                          |                      |
| "         | "                                           | 6 26                          | —                         | —                        | "                       | 7,7                                  | —                                                  | —                                                                              | 12,0                 | 4,0          | 8,0                                          |                      |
| "         | "                                           | 6 30                          | —2,8                      | 11                       | "                       | 7,7                                  | —                                                  | —                                                                              | 13,5                 | 5,0          | 8,5                                          |                      |
| "         | "                                           | 6 35                          | —                         | —                        | "                       | 7,7                                  | 1650                                               | —                                                                              | 15,0                 | 5,7          | 9,3                                          |                      |
| "         | "                                           | 6 40                          | —                         | —                        | "                       | 7,7                                  | —                                                  | —                                                                              | 16,0                 | 6,2          | 9,8                                          |                      |
| "         | "                                           | 6 47                          | —                         | —                        | "                       | 7,7                                  | —                                                  | —                                                                              | 17,7                 | 7,5          | 10,2                                         |                      |
| "         | "                                           | 6 53                          | —                         | —                        | "                       | 7,7                                  | 1700                                               | —                                                                              | 19,0                 | 8,0          | 11,0                                         |                      |
| "         | "                                           | 7 —                           | -2,8                      | 11                       | "                       | 7,5                                  | 1900                                               | —                                                                              | 20,3                 | 9,0          | 11,3                                         |                      |
| "         | "                                           | 7 5                           | —                         | —                        | "                       | 7,0                                  | 1850                                               | —                                                                              | 21,2                 | 9,5          | 11,7                                         |                      |
| "         | "                                           | 7 15                          | —                         | —                        | "                       | 7,0                                  | 1800                                               | —                                                                              | 22,5                 | 10,5         | 12,0                                         |                      |
| "         | "                                           | 7 23                          | —                         | —                        | "                       | 7,0                                  | 1820                                               | —                                                                              | 23,5                 | 11,3         | 12,2                                         |                      |
| "         | "                                           | 7 33                          | —                         | —                        | "                       | 7,0                                  | 1820                                               | 1,291                                                                          | 24,5                 | 12,0         | 12,5                                         |                      |
| "         | "                                           | 7 40                          | —2,6                      | —                        | "                       | 7,0                                  | 1850                                               | —                                                                              | 25,4                 | 12,5         | 12,9                                         |                      |
| "         | "                                           | 8 5                           | -2,5                      | 10                       | "                       | 7,0                                  | 1800                                               | —                                                                              | 27,5                 | 14,0         | 13,5                                         |                      |
| "         | "                                           | 8 22                          | —                         | —                        | "                       | 7,0                                  | 1800                                               | —                                                                              | 28,5                 | 14,5         | 14,0                                         |                      |
| "         | "                                           | 8 30                          | -2,5                      | 10                       | "                       | 7,0                                  | 1920                                               | —                                                                              | 28,5                 | 14,5         | 14,0                                         |                      |
| "         | "                                           | 8 36                          | —                         | —                        | "                       | 7,0                                  | 1840                                               | —                                                                              | 29,0                 | 15,0         | 14,0                                         |                      |
| "         | "                                           | 8 45                          | —                         | —                        | "                       | 7,0                                  | 1870                                               | —                                                                              | 29,2                 | 15,3         | 13,9                                         |                      |
| "         | "                                           | 8 56                          | —                         | —                        | "                       | 7,0                                  | 1800                                               | —                                                                              | 29,6                 | 15,7         | 13,9                                         |                      |
| "         | "                                           | 9 5                           | -2,5                      | 10                       | "                       | 6,0                                  | 1750                                               | —                                                                              | 30,0                 | 16,0         | 14,0                                         |                      |
| "         | "                                           | 9 55                          | -2,0                      | 12                       | N                       | 5,0                                  | 2000                                               | —                                                                              | 31,4                 | 26,0         | 15,4                                         |                      |
| "         | "                                           | 10 13                         | —                         | —                        | "                       | 4,3                                  | 1900                                               | 1,570                                                                          | —                    | —            | —                                            |                      |
| "         | "                                           | 10 25                         | —                         | —                        | "                       | 4,0                                  | 2000                                               | —                                                                              | 31,8                 | 17,9         | 13,9                                         |                      |
| "         | "                                           | 10 48                         | -0,1                      | 14                       | NNE                     | 3,5                                  | 2000                                               | 1,580                                                                          | 31,5                 | 18,0         | 13,5                                         |                      |
| "         | "                                           | 11 33                         | +1,0                      | 19                       | "                       | 3,0                                  | 2100                                               | 1,595                                                                          | 32,0                 | 18,0         | 14,0                                         |                      |
| "         | "                                           | 11 40                         | —                         | —                        | "                       | 2,5                                  | 2100                                               | —                                                                              | 32,0                 | 18,0         | 14,0                                         |                      |

(Continuazione)

TABELLA III.  
OSSERVATORIO REGINA MARGHERITA - ANNO 1907.

| Giorno    | Ora<br>tempo<br>medio<br>Europa<br>Centrale | B<br>pres-<br>sione<br>in mm. | T<br>temper.<br>dell'aria | U<br>umidità<br>relativa        | VENTO<br>Dire-<br>zione | V<br>velocità<br>in m. al<br>secondo | VOLTS<br>poten-<br>ziale<br>elettrico<br>dell'aria | Q <sub>o</sub><br>(pirelo-<br>metro)<br>intensità<br>della<br>radiaz. $\theta$ | ATTINOMETRO DI ARAGO         |                                            |                                              | A<br>n<br>n<br>o<br>t<br>a<br>z<br>i<br>o<br>n<br>i |
|-----------|---------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
|           |                                             |                               |                           |                                 |                         |                                      |                                                    |                                                                                | X<br>termo-<br>metro<br>nero | XI<br>termo-<br>metro<br>a bulbo<br>bianco | XII<br>diffe-<br>renza<br>attino-<br>metrica |                                                     |
| I         | II                                          | III                           | IV                        | V                               | VI                      | VII                                  | VIII                                               | IX                                                                             | X                            | XI                                         | XII                                          |                                                     |
| Settembre | 7                                           | h m                           | °                         | —                               | NE                      | m                                    | V                                                  | p. c.                                                                          | °                            | °                                          | °                                            |                                                     |
| "         | 11 55                                       | mm                            | —                         | 19 <sup>o</sup> / <sub>10</sub> | "                       | 2,5                                  | 2200                                               | —                                                                              | 33,4                         | 18,4                                       | 15,0                                         |                                                     |
| "         | 12 —                                        | 440,3                         | + 1,3                     | —                               | "                       | 2,0                                  | —                                                  | —                                                                              | 33,6                         | 19,0                                       | 14,6                                         |                                                     |
| "         | 12 20                                       | —                             | —                         | —                               | "                       | 1,0                                  | 2350                                               | —                                                                              | 34,0                         | 19,2                                       | 14,8                                         |                                                     |
| "         | 12 40                                       | —                             | —                         | 21                              | "                       | 1,0                                  | 2500                                               | —                                                                              | 34,8                         | 19,8                                       | 15,0                                         |                                                     |
| "         | 12 45                                       | —                             | —                         | —                               | "                       | 1,0                                  | 2400                                               | —                                                                              | 35,0                         | 20,2                                       | 14,8                                         |                                                     |
| "         | 12 55                                       | —                             | —                         | —                               | "                       | 1,0                                  | 2600                                               | —                                                                              | 35,5                         | 21,0                                       | 14,5                                         |                                                     |
| "         | 13 3                                        | 440,5                         | - 1,5                     | 22                              | "                       | 1,0                                  | 2450                                               | 1,613                                                                          | 36,0                         | 21,5                                       | 14,5                                         |                                                     |
| "         | 13 5                                        | —                             | —                         | —                               | "                       | 1,0                                  | 2600                                               | —                                                                              | 35,5                         | 21,5                                       | 14,0                                         |                                                     |
| "         | 13 25                                       | —                             | + 1,6                     | 23                              | "                       | 1,0                                  | 2600                                               | —                                                                              | 35,4                         | 21,2                                       | 14,2                                         |                                                     |
| "         | 13 30                                       | —                             | —                         | —                               | "                       | 0,3                                  | 2650                                               | —                                                                              | 35,5                         | 21,5                                       | 14,0                                         |                                                     |
| "         | 13 50                                       | —                             | + 2,0                     | —                               | E NE                    | 0,2                                  | 2700                                               | —                                                                              | 36,4                         | 22,5                                       | 13,9                                         |                                                     |
| "         | 14 5                                        | 440,6                         | + 2,0                     | 21                              | "                       | 0,2                                  | 3000                                               | —                                                                              | 36,4                         | 23,0                                       | 13,4                                         |                                                     |
| "         | 14 15                                       | —                             | 0,3                       | 17                              | "                       | 0,2                                  | 2800                                               | —                                                                              | 36,4                         | 23,3                                       | 13,1                                         |                                                     |
| "         | 14 56                                       | 440,8                         | —                         | 14                              | "                       | 0,2                                  | 2750                                               | —                                                                              | 34,5                         | 21,5                                       | 13,0                                         |                                                     |
| "         | 15 10                                       | —                             | + 2,3                     | 13                              | "                       | 0,2                                  | 2700                                               | —                                                                              | 34,3                         | 20,7                                       | 13,6                                         |                                                     |
| "         | 15 35                                       | —                             | + 0,8                     | 13                              | "                       | 0,2                                  | 2700                                               | —                                                                              | 34,0                         | 19,0                                       | 15,0                                         |                                                     |
| "         | 15 48                                       | —                             | + 0,8                     | 14                              | "                       | 0,2                                  | 2700                                               | —                                                                              | 33,6                         | 18,6                                       | 15,0                                         |                                                     |
| "         | 15 50                                       | —                             | + 0,8                     | —                               | "                       | 0,2                                  | 2700                                               | —                                                                              | 33,5                         | 18,5                                       | 15,0                                         |                                                     |
| "         | 16 5                                        | 440,8                         | + 0,8                     | 15                              | "                       | 0,3                                  | 2600                                               | —                                                                              | 32,5                         | 17,5                                       | 15,0                                         |                                                     |
| "         | 16 15                                       | —                             | + 0,6                     | 16                              | "                       | 0,3                                  | 2600                                               | —                                                                              | 32,1                         | 17,4                                       | 14,7                                         |                                                     |
| "         | 16 35                                       | —                             | —                         | —                               | "                       | 0,3                                  | 2680                                               | —                                                                              | 31,5                         | 17,2                                       | 14,3                                         |                                                     |
| "         | 16 40                                       | —                             | —                         | 17                              | "                       | 0,3                                  | 2640                                               | —                                                                              | 31,5                         | 16,5                                       | 15,0                                         |                                                     |
| "         | 16 45                                       | —                             | 0,0                       | —                               | "                       | 0,3                                  | 2570                                               | —                                                                              | 30,0                         | 16,0                                       | 14,0                                         |                                                     |
| "         | 16 49                                       | —                             | —                         | —                               | "                       | 0,5                                  | 2600                                               | —                                                                              | 29,3                         | 15,3                                       | 14,0                                         |                                                     |
| "         | 17                                          | 440,8                         | - 0,2                     | 17                              | NW                      | 0,5                                  | 2400                                               | —                                                                              | 27,2                         | 13,8                                       | 13,4                                         |                                                     |
| "         | 17 20                                       | —                             | —                         | —                               | "                       | 0,5                                  | 2500                                               | —                                                                              | 26,5                         | 13,5                                       | 13,0                                         |                                                     |
| "         | 17 30                                       | —                             | 0,5                       | 13                              | "                       | 0,6                                  | 2500                                               | —                                                                              | 26,2                         | 13,0                                       | 13,2                                         |                                                     |
| "         | 17 35                                       | —                             | —                         | —                               | "                       | 0,6                                  | 2500                                               | —                                                                              | 25,5                         | 12,5                                       | 13,0                                         |                                                     |
| "         | 17 40                                       | 440,8                         | - 0,6                     | —                               | "                       | 0,6                                  | 2500                                               | —                                                                              | —                            | —                                          | —                                            |                                                     |

TABELLA III.  
OSSERVATORIO REGINA MARGHERITA - ANNO 1907.

(Continuazione)

| Giorno    | Ora<br>tempo<br>medio<br>Europa<br>Centrale | B<br>pres-<br>sione<br>in mm. | T<br>temper.<br>dell'aria | U<br>umidità<br>relativa | Dive-<br>zione | VENTO       |                                        | VOLTS<br>poten-<br>ziale<br>elettrico<br>dell'aria | Q <sub>0</sub><br>(pitelio-<br>metro)<br>intensità<br>della<br>radiaz. $\theta$ | ATTINOMETRO DI ARAGO                    |                                            |                                              | Annotazioni |
|-----------|---------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------------|----------------|-------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------|
|           |                                             |                               |                           |                          |                | VI<br>ziona | VII<br>velocità<br>in m. al<br>secondo |                                                    |                                                                                 | X<br>termo-<br>metro<br>a bulbo<br>nero | XI<br>termo-<br>metro<br>a bulbo<br>bianco | XII<br>diffe-<br>renza<br>attino-<br>metrica |             |
| Settembre | 7                                           | h m<br>17 45                  | 0,8                       | 12%                      | NW             | m<br>0,6    | V<br>2560                              | p. c.                                              | °<br>12,5                                                                       | °<br>25,0                               | °<br>12,5                                  | °<br>12,5                                    |             |
| "         | "                                           | 17 50                         | —                         | —                        | "              | 0,6         | 2500                                   | —                                                  | °<br>24,0                                                                       | —                                       | °<br>12,0                                  | °<br>14,0                                    |             |
| "         | "                                           | 17 54                         | —                         | —                        | "              | 0,6         | 2400                                   | —                                                  | °<br>23,5                                                                       | —                                       | °<br>11,5                                  | °<br>12,0                                    |             |
| "         | "                                           | 18 —                          | 1,3                       | 13                       | "              | 0,6         | 2350                                   | —                                                  | °<br>22,2                                                                       | —                                       | °<br>10,5                                  | °<br>11,7                                    |             |
| "         | "                                           | 18 5                          | —                         | —                        | "              | 0,6         | 2300                                   | —                                                  | °<br>21,0                                                                       | —                                       | °<br>10,0                                  | °<br>11,0                                    |             |
| "         | "                                           | 18 8                          | —                         | —                        | "              | 0,6         | 2100                                   | —                                                  | °<br>20,5                                                                       | —                                       | °<br>9,5                                   | °<br>11,0                                    |             |
| "         | "                                           | 18 11                         | —                         | —                        | "              | 0,1         | 2130                                   | —                                                  | °<br>19,7                                                                       | —                                       | °<br>9,0                                   | °<br>10,7                                    |             |
| "         | "                                           | 18 15                         | —                         | 15                       | "              | 1,0         | 2300                                   | —                                                  | °<br>18,8                                                                       | —                                       | °<br>8,5                                   | °<br>10,3                                    |             |
| "         | "                                           | 18 20                         | —                         | —                        | "              | 1,0         | 2250                                   | —                                                  | °<br>18,0                                                                       | —                                       | °<br>7,5                                   | °<br>10,5                                    |             |
| "         | "                                           | 18 25                         | —                         | —                        | "              | 1,0         | 2250                                   | —                                                  | °<br>16,5                                                                       | —                                       | °<br>7,0                                   | °<br>9,5                                     |             |
| "         | "                                           | 18 30                         | 2,1                       | 16                       | "              | 1,5         | 2220                                   | —                                                  | °<br>15,5                                                                       | —                                       | °<br>6,3                                   | °<br>9,2                                     |             |
| "         | "                                           | 18 35                         | —                         | —                        | "              | 1,5         | 2200                                   | —                                                  | °<br>13,5                                                                       | —                                       | °<br>5,5                                   | °<br>8,0                                     |             |
| "         | "                                           | 18 38                         | —                         | —                        | "              | 1,5         | 2200                                   | 0,593                                              | °<br>12,0                                                                       | —                                       | °<br>4,5                                   | °<br>7,5                                     |             |
| "         | "                                           | 18 43                         | —                         | —                        | "              | 1,5         | 2200                                   | 0,571                                              | °<br>9,0                                                                        | —                                       | °<br>3,0                                   | °<br>6,0                                     |             |
| "         | "                                           | 18 46                         | 2,7                       | —                        | "              | 1,5         | 2230                                   | 0,539                                              | —                                                                               | —                                       | —                                          | —                                            |             |
| "         | "                                           | 18 48                         | —                         | —                        | "              | 1,5         | 2300                                   | (0,416)                                            | —                                                                               | —                                       | —                                          | —                                            |             |
| "         | "                                           | 18 50                         | —                         | —                        | "              | 1,5         | 2300                                   | (0,279)                                            | —                                                                               | —                                       | —                                          | —                                            |             |
| "         | "                                           | 18 53                         | —                         | —                        | "              | 1,5         | 2300                                   | (0,279)                                            | —                                                                               | —                                       | —                                          | —                                            |             |
| "         | "                                           | 18 55                         | —                         | —                        | "              | 1,8         | —                                      | (0,202)                                            | —                                                                               | —                                       | —                                          | —                                            |             |
| "         | "                                           | 18 58                         | —                         | —                        | "              | 1,8         | —                                      | (0,202)                                            | —                                                                               | —                                       | —                                          | —                                            |             |
| "         | "                                           | 19 —                          | 3,2                       | 16                       | "              | 1,8         | 2300                                   | —                                                  | °<br>3,0                                                                        | —                                       | °<br>0,0                                   | °<br>3,0                                     |             |
| "         | "                                           | 19 1                          | —                         | —                        | "              | 1,8         | —                                      | —                                                  | °<br>2,5                                                                        | —                                       | °<br>0,5                                   | °<br>3,0                                     |             |
| "         | "                                           | 19 2                          | —                         | —                        | "              | 1,7         | —                                      | —                                                  | °<br>2,0                                                                        | —                                       | °<br>0,7                                   | °<br>2,7                                     |             |
| "         | "                                           | 19 3                          | —                         | —                        | "              | 1,7         | —                                      | —                                                  | °<br>1,5                                                                        | —                                       | °<br>1,0                                   | °<br>2,5                                     |             |
| "         | "                                           | 19 25                         | 3,8                       | 16                       | "              | 1,7         | 2300                                   | —                                                  | —                                                                               | —                                       | —                                          | —                                            |             |
| Settembre | 8                                           | 5 52                          | 4,2                       | 10                       | NW             | 2,0         | 1550                                   | —                                                  | °<br>4,5                                                                        | —                                       | °<br>5,0                                   | °<br>0,5                                     |             |
| "         | "                                           | 5 56                          | —                         | —                        | "              | 2,0         | —                                      | —                                                  | °<br>3,0                                                                        | —                                       | °<br>4,5                                   | °<br>1,5                                     |             |
| "         | "                                           | 5 59                          | —                         | —                        | "              | 2,0         | —                                      | —                                                  | °<br>1,5                                                                        | —                                       | °<br>3,5                                   | °<br>2,0                                     |             |

Giornata splendida; sereno perfettamente tutto il giorno; temperatura mite; aria calma; cielo intesamente azzurro.

TABELLA III.  
OSSERVATORIO REGINA MARGHERITA - ANNO 1907.

(Continuazione)

| Giorno      | Ora<br>tempo<br>medio<br>Europa<br>Centrale | B<br>pres-<br>sione<br>in mm. | T<br>Temper.<br>dell'aria | U<br>Umidità<br>relativa | DIRE-<br>ZIONE | VENTO<br>in m. al<br>secondo | VOLTS<br>poten-<br>ziale<br>elettrico<br>dell'aria | Q <sub>o</sub><br>(pirelo-<br>metro)<br>intensità<br>della<br>radiaz. θ | ATTINOMETRO DI ARAGO    |                                      |                                     | Annotazioni |
|-------------|---------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------------|----------------|------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------|
|             |                                             |                               |                           |                          |                |                              |                                                    |                                                                         | termo-<br>metro<br>nero | termo-<br>metro<br>a bulbo<br>bianco | diffe-<br>renza<br>admo-<br>metrica |             |
| I           | II                                          | III                           | IV                        | V                        | VI             | VII                          | VIII                                               | IX                                                                      | X                       | XI                                   | XII                                 |             |
| Settembre 8 | h m<br>6 —                                  | mm<br>440,6                   | °<br>— 4,3                | 10 %                     | NW             | m<br>0,0                     | V<br>1600                                          | P. c.<br>—                                                              | °<br>+ 0,0              | °<br>— 2,5                           | °<br>2,5                            |             |
| "           | 6 6                                         | 440,6                         | — 4,2                     | "                        | "              | 2,0                          | 1600                                               | (0,494)                                                                 | —                       | — 1,5                                | 3,5                                 |             |
| "           | 6 11                                        | —                             | — 4,1                     | "                        | "              | 2,0                          | 1620                                               | (0,582)                                                                 | +                       | — 0,5                                | 4,5                                 |             |
| "           | 6 13                                        | —                             | "                         | "                        | "              | "                            | 1625                                               | —                                                                       | 5,0                     | 0,0                                  | 5,0                                 |             |
| "           | 6 15                                        | —                             | "                         | "                        | "              | "                            | 1630                                               | 0,645                                                                   | —                       | —                                    | —                                   |             |
| "           | 6 19                                        | —                             | — 4,0                     | "                        | "              | "                            | 1640                                               | 0,677                                                                   | 7,6                     | 1,5                                  | 6,1                                 |             |
| "           | 6 21                                        | —                             | — 3,9                     | "                        | "              | "                            | 1650                                               | 0,712                                                                   | —                       | —                                    | —                                   |             |
| "           | 6 24                                        | —                             | —                         | "                        | "              | "                            | 1650                                               | —                                                                       | 9,2                     | 2,5                                  | 6,7                                 |             |
| "           | 6 28                                        | —                             | —                         | "                        | "              | "                            | —                                                  | 0,781                                                                   | —                       | —                                    | —                                   |             |
| "           | 6 29                                        | —                             | —                         | "                        | "              | "                            | 1680                                               | 0,795                                                                   | 11,5                    | 4,0                                  | 7,5                                 |             |
| "           | 6 35                                        | —                             | —                         | "                        | "              | 1,8                          | 1700                                               | 0,853                                                                   | 13,2                    | 5,0                                  | 8,2                                 |             |
| "           | 6 42                                        | —                             | — 3,5                     | "                        | "              | "                            | 1700                                               | —                                                                       | 15,0                    | 6,1                                  | 8,9                                 |             |
| "           | 6 52                                        | —                             | —                         | "                        | "              | 1,5                          | —                                                  | 1,048                                                                   | —                       | —                                    | —                                   |             |
| "           | 6 56                                        | —                             | — 3,0                     | "                        | "              | "                            | 1650                                               | —                                                                       | 18,5                    | 8,5                                  | 9,0                                 |             |
| "           | 7 —                                         | 440,6                         | —                         | "                        | "              | "                            | 1700                                               | —                                                                       | 19,5                    | 9,4                                  | 10,1                                |             |
| "           | 7 12                                        | 440,6                         | —                         | "                        | "              | 1,0                          | 1800                                               | 1,132                                                                   | 22,0                    | 11,0                                 | 11,0                                |             |
| "           | 7 19                                        | —                             | — 2,5                     | "                        | "              | "                            | 1780                                               | —                                                                       | 23,0                    | 12,0                                 | 11,0                                |             |
| "           | 7 23                                        | —                             | —                         | "                        | "              | 0,8                          | —                                                  | 1,237                                                                   | —                       | —                                    | —                                   |             |
| "           | 7 37                                        | —                             | — 2,3                     | "                        | "              | 0,7                          | 1790                                               | 1,282                                                                   | 25,5                    | 13,6                                 | 11,9                                |             |
| "           | 7 57                                        | —                             | — 1,7                     | "                        | "              | 0,6                          | 1790                                               | 1,332                                                                   | 27,5                    | 15,0                                 | 12,5                                |             |
| "           | 8 11                                        | 440,8                         | — 1,6                     | "                        | "              | 0,6                          | 1800                                               | 1,384                                                                   | 28,5                    | 15,5                                 | 13,0                                |             |
| "           | 8 26                                        | —                             | — 1,5                     | 9                        | "              | 0,6                          | 1900                                               | 1,431                                                                   | 29,5                    | 16,5                                 | 13,0                                |             |
| "           | 8 36                                        | —                             | — 1,0                     | "                        | "              | 0,5                          | —                                                  | 1,451                                                                   | —                       | —                                    | —                                   |             |
| "           | 9 6                                         | 440,9                         | — 0,8                     | "                        | "              | 0,2                          | 2000                                               | 1,456                                                                   | 31,6                    | 18,9                                 | 12,7                                |             |
| "           | 9 36                                        | —                             | 0,0                       | "                        | NW             | 0,1                          | 2000                                               | 1,530                                                                   | 32,0                    | 19,2                                 | 12,8                                |             |
| "           | 9 51                                        | —                             | + 0,5                     | "                        | SW             | 0,1                          | 2100                                               | 1,540                                                                   | 32,5                    | 20,2                                 | 13,3                                |             |
| "           | 10 6                                        | 441,0                         | + 0,8                     | "                        | SW             | 0,1                          | 2100                                               | 1,549                                                                   | 32,8                    | 20,4                                 | 12,4                                |             |
| "           | 10 17                                       | —                             | + 1,0                     | 8                        | "              | 0,1                          | 2300                                               | —                                                                       | 33,8                    | 20,6                                 | 13,2                                |             |
| "           | 10 30                                       | —                             | —                         | 6                        | "              | 0,1                          | —                                                  | 1,556                                                                   | —                       | —                                    | —                                   |             |

TABELLA III  
OSSERVATORIO REGINA MARGHERITA - ANNO 1907.

(Continuazione)

| Giorno    | Ora<br>tempo<br>medio<br>Europa<br>Centrale | B<br>pres-<br>sione<br>in mm. | T<br>temper.<br>dell'aria | U<br>umidità<br>relativa | VENTO<br>Direz-<br>zione | VELOCI-<br>tà in m. al<br>secondo | VOLTS<br>poten-<br>ziale<br>elettrico | Q<br>(nirio-<br>metro<br>intensità<br>della<br>radiaz. $\theta$ ) | ATTINOMETRO DI ARAGO               |                                      | Annotazioni |
|-----------|---------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-------------|
|           |                                             |                               |                           |                          |                          |                                   |                                       |                                                                   | termo-<br>metro<br>a bulbo<br>nero | termo-<br>metro<br>a bulbo<br>bianco |             |
| I         | II                                          | III                           | IV                        | V                        | VI                       | VII                               | VIII                                  | IX                                                                | X                                  | XI                                   | XII         |
| Settembre | 8                                           | h. m.                         |                           |                          |                          |                                   |                                       |                                                                   |                                    |                                      |             |
| "         | 10 45                                       | mm                            | + 1,4                     | 4%                       | SW                       | m                                 | V                                     | p. e.                                                             | 33,6                               | 20,6                                 | 13,0        |
| "         | 11 31                                       | 441,1                         | —                         | "                        | "                        | 0,1                               | 2100                                  | —                                                                 | 35,1                               | 21,5                                 | 13,6        |
| "         | 11 56                                       | 441,1                         | + 1,7                     | 4                        | "                        | 0,1                               | 1900                                  | 1,590                                                             | 36,6                               | 19,3                                 | 16,7        |
| "         | 12 41                                       | —                             | + 1,5                     | 5                        | "                        | 0,2                               | 2000                                  | 1,600                                                             | 35,2                               | 19,8                                 | 15,9        |
| "         | 13 11                                       | —                             | + 1,2                     | 7                        | "                        | 0,2                               | 1800                                  | 1,610                                                             | 36,6                               | 20,5                                 | 16,1        |
| "         | 13 31                                       | 441,2                         | + 0,5                     | 9                        | "                        | 0,1                               | 2200                                  | 1,600                                                             | 35,5                               | 19,3                                 | 16,2        |
| "         | 14 25                                       | —                             | —                         | 10                       | —                        | 0,8                               | 2200                                  | —                                                                 | 33,7                               | 17,6                                 | 16,1        |
| "         | 14 36                                       | —                             | - 1,2                     | 11                       | W                        | 1,0                               | —                                     | 1,570                                                             | —                                  | —                                    | —           |
| "         | 15 6                                        | 441,1                         | - 2,0                     | 11                       | "                        | 1,3                               | 2300                                  | 1,549                                                             | 33,2                               | 16,2                                 | 17,0        |
| "         | 15 41                                       | —                             | - 2,5                     | 12                       | "                        | 1,8                               | 2350                                  | 1,520                                                             | 32,2                               | 15,4                                 | 16,8        |
| "         | 16 18                                       | —                             | - 2,9                     | 15                       | NW                       | 2,0                               | 2620                                  | 1,435                                                             | 31,4                               | 15,2                                 | 16,2        |
| "         | 16 53                                       | 441,0                         | - 3,0                     | 24                       | "                        | 2,0                               | 2500                                  | 1,375                                                             | 28,5                               | 12,8                                 | 15,7        |
| "         | 17 48                                       | —                             | - 3,4                     | 25                       | WNW                      | 2,0                               | 2350                                  | 1,145                                                             | 21,2                               | 8,5                                  | 12,7        |
| "         | 18 6                                        | —                             | - 3,5                     | 25                       | "                        | 2,0                               | 2500                                  | 0,995                                                             | 18,5                               | 7,0                                  | 11,5        |
| "         | 18 26                                       | —                             | - 3,6                     | 25                       | "                        | 2,2                               | 2360                                  | 0,770                                                             | —                                  | —                                    | —           |
| "         | 18 28                                       | —                             | —                         | 26                       | "                        | 2,2                               | 2360                                  | 0,755                                                             | 13,6                               | 4,0                                  | 9,6         |
| "         | 18 41                                       | —                             | —                         | 26                       | "                        | 2,2                               | 2400                                  | 0,542                                                             | 9,0                                | 2,0                                  | 7,0         |
| "         | 18 43                                       | —                             | —                         | 27                       | "                        | 2,2                               | 2400                                  | (0,542)                                                           | 8,0                                | 1,5                                  | 6,5         |
| "         | 18 44                                       | —                             | - 3,9                     | 28                       | "                        | 2,2                               | —                                     | (0,450)                                                           | —                                  | —                                    | —           |
| "         | 18 48                                       | —                             | —                         | 28                       | "                        | 2,2                               | —                                     | (0,380)                                                           | —                                  | —                                    | —           |
| "         | 18 50                                       | —                             | —                         | 28                       | "                        | 2,2                               | 2240                                  | —                                                                 | 7,0                                | 1,0                                  | 6,0         |
| "         | 18 53                                       | —                             | —                         | 28                       | "                        | 2,2                               | 2380                                  | (0,370)                                                           | 4,5                                | 0,0                                  | 4,5         |
| "         | 18 54                                       | —                             | —                         | 28                       | "                        | 2,2                               | 2300                                  | (0,250)                                                           | 4,0                                | 0,5                                  | 4,5         |
| "         | 18 56                                       | —                             | —                         | 28                       | "                        | 2,2                               | 2400                                  | (0,230)                                                           | —                                  | —                                    | —           |
| "         | 18 57                                       | —                             | —                         | 29                       | "                        | 2,2                               | 2390                                  | (0,195)                                                           | 2,5                                | 1,5                                  | 4,0         |
| "         | 18 58                                       | 441,0                         | - 4,1                     | 29                       | "                        | 2,2                               | 2350                                  | (0,090)                                                           | 2,0                                | —                                    | 3,5         |
| "         | 19                                          | —                             | - 4,5                     | 29                       | "                        | 2,2                               | 2300                                  | —                                                                 | 0,5                                | —                                    | 2,5         |
| "         | 19 25                                       | —                             | - 5,0                     | 28                       | "                        | 2,3                               | 2400                                  | —                                                                 | —                                  | —                                    | —           |
| "         | 21 50                                       | —                             | - 5,5                     | 28                       | "                        | 2,3                               | 2100                                  | —                                                                 | —                                  | —                                    | —           |



TABELLA III.  
OSSERVATORIO REGINA MARGHERITA - ANNO 1907.

(Continuazione)

| Giorno      | Ora<br>tempo<br>medio<br>Europa<br>Centrale | B<br>pres-<br>sione<br>in mm. | T<br>Temper.<br>dell'aria | U<br>Umidità<br>relativa | VIENTO<br>Dire-<br>zione | VENTO<br>velocità<br>in m. al<br>secondo | VOLTS<br>poten-<br>ziale<br>elettrico<br>dell'aria | Q <sub>a</sub><br>(puelio-<br>metro)<br>intensità<br>della<br>radiaz. θ | ATTINOMETRO DI ARAGO               |                                      |                                       | Annotazioni |
|-------------|---------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-------------|
|             |                                             |                               |                           |                          |                          |                                          |                                                    |                                                                         | termo-<br>metro<br>a bulbo<br>nero | termo-<br>metro<br>a bulbo<br>bianco | diffe-<br>renza<br>attino-<br>metrica |             |
| I           | II                                          | III                           | IV                        | V                        | VI                       | VII                                      | VIII                                               | IX                                                                      | X                                  | XI                                   | XII                                   |             |
| Settembre 8 | h. m.<br>23 33                              | mm<br>—                       | °<br>— 6,0                | 20 %<br>12               | WNW                      | m<br>2,5                                 | V<br>2000                                          | p. c.<br>—                                                              | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 24 —                                        | —                             | —                         | —                        | "                        | 2,5                                      | 1850                                               | —                                                                       | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| Settembre 9 | 8 15                                        | 439,7                         | — 5,0                     | 23                       | NW                       | 0,8                                      | 1800                                               | 1,412                                                                   | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 8 25                                        | —                             | — 4,8                     | 20                       | "                        | 1,0                                      | 1950                                               | 1,450                                                                   | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 8 45                                        | —                             | — 4,4                     | 18                       | "                        | 0,9                                      | 2050                                               | 1,470                                                                   | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 9 50                                        | —                             | — 3,0                     | 26                       | N                        | 2,0                                      | 2100                                               | 1,549                                                                   | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 10 30                                       | —                             | — 2,8                     | 32                       | NE                       | 3,8                                      | 2150                                               | 1,552                                                                   | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 10 45                                       | —                             | — 3,0                     | 34                       | E                        | 0,4                                      | 2150                                               | 1,555                                                                   | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 11 30                                       | —                             | — 3,2                     | 33                       | "                        | 0,1                                      | 2200                                               | 1,569                                                                   | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 11 45                                       | —                             | — 3,8                     | 32                       | "                        | 0,1                                      | 2200                                               | 1,600                                                                   | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 12 5                                        | 439,6                         | — 4,5                     | 31                       | W                        | 0,1                                      | 2250                                               | 1,605                                                                   | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 12 25                                       | —                             | — 4,6                     | 31                       | "                        | 0,1                                      | 2350                                               | 1,610                                                                   | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 12 56                                       | 439,5                         | — 4,6                     | 29                       | "                        | 0,1                                      | 2400                                               | 1,600                                                                   | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 14 10                                       | 439,3                         | — 4,7                     | 26                       | "                        | 1,1                                      | 2300                                               | 1,560                                                                   | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 14 45                                       | —                             | — 4,6                     | 25                       | "                        | 1,5                                      | 2200                                               | 1,550                                                                   | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 16 —                                        | 439,0                         | — 4,2                     | 29                       | "                        | 1,5                                      | 2450                                               | 1,465                                                                   | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 16 50                                       | 438,9                         | — 4,7                     | 34                       | WNW                      | 1,0                                      | 2550                                               | 1,365                                                                   | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 17 35                                       | 438,8                         | — 4,8                     | 32                       | "                        | 1,0                                      | 2400                                               | 1,195                                                                   | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 18 50                                       | 438,6                         | — 5,5                     | 32                       | "                        | 1,0                                      | —                                                  | (0,273)                                                                 | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 18 52                                       | —                             | — 5,7                     | 32                       | "                        | 1,0                                      | —                                                  | (0,162)                                                                 | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 18 54                                       | 438,5                         | — 5,9                     | 33                       | "                        | 1,0                                      | —                                                  | (0,058)                                                                 | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 19 20                                       | —                             | — 6,2                     | 37                       | W                        | 1,0                                      | 1950                                               | —                                                                       | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 19 35                                       | 438,5                         | — 6,3                     | 38                       | "                        | 1,0                                      | 1850                                               | —                                                                       | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 21 20                                       | —                             | — 7,6                     | 40                       | "                        | 3,0                                      | 1850                                               | —                                                                       | —                                  | —                                    | —                                     |             |
| "           | 23 5                                        | 438,0                         | — 7,8                     | 33                       | "                        | 3,5                                      | 1900                                               | —                                                                       | —                                  | —                                    | —                                     |             |

giornata splendida; cielo perfettamente sereno tutto il giorno.

**Meccanica.** — *Sopra la distribuzione locale di azioni tangenziali sulla superficie di un suolo elastico.* Nota di UMBERTO CISOTTI, presentata dal Corrispondente TULLIO LEVI-CIVITA.

Il modo di distribuzione di un sistema di pressioni *normali* agenti sui punti di una porzione limitata  $\sigma$  della superficie di un *suolo* elastico, omogeneo ed isotropo, si può ritenere definito quando sieno note le componenti normali degli spostamenti dei punti stessi (1).

Tale questione si può anzi far dipendere da un problema armonico ben determinato (2).

Essa trova importanti applicazioni: nel problema della distribuzione delle pressioni di un corpo pesante che sta in equilibrio sopra un piano orizzontale (3) e nel problema più generale, risolto dall'Hertz, del contatto di due solidi elastici che vengono premuti normalmente uno contro l'altro (4).

Non meno importante, quantunque meno semplice, è il problema della distribuzione di azioni *tangenziali*. Il suo intervento si palesa, per es., nel caso di un solido pesante in equilibrio sopra un suolo inclinato scabro.

Esiste allora in ogni punto di  $\sigma$  oltre ad una pressione *normale*, anche una pressione *tangenziale* (secondo la linea di massima pendenza del piano inclinato). Dimodochè in  $\sigma$  si hanno due distribuzioni di pressioni: *normali* le une, *tangenziali* le altre, e le cui risultanti sono rispettivamente le componenti, normale e tangenziale, del peso del solido.

Nella presente Nota considero il problema nel suo aspetto generale e mostro come si possa dedurre la legge di distribuzione di un sistema di azioni tangenziali in  $\sigma$ , quando sieno note, in  $\sigma$  stesso (con manifesto significato delle notazioni), la *dilatazione superficiale*

$$\vartheta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y},$$

è la *doppia componente normale di rotazione*

$$2\omega = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}.$$

Applico i risultati ottenuti al problema della distribuzione delle pressioni dovute ad un corpo pesante che si appoggia sopra un suolo inclinato scabro.

(1) Cfr. Cerruti, *Ricerche intorno all'equilibrio de' corpi elastici isotropi* (Atti della R. Accademia dei Lincei, 1881-82, vol. XIII), pag. 119.

(2) Boussinesq, *Applications des potentiels*. Paris, 1885, pp. 221-224.

(3) Cfr. Cerruti, loc. cit., pag. 119 e Boussinesq, loc. cit., pp. 202-255.

(4) Cfr. Love, *Lehrbuch der Elasticität* (Leipzig und Berlin, 1907, trad. tedesca del Timpe), pp. 227-233.

Assegno quindi l'integrale generale della distribuzione di pressioni tangenziali nell'interno di  $\sigma$  nell'ipotesi particolare che quivi sieno nulle  $\vartheta$  e  $\omega$ .

Il grado di arbitrarietà è quello di una funzione  $f(\zeta)$  della variabile complessa  $\zeta = x + iy$ , regolare entro  $\sigma$  (contorno incluso).

Il caso  $f = c$  ( $c$  costante reale) corrisponde ad un'unica distribuzione di azioni tangenziali (parallele all'asse  $x$ ). La densità di tale distribuzione coincide con quella d'equilibrio di una carica elettrica sopra  $\sigma$ , supposto che  $\sigma$  rappresenti un disco conduttore isolato (1).

1. *Formole generali.* — Prendiamo a considerare un *suolo* elastico, omogeneo ed isotropo, cioè un solido elastico, indefinito che occupa uno dei semispazi separati da un piano illimitato.

Assumiamo tale piano come piano  $z = 0$  di un sistema di assi cartesiani ortogonali, coll'asse  $z$  diretto verso l'interno del semispazio S occupato dal mezzo elastico.

Sopra una porzione limitata  $\sigma$ , del piano  $z = 0$ , agiscano delle forze di componenti L, M, N, cui corrispondono (nell'equilibrio) spostamenti superficiali di componenti  $u, v, w$ . Riterremo che le forze superficiali sieno nulle fuori di  $\sigma$ .

Designi  $r$  la distanza di un punto  $(x, y, z)$  di S da un punto  $(x_1, y_1, 0)$  di  $\sigma$ , sia cioè

$$r^2 = (x - x_1)^2 + (y - y_1)^2 + z^2.$$

Poniamo

$$U_1 = \iint \frac{L}{r} dx_1 dy_1, \quad U_2 = \iint \frac{M}{r} dx_1 dy_1, \quad U_3 = \iint \frac{N}{r} dx_1 dy_1;$$

$$V_1 = \iint L \log(z + r) dx_1 dy_1, \quad V_2 = \iint M \log(z + r) dx_1 dy_1,$$

$$V_3 = \iint N \log(z + r) dx_1 dy_1;$$

$$W_1 = \iint L [z \log(z + r) - r] dx_1 dy_1, \quad W_2 = \iint M [z \log(z + r) - r] dx_1 dy_1,$$

$$W_3 = \iint N [z \log(z + r) - r] dx_1 dy_1;$$

$$\psi = \frac{\partial V_1}{\partial x} + \frac{\partial V_2}{\partial y} + \frac{\partial V_3}{\partial z},$$

$$\chi = \frac{\partial W_1}{\partial x} + \frac{\partial W_2}{\partial y} + \frac{\partial W_3}{\partial z},$$

le integrazioni andando estese a tutti i punti di  $\sigma$ .

(1) Spero di potermi occupare prossimamente di una interessante applicazione dei risultati ottenuti al problema del contatto di due solidi elastici i quali vengano premuti (anche obliquamente) uno contro l'altro.

È noto che non soltanto le  $U_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ), ma anche le  $V_i$  e  $W_i$  <sup>(1)</sup>, sono funzioni potenziali di superficie, soddisfanno tutte all'equazione di Laplace in  $S$ , e di più sono legate dalle relazioni

$$(1) \quad U_i = \frac{\partial V_i}{\partial z} = \frac{\partial^2 W_i}{\partial z^2} \quad (i = 1, 2, 3).$$

Per le posizioni fatte, le formole di Cerruti <sup>(2)</sup>, che legano gli spostamenti  $u, v, w$  di un generico punto di  $S$  alle pressioni superficiali in  $\sigma$ , divengono

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} u &= \frac{1}{4\pi B} \frac{\partial V_1}{\partial z} - \frac{1}{4\pi(A-B)} \frac{\partial \chi}{\partial x} - \frac{z}{4\pi B} \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \\ &\quad + \frac{1}{4\pi B} \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial W_2}{\partial x} - \frac{\partial W_1}{\partial y} \right), \\ v &= \frac{1}{4\pi B} \frac{\partial V_2}{\partial z} - \frac{1}{4\pi(A-B)} \frac{\partial \chi}{\partial y} - \frac{z}{4\pi B} \frac{\partial \Psi}{\partial y} - \\ &\quad - \frac{1}{4\pi B} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial W_2}{\partial x} - \frac{\partial W_1}{\partial y} \right), \\ w &= \frac{1}{4\pi B} \frac{\partial V_3}{\partial z} + \frac{\Psi}{4\pi(A-B)} - \frac{z}{4\pi B} \frac{\partial \Psi}{\partial z}. \end{aligned} \right.$$

In esse  $A$  e  $B$  designano le costanti di isotropia del mezzo. Dalle prime due di queste, derivando e tenendo presenti le (1) si ricava

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} &= \frac{1}{4\pi B} \left( \frac{\partial U_1}{\partial x} + \frac{\partial U_2}{\partial y} \right) - \\ &\quad - \frac{1}{4\pi(A-B)} \left( \frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial y^2} \right) - \frac{z}{4\pi B} \left( \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right) \\ \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} &= \frac{1}{4\pi B} \left( \frac{\partial U_2}{\partial x} - \frac{\partial U_1}{\partial y} \right) - \\ &\quad - \frac{1}{4\pi B} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ \frac{\partial W_2}{\partial x} - \frac{\partial W_1}{\partial y} \right] + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left[ \frac{\partial W_2}{\partial x} - \frac{\partial W_1}{\partial y} \right] \right) \end{aligned}$$

ed essendo per le (1)

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial y^2} &= - \frac{\partial^2 \chi}{\partial z^2} = - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left\{ \frac{\partial W_1}{\partial x} + \frac{\partial W_2}{\partial y} + \frac{\partial W_3}{\partial z} \right\} = \\ &= - \left\{ \frac{\partial U_1}{\partial x} + \frac{\partial U_2}{\partial y} + \frac{\partial U_3}{\partial z} \right\}, \\ \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} &= - \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}, \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ \frac{\partial W_2}{\partial x} - \frac{\partial W_1}{\partial y} \right] + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \left[ \frac{\partial W_2}{\partial x} - \frac{\partial W_1}{\partial y} \right] &= \\ &= - \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left[ \frac{\partial W_2}{\partial x} - \frac{\partial W_1}{\partial y} \right] = - \left\{ \frac{\partial U_2}{\partial x} - \frac{\partial U_1}{\partial y} \right\}, \end{aligned}$$

<sup>(1)</sup> Pooussinesq, loc. cit., pp. 59 e 60

<sup>(2)</sup> Loc. cit., formole (63) e (58). Cfr. anche Cesàro, *Introduzione alla teoria matematica della elasticità*, pp. 125-126.

avremo in definitiva

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{A}{4\pi B(A-B)} \left\{ \frac{\partial U_1}{\partial x} + \frac{\partial U_2}{\partial y} \right\} + \\ + \frac{1}{4\pi(A-B)} \frac{\partial U_3}{\partial z} + \frac{z}{4\pi B} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}, \\ \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{1}{2\pi B} \left\{ \frac{\partial U_2}{\partial x} - \frac{\partial U_1}{\partial y} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Ponendo  $z = 0$  e introducendo la *dilatazione superficiale*

$$\vartheta = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y},$$

e la *componente normale della doppia rotazione*

$$2\varpi = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}$$

delle particelle di  $\sigma$ , avremo

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} \vartheta &= \frac{A}{4\pi B(A-B)} \left\{ \frac{\partial U_1}{\partial x} + \frac{\partial U_2}{\partial y} \right\} + \frac{1}{4\pi(A-B)} \frac{\partial U_3}{\partial z}, \\ \varpi &= \frac{1}{4\pi B} \left\{ \frac{\partial U_2}{\partial x} - \frac{\partial U_1}{\partial y} \right\}; \end{aligned} \right.$$

formole notevoli che applicheremo tosto.

2. *Posizione del problema della distribuzione delle pressioni dovute ad un corpo pesante che poggia sopra un suolo inclinato, scabro.* — Assumiamo nel piano  $z = 0$  come asse delle  $x$  la linea di massima pendenza del piano stesso, diretta verso il basso. Sia  $\sigma$  l'area di contatto del corpo colla superficie del suolo.

In ogni punto di  $\sigma$  avremo una pressione incognita di componenti  $L$ ,  $O$ ,  $N$ . Chiamando  $P$  il peso del corpo,  $i$  l'inclinazione del piano sull'orizzonte, sarà

$$\int_{\sigma} L d\sigma = P \operatorname{sen} i,$$

$$\int_{\sigma} N d\sigma = P \operatorname{cos} i.$$

In  $\sigma$  abbiamo dunque: una distribuzione di pressioni *tangenziali*  $L$  e una distribuzione di pressioni *normali*  $N$ .

Chiamo  $u'$ ,  $v'$ ,  $w'$  gli spostamenti dovuti solamente al sistema di pressioni tangenziali;  $u''$ ,  $v''$ ,  $w''$  quelli corrispondenti al sistema delle pressioni normali. Per la natura lineare ed omogenea delle (2) saranno

$$u = u' + u'',$$

$$v = v' + v'',$$

$$w = w' + w'',$$

le componenti degli spostamenti dovuti ai due sistemi di pressioni agenti simultaneamente.

Sieno ora in  $\sigma$ ,  $\mathcal{S}'$  e  $\varpi'$  la dilatazione superficiale, e la componente normale della rotazione, dovute alle sole azioni tangenziali L.

Avremo dalle (4)

$$\frac{\partial U_1}{\partial x} = \frac{4\pi B(A - B)}{A} \mathcal{S}',$$

$$\frac{\partial U_1}{\partial y} = -4\pi B \varpi'.$$

dalle quali ancora

$$(5) \quad U_1 = 4\pi B \int \left[ \frac{A - B}{A} \mathcal{S}' dx - \varpi' dy \right] + \text{costante (nei punti di } \sigma \text{):}$$

Sieno  $w''$  le componenti normali degli spostamenti dei punti di  $\sigma$  dovuti alle sole azioni normali N.

Dalla terza delle (2), tenendo presenti le (1), si ricava

$$w'' = \frac{A}{4\pi B(A - B)} U_3,$$

ovvero

$$(6) \quad U_3 = \frac{4\pi B(A - B)}{A} w'' \quad (\text{nei punti di } \sigma).$$

Siamo ora in grado di determinare le distribuzioni di pressioni L ed N in  $\sigma$ , quando sieno note in  $\sigma$  stessa:  $\mathcal{S}'$ ,  $\varpi'$ ,  $w''$ .

La questione si riduce, infatti, alla determinazione di due funzioni, finite e continue  $U_1$ ,  $U_3$ , armoniche nel semispazio S occupato dalla massa elastica, e tali che sul piano limite  $z = 0$  assumano i valori definiti rispettivamente dalle (5) e (6) entro  $\sigma$ , mentre fuori di  $\sigma$  si annullino le  $\frac{\partial U_1}{\partial z}$ ,  $\frac{\partial U_3}{\partial z}$  (punto all'  $\infty$  compreso). Quest'ultima condizione risulta manifestamente dalla duplice circostanza che le  $U_1$  e  $U_3$  sono simmetriche rispetto al piano  $z = 0$  e ammettono nei punti di questo piano, esterni a  $\sigma$ , derivate normali continue.

Come è noto, le funzioni  $U_1$  e  $U_3$  riescono pienamente determinate. Trovate le  $U_1$  e  $U_3$ , la L e la N sono definite dalle formole (1)

$$L = -\frac{1}{2\pi} \left( \frac{\partial U_1}{\partial z} \right)_{z=0},$$

$$N = -\frac{1}{2\pi} \left( \frac{\partial U_3}{\partial z} \right)_{z=0}.$$

Tali formole risolvono il problema che ci siamo proposti.

(1) Cfr. per es. Cesàro, loc. cit., pag. 83.

Da esse direttamente apparisce che

$$L = 0 \quad , \quad N = 0$$

fuori di  $\sigma$ , precisamente come si voleva.

*Osservazione.* — Quando in superficie  $z = 0$  si ha  $N = 0$ , cioè quando i punti della superficie stessa sono soggetti ad azioni *puramente tangenziali*, la dilatazione cubica nei punti della superficie è proporzionale tanto alla dilatazione superficiale, quanto alla dilatazione lineare di un elemento ad essa normale.

Infatti, dalla terza delle note equazioni ai limiti <sup>(1)</sup>, nella fatta ipotesi, si ha

$$(7) \quad (A - 2B) \Theta' + 2B \frac{\partial w'}{\partial z} = 0 \quad (\text{per } z = 0),$$

dove

$$\Theta' = \frac{\partial w'}{\partial x} + \frac{\partial v'}{\partial y} + \frac{\partial w'}{\partial z} = \mathcal{S}' + \frac{\partial w'}{\partial z}.$$

Per questa, la (7) può anche trasformarsi nella

$$(8) \quad (A - 2B) \mathcal{S}' + A \frac{\partial w'}{\partial z} = 0.$$

Da questa e dalla (7) scende quanto abbiamo asserito.

Le (7) e (8) definiscono  $\mathcal{S}'$  quando sieno noti in  $\sigma$ : o la  $\frac{\partial w'}{\partial z}$ , oppure la dilatazione cubica  $\Theta'$ .

Siccome abbiamo già accertato che la distribuzione di pressioni tangenziali  $L$  in  $\sigma$  è determinata, quando sieno noti in  $\sigma$  stesso la componente normale di rotazione  $\omega'$  e la dilatazione superficiale  $\mathcal{S}'$  (dovute alle sole pressioni  $L$ ), per l'osservazione dianzi fatta, possiamo aggiungere che *la predetta distribuzione è determinata anche quando sieno dati in  $\sigma$ : la  $\omega'$  e la dilatazione cubica  $\Theta'$ ; oppure la  $\omega'$  e la dilatazione lineare  $\frac{\partial w'}{\partial z}$  (dovute sempre alle sole azioni tangenziali  $L$ ).*

3. *Integrale generale corrispondente al caso in cui, entro  $\sigma$ , è  $\mathcal{S}' = \omega' = 0$ .* — Noti  $\mathcal{S}'$  e  $\omega'$  nei punti di  $\sigma$ , si sa determinare in modo completo (vedi n. 2) la distribuzione di pressioni tangenziali  $L$ , cui esse corrispondono, se (come nel caso del corpo pesante che si trova in equilibrio sopra un piano inclinato) si sa che queste azioni hanno tutte una medesima direzione.

La questione rimane invece indeterminata se si conoscono  $\mathcal{S}'$  e  $\omega'$ , e si sa solo che esse sono dovute ad azioni tangenziali.

<sup>(1)</sup> Cfr. per es. Cesàro, loc. cit., pag. 42.

In tal caso, per le (4), si ha

$$\begin{aligned} \vartheta' &= \frac{A}{4\pi B(A-B)} \left\{ \frac{\partial U_1}{\partial x} + \frac{\partial U_2}{\partial y} \right\} \\ \varpi' &= \frac{1}{4\pi B} \left\{ \frac{\partial U_2}{\partial x} - \frac{\partial U_1}{\partial y} \right\} \end{aligned} \quad (\text{per i punti di } \sigma).$$

Prendiamo a considerare il caso in cui, in tutta l'area  $\sigma$  è

$$\vartheta' = \varpi' = 0.$$

Le precedenti allora danno

$$\begin{aligned} \frac{\partial U_1}{\partial x} + \frac{\partial U_2}{\partial y} &= 0, \\ \frac{\partial U_2}{\partial x} - \frac{\partial U_1}{\partial y} &= 0. \end{aligned}$$

Queste ci dicono che  $U_1$  e  $-U_2$  in  $\sigma$  si possono riguardare rispettivamente come parte reale e coefficiente dell'immaginario di una funzione della variabile complessa

$$\zeta = x + iy.$$

Perciò, posto

$$(9) \quad U_1 - iU_2 = \varphi(\zeta),$$

possiamo dire che ad ogni funzione  $\varphi(\zeta)$ , regolare entro l'area  $\sigma$  (contorno incluso), corrispondono due speciali distribuzioni  $L$  e  $M$  di azioni tangenziali nei punti di  $\sigma$  stesso: le prime parallele all'asse  $x$  e le seconde parallele all'asse  $y$ .

Infatti, assegnata ad arbitrio la  $\varphi(\zeta)$  in  $\sigma$ , rimangono definite, per la (9), le espressioni di  $U_1$  e  $U_2$  in  $\sigma$  stesso; allora, a norma di quanto abbiamo detto nel numero 2, rimangono definite le  $U_1$  e  $U_2$  in tutto il semispazio  $S$ , ed avremo

$$\begin{aligned} L &= -\frac{1}{2\pi} \left( \frac{\partial U_1}{\partial \xi} \right)_{z=0}, \\ M &= -\frac{1}{2\pi} \left( \frac{\partial U_2}{\partial \xi} \right)_{z=0}. \end{aligned}$$

Prendendo in particolare

$$\varphi = c,$$

dove  $c$  designa una costante reale, dalla (9) scende

$$(10) \quad U_1 = c, \quad U_2 = 0, \quad (\text{nei punti di } \sigma).$$

Annullandosi  $U_2$  in  $\sigma$  e la sua derivata normale fuori di  $\sigma$  (nel piano  $z=0$ ),



sarà  $U_2 = 0$  in tutto il semispazio S, e quindi intanto

$$M = 0.$$

Riguardo alla distribuzione delle pressioni L, essa è definita, per la prima delle (10), da una relazione del tipo

$$L = P \cdot f(x, y),$$

dove la P è uguale alla risultante delle azioni L e la  $f(x, y)$  designa una funzione dipendente soltanto dalla forma dell'area  $\sigma$ ; essa si può valutare caso per caso senza difficoltà concettuali.

*Osservazione.* — È interessante notare che  $f(x, y)$  è la densità della distribuzione di equilibrio di una carica elettrica sopra  $\sigma$ , supposto che  $\sigma$  rappresenti un disco conduttore isolato.

**Mineralogia.** — *Aloisiite, nuovo idrosilicato dei tufi di Fort Portal (Uganda)* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. LUIGI COLOMBA, presentata dal Socio G. SPEZIA.

Fra i materiali delle collezioni petrografiche fatte dal dott. A. Roccati durante la spedizione di S. A. R. il Duca degli Abruzzi al Ruwenzori, degna di nota è una serie di esemplari provenienti dai dintorni di Fort Portal, nel regno di Toro, località collocata lungo la falda orientale del massiccio del Ruwenzori e nella quale si hanno tracce abbastanza importanti di manifestazioni vulcaniche, attualmente però del tutto estinte.

Queste formazioni vulcaniche non sono del resto solamente limitate ai dintorni di Fort Portal, poichè da quanto risulta per le ricerche degli autori che si occuparono delle dette regioni, esse appaiono sviluppate anche lungo la falda meridionale del Ruwenzori, formando una successione continua che dai dintorni di Katvè, sul lago Alberto Edoardo, giunge sino a Fort Portal essendo anche probabile che si estenda oltre questa località verso settentrione.

Scott Elliot <sup>(2)</sup>, il quale in particolar modo si occupò dello sviluppo di queste formazioni vulcaniche, le suddivise in un certo numero di serie, essendo appunto l'ultima, da lui indicata col nome di *serie del lago Vijongo*, quella che si può determinare nei dintorni di Fort Portal.

Il carattere fondamentale di tutte queste formazioni vulcaniche è quello di essere costituite esclusivamente da tufi; tale fatto risulta, oltre che dalle brevi osservazioni compiute da Gregory <sup>(3)</sup> e Prior <sup>(4)</sup> su materiale prove-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto mineralogico della R. Università di Torino.

<sup>(2)</sup> *Naturalist, in Mid. Africa.* London 1906.

<sup>(3)</sup> (e Scott Elliot). *On the Geology of Mount Ruwenzori.* Quart. Journ. of Geol. Soc., LI (1895).

<sup>(4)</sup> *Contributions of the Petrology of British East Africa.* Min. Mag. XIII, 61, (1903) pag. 228.

niente da Katvè, anche dalle numerose ricerche da me fatte sui materiali di Fort Portal raccolti dal dott. A. Roccati.

Questi tufi, sebbene presentino esternamente aspetti e caratteri molto differenti, si possono essenzialmente ridurre a due tipi, molto intimamente connessi, di cui il primo è rappresentato da tufi compatti più o meno alterati, ed il secondo da tufi con struttura nettamente clastica e che risultano costituiti da frammenti di tufo compatto cementati da calcite.

Nei tufi compatti, quando sono sani, si nota la presenza di una sostanza bruno-violacea che ha l'aspetto di una massa fondamentale e che dà ai tufi stessi l'apparenza di roccia cristallina; in essa sono disseminati alcuni minerali rappresentati da calcite in granuli oppure in cristalli prismatici spesso disposti con evidente fluidalità intorno agli altri minerali, da biotite, da magnetite e da augite; inoltre la roccia presenta spesso una struttura amigdaloidale essendo le amigdale ripiene di calcite, di opale ed anche di ciuffettini di cristalli di aragonite.

In molti casi poi si osservano diffusi senza ordine e con frequenza molto variabile, interclusi di rocce differenti, le cui dimensioni variano assai da un esemplare all'altro.

La sostanza bruno-violacea che forma in certo modo la massa fondamentale dei tufi di Fort Portal è costituita da un idrosilicato, amorfo; per cui questi tufi si possono in certo modo avvicinare a quelli indicati col nome di *tufi palagonitici*, nei quali pure si può osservare la presenza di una massa fondamentale avente la composizione di un silicato idrato e che sotto forma di un vetro ne costituisce il cemento. Però, quantunque il silicato dei tufi di Fort Portal abbia di comune con la palagonite e col sideromelano il carattere di essere molto facilmente decomposto dall'acido cloridrico, ne differisce sensibilmente per la sua composizione chimica.

Invero se si considerano le analisi riguardanti la palagonite di Vidoe in Islanda ed il sideromelano di Osterinsel, ambedue riportate da Rosembech (1), si hanno da esse i seguenti risultati:

|                                | Palagonite di Vidoe |       |     | Sideromelano di Osterinsel |       |     |
|--------------------------------|---------------------|-------|-----|----------------------------|-------|-----|
| SiO <sub>2</sub>               | 44,35               | 0,739 | 1   | 49,67                      | 0,827 | 1,3 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13,14               | 0,129 | }   | 14,46                      | 0,141 | }   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 22,88               | 0,143 |     | 18,52                      | 0,116 |     |
| MgO                            | 4,07                | 0,102 | } 1 | 3,74                       | 0,093 | } 1 |
| CaO                            | 8,44                | 0,151 |     | 7,23                       | 0,130 |     |
| Na <sub>2</sub> O              | 2,19                | 0,035 |     | 2,92                       | 0,047 |     |
| K <sub>2</sub> O               | 0,70                | —     |     | 1,64                       | 0,017 |     |
| H <sub>2</sub> O               | 4,23                | 0,235 |     | 1,17                       | 0,075 |     |
|                                | 100,00              |       |     | 99,35                      |       |     |

(1) *Gesteinlehre* 1898, pag. 320.

dai quali si deduce come, se si ammette che anche i sesquiossidi siano allo stato di basi, il primo silicato corrisponderebbe alla costituzione di un metasilicato, mentre il secondo corrisponderebbe ad un silicato più acido ancora, avendosi che il rapporto della silice alle basi è di 1,3 ad 1 per cui potrebbe con sufficiente approssimazione riferirsi ad un silicato dedotto da un acido del tipo  $H_6Si_4O_{11}$ .

Invece il silicato dei tufi di Fort Portal ha una costituzione chimica molto differente sia per il fatto che in esso manca, si può dire del tutto, qualsiasi traccia di sesquiossidi, sia per la sua minima acidità poichè dalle ricerche analitiche da me compiute dovrebbe riferirsi ad un acido del tipo  $H_8SiO_6$ .

L'analisi di questo silicato presentava difficoltà non trascurabili per il fatto che occorreva di escludere che i risultati potessero in qualche modo essere modificati dai minerali contenuti nei tufi.

Mi fondai quindi sul fatto della facilissima attaccabilità sua coll'acido cloridrico, poichè in tal modo potevo avere disciolte allo stato di cloruri tutte le basi contenute in essa, senza che venissero decomposti gli altri minerali ad eccezione della magnetite e della calcite.

Ora per quanto riguarda la prima, essa poteva, prima di qualsiasi esperienza chimica, essere completamente eliminata mediante l'azione della calamita, per cui non poteva avere nessuna influenza sui risultati delle analisi; in quanto alla seconda era pure possibile evitare ogni qualsiasi causa di errore, per il fatto che, potendo separatamente determinare la quantità di anidride carbonica contenuta nel minerale analizzato, riusciva facile in seguito di calcolare quale fosse la quantità di calce che doveva trovarsi nei tufi stessi allo stato di calcite.

Per ciò che si riferisce alla silice la potei determinare in modo semplice e sicuro, senza correre rischio di far entrare nei calcoli anche quella che, come dissi, si trova frequentemente allo stato di opale nelle amigdale, basandomi sulle esperienze di G. Spezia <sup>(1)</sup> riguardanti il differente comportamento presentato dalla silice preparata di fresco o non, di fronte alle soluzioni fredde di idrato potassico, esperienze dalle quali risulta che quando la silice è preparata di fresco è facilmente solubile in una soluzione fredda di idrato potassico, mentre tale facilità diminuisce di molto quando si tratta di silice preparata da molto tempo.

Dopo aver finamente polverizzato il minerale da me scelto già per quanto mi fu possibile scevro di sostanze estranee, esso venne ripetutamente sottoposto all'azione della calamita; in questo modo venne eliminata non solo tutta la magnetite libera, ma anche una parte non indifferente di biotite

<sup>(1)</sup> *Su un deposito di quarzo e di silice gelatinosa ecc.* Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino, XXXIX (1899), pag. 705.

e di augite, per il fatto che questi minerali si mostravano spesso ricchi di inclusioni di magnetite; poscia collocato il materiale così purificato in un crogiuolo, lo scaldai a temperatura gradatamente crescente e potei allora constatare come lo svolgimento dell'acqua si iniziasse sui 100° e andasse gradatamente aumentando sino verso i 350°, temperatura oltre la quale cessava completamente; in seguito scaldai il crogiuolo al calor rosso sino ad ottenere un peso costante ed in tal modo potei determinare la quantità di anidride carbonica.

Compiuti tali saggi decomposi il silicato con acido cloridrico concentrato a freddo ed appena la decomposizione fu completa, e ciò avvenne molto rapidamente, decantai e filtrai rapidamente, lavando ripetutamente sino a quando le acque di lavaggio non davano più reazione acida; poscia mentre il filtrato fu da me sottoposto alle solite operazioni dell'analisi quantitativa, trattai la parte indisciolta con una soluzione concentrata fredda di idrato potassico e potei in tal modo sciogliere tutta la silice proveniente dalla decomposizione del silicato.

I saggi quantitativi mi avevano indicato solamente la presenza come basi, del protossido di ferro, della calce, della magnesia e della soda: due analisi quantitative (I e II) compiute su materiale ricavato da due esemplari differenti, mi diedero i seguenti risultati:

|                                | I     | II    |
|--------------------------------|-------|-------|
| Si O <sub>2</sub>              | 17,65 | 16,93 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | tr.   | tr.   |
| Fe O                           | 14,95 | 14,03 |
| Ca O                           | 33,48 | 33,68 |
| Mg O                           | 8,15  | 7,48  |
| Na <sub>2</sub> O              | 7,23  | 6,81  |
| H <sub>2</sub> O               | 5,05  | 4,75  |
| CO <sub>2</sub>                | 11,15 | 12,27 |
| Residuo insolubile             | 2,31  | 3,97  |
|                                | 99,97 | 99,52 |

Il residuo insolubile osservato al microscopio risultò composto di lamine di biotite e di cristalli di augite; il fatto della sua scarsità dipendeva sia dall'aver io scelto il materiale possibilmente scevro di minerali estranei, sia dalla grande quantità di sostanze che erano già state eliminate mediante la calamita.

Deducendo da questi valori il residuo insolubile e le quantità di carbonato calcico e riportando gli altri risultati a 100 ottenni i seguenti valori:

|                   | I     | II    | Media | Rapporti molecolari |
|-------------------|-------|-------|-------|---------------------|
| Si O <sub>2</sub> | 24,39 | 24,65 | 24,52 | 0,407               |
| Fe O              | 20,66 | 20,46 | 20,56 | 0,285               |
| Ca O              | 26,64 | 26,36 | 26,50 | 0,473               |
| Mg O              | 11,26 | 10,91 | 11,08 | 0,277               |
| Na <sub>2</sub> O | 9,99  | 9,93  | 9,96  | 0,160               |
| H <sub>2</sub> O  | 6,98  | 6,93  | 6,95  | 0,385               |
|                   | 99,92 | 99,14 | 99,57 | } 3,88              |

che portano con sufficiente approssimazione alla seguente formola generale:



in cui  $R''O = CaO, FeO, MgO$ ;  $R_2'O = Na_2O, H_2O$ .

Il silicato dei tufi di Fort Portal deve quindi considerarsi come corrispondente ad un tipo estremamente povero di silice e quindi non può aver nulla di comune con quelli ai quali ho prima accennato.

Se si considera poi il suo modo di presentarsi emerge subito l'impossibilità di riferirlo ad un vero vetro vulcanico, poichè i caratteri che esso presenta sono del tutto differenti; invero esso ha l'aspetto di una sostanza colloide che si sia formata lentamente ed anche lentamente rappresa, mediante un fenomeno di consolidazione analogo a quello che si osserva nella silice idrata quando venga lasciata a sè; ed anche il modo di presentarsi dei minerali associati giustifica tale ipotesi, poichè essi hanno tutta l'apparenza di minerali che siano rimasti impigliati in una sostanza che abbia subito un lento processo di consolidazione.

Si può quindi ammettere che esso si sia formato in seno alle acque nelle quali avvenne il deposito dei tufi di Fort Portal, probabilmente in seguito a reazioni avvenute fra sostanze che si trovavano disciolte nelle dette acque in conseguenza dei fenomeni vulcanici stessi, potendo queste sostanze essere rappresentate da sali solubili di ferro e di magnesio, da silicati sodici e da bicarbonato calcico.

Malgrado questo speciale modo di origine è degno di nota il fatto che il silicato dei tufi di Fort Portal ha una costituzione mineralogica assai costante, come lo provano le minime differenze di composizione centesimale che si deducono dalle due analisi da me eseguite; questo fatto porta necessariamente ad ammettere in esso la presenza di una vera individualità mineralogica che io ho creduto bene di affermare, dando ad esso un nome che ricordi quello dell'Augusto Capo della spedizione al Ruwenzori.

E poichè il nome di *luigite* è già impiegato per indicare un'altra specie minerale, partendo dal latino *Aloisius*, ho dato al silicato in questione il nome di *Aloisiite*.

Non è raro di accertare nei tufi di Fort Portal e specialmente in quelli a struttura elastica, la presenza di aloisiite alterata.

Quest'alterazione si manifesta in generale in modo costante e consiste essenzialmente in una graduale eliminazione delle basi con conseguente separazione di silice, ed il grado più o meno avanzato di alterazione è indicato, quando si trattano frammenti di tufo con acido cloridrico, dal fatto che le quantità di silice gelatinosa che si separano vanno sempre più diminuendo quanto più è avanzato il processo di alterazione.

Notevole è però il fatto che in generale anche quando l'aloisiite è alterata in grado molto elevato, gli altri minerali che si trovano diffusi in essa,

compresi pure la calcite e la magnetite, si mantengono del tutto inalterati, il che indica come gli agenti a cui è dovuta l'alterazione dell'aloisiite debbono essere dotati di una attività chimica piccolissima ed io credo che l'acqua stessa possa lentamente decomporla, come lo proverebbe il fatto che i tufi in cui presenta il massimo grado di alterazione sono i più superficiali.

**Mineralogia.** — *A proposito dell'origine dell'acido borico nei soffioni boriferi della Toscana.* Nota di G. D'ACHIARDI, presentata dal Socio R. NASINI.

In una breve Nota del chiarissimo prof. Nasini dal titolo: *Sull'origine dell'acido borico nei soffioni della Toscana* pubblicata in questi Rendiconti<sup>(1)</sup>, si fanno due rilievi alla mia Memoria: *Considerazioni critiche sull'origine dell'acido borico nei soffioni boriferi della Toscana*<sup>(2)</sup>, ai quali credo opportuno di brevemente rispondere.

Il primo si è che il Nasini dice averlo io ritenuto quasi autore insieme all'ing. Perrone dell'ipotesi che farebbe derivare l'acido borico dei soffioni dalla tormalina dei graniti, mentre egli non fece che esaminare questa ipotesi del Perrone, dal solo punto di vista dal quale un chimico poteva esaminarla; il secondo riguarda la conclusione che sembrerebbe io avessi voluto attribuire al prof. Nasini, dopo il ritrovamento della radioattività del granito elbono, che cioè essendo questo radioattivo ed essendo tali anche i prodotti gassosi dei soffioni, questi dovessero derivare da quello.

Per quello che riguarda il primo rilievo faccio notare all'egregio e carissimo collega, avere io scritto solamente che: *l'ipotesi del Perrone aveva avuto validità di appoggio dal nome del prof. Nasini*, il quale aveva dichiarato che essa *offriva un maggior grado di possibilità*. E se nel seguito della mia Memoria io ricordo, in un sol punto, *le ipotesi emesse dal Perrone e dal Nasini*, si fu perchè a me sembrò più idea di questo che di quello, non la ipotesi sostenuta in tesi principale dal Perrone e sopra riportata, ma l'altra di considerare come prodotti di una stessa causa acido borico dei soffioni e tormalina dei graniti, alla quale aveva alluso, è vero anche il Perrone, ma solo incidentalmente, mentre il Nasini scriveva che *fra le due teorie la scelta non poteva restare che indecisa*.

Riguardo al secondo rilievo osservo come esclusivamente nella prima parte della mia Memoria si combattono quegli argomenti addotti in sostegno della ipotesi Perrone, che si ritennero combattibili, e che per ciò che riguardava le ricerche del prof. Nasini io dissi soltanto: *egli appoggia l'ipotesi del Perrone dimostrando come radioattive sieno le emanazioni dei soffioni ed i graniti tormaliniferi dell'Elba*.

<sup>(1)</sup> Vol XVI, 2 sem. (5), fasc. 2, 1908.

<sup>(2)</sup> Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Memorie, vol. XXII, Pisa 1907.

Nella seconda parte della mia Memoria si prendono invece in esame quelli argomenti che furono dati a sostegno delle molte altre teorie formulate per ispiegare l'origine dell'acido borico, e riepilogando tutta la discussione in merito giungo alla conclusione che : « Non da scomposizione di borati sedimentari, non per azione della serpentina o dei graniti si sarà formato l'acido borico nei soffioni, ma per una di quelle tante cause, per lo più misteriose per le quali si formano tutti gli altri prodotti vulcanici ».

E siccome la radioattività ritrovata dal Nasini nei prodotti gassosi dei soffioni veniva in appoggio a questa mia idea, e siccome potevo supporre che la comunanza di caratteri radioattivi fra questi ed i graniti potesse portare nuovi, ipotetici sostenitori dell'ipotesi Perrone ad illogiche conclusioni (e pur troppo non è l'illogicità che fa più spesso difetto nelle passate discussioni su questo argomento), io facevo precedere il periodo sopra riportato dalla seguente considerazione :

« La radioattività riscontrata dal Nasini per le emanazioni dei soffioni, « per il granito tormalinifero dell'Elba e per i prodotti di decomposizione della tormalina non è certo un carattere che possa servire a stabilire fra essi un legame. Altrimenti tutte le sorgenti termo-minerali, tutte le emanazioni gassose dovrebbero provenire da rocce granitiche essendo, tutte più o meno radioattive! Invece il carattere della radioattività, così costante nelle emanazioni gassose come nelle rocce ipogee, può esserci, se mai, di appoggio a farsi ritenere il fenomeno dei soffioni boriferi come un fenomeno puramente vulcanico ».

Questa è la spiegazione esatta di quanto allora scrissi : certo si è che il ragionamento sopra riportato io l'avevo voluto far fare al prof. Nasini, l'avrei posto nella prima parte del mio lavoro, servendomi della critica ad esso per combattere subito l'ipotesi Perrone. Posso quindi affermare che tale ragionamento che al Nasini è sembrato *così... così strano* io non ho neppur pensato, com'egli ha creduto di attribuirlo a lui. Ma a parte questo, confesso che a me non sembra... neppure *strano*. Il Nasini aveva detto che l'ipotesi Perrone era avvalorata dalla radioattività dei graniti elbani, io aggiunsi : si badi che questo carattere di radioattività non è sufficiente a stabilire fra essi un legame, altrimenti sarebbe lo stesso che ammettere che tutte le sorgenti termo-minerali, tutte le emanazioni gassose, essendo più o meno radioattive, derivano dai graniti! Se mai potrebbe essere, un ragionamento... superfluo.

Io spero che l'egregio collega il quale ringrazio per aver presentato queste mie brevi osservazioni ai Lincei, resterà convinto di quanto sopra ho esposto e riterrà, con me, non indispensabile che io rilegga la sua pregiata Memoria, a me già ben nota, *per convincermi che egli conosceva da un pezzo che ci sono tante rocce radioattive che non sono graniti, e tanti graniti che non sono radioattivi!*

**Petrografia.** — *Contributo allo studio petrografico del Vulcano Laziale. Rocce erratiche del Colle di Fonte Molara, sulla via Monte Compatri-Zagarolo (Aggregati di cristalli e tufi).* Nota di ARISTIDE ROSATI, presentata dal Socio G. STRUEVER.

LAVE DEL 2° GRUPPO

*Leucitite B 1 α — (g De Angelis).*

Lava porosa, alterata, di color grigio-scuro, che in alcuni tratti diviene rosso-scuro. Sono visibili piccoli cristalli di *augite* e *leucite* disseminati sporadicamente nella roccia, senza che questa perda il carattere di essere costituita da una pasta più o meno uniforme.

Al microscopio risulta che la massa fondamentale è costituita da piccoli cristalli di *leucite*, e da sottili *microliti augitiche*, a cui si aggiungono in grande abbondanza vari prodotti ferruginosi ed amorfi, che conferiscono all'insieme un caratteristico colore giallo-brunastro. La *leucite* ha spesso inclusioni simmetriche di prodotti amorfi ferruginosi con relativa divisione in settori, e mentre in alcuni cristalli, circondati da una sottile zona di *augite* e *magnetite* granulari, si manifesta un contorno distintamente ottagonale, in altri il contorno non è più visibile, e rimane solo una croce o una stellina bianca, tra cui penetra il magma circostante. Essa non ha quasi alcuna azione sulla luce polarizzata, le anomalie essendo appena avvertibili col gesso, e presenta molta variabilità nella grandezza dei cristalli, quantunque si tratti sempre di dimensioni piccolissime.

I cristalli porfirici di *leucite*, già notati all'osservazione macroscopica, hanno contorni irregolari, e spesso sono circondati da un addensamento di granulazioni nerastre, dovute in gran parte a *magnetite*.

L'*augite* del I tempo ha un colore verde-giallognolo chiaro, e presenta un massimo di estinzione di circa 38° dalla direzione di allungamento.

Essendo i cristalli chiaramente visibili scarsi e notandosi la presenza di leuciti e di pirosseni intermedi, abbiamo il tipo B 1 α.

*Leucitite B 1 β a compatta — (c De Angelis).*

È una roccia compatta di color grigio-cenere scuro e di struttura finamente granosa. È abbondantissima la *leucite*, per lo più diffusa in forma di minute granulazioni, che compaiono come altrettanti puntini bianchi sul fondo grigio della roccia, e sono meglio visibili con una lente d'ingrandi-



mento. Solo raramente si trovano grandi cristalli di leucite, di cui alcuni hanno persino un diametro di 10 mm. Insieme alla leucite qua e là si notano piccoli cristalli verde-bruni di *pirosseno*. È caratteristica la frattura scaglioso-concentrica.

Al microscopio si ha una struttura distintamente porfirica. Numerosi cristalli di *leucite* (in media mm. 0,25 di diametro) spesso in sezioni distintamente ottagonali, provvisti di numerose inclusioni simmetriche di magnetite e pirosseno, e alcuni pochi cristalli di *augite* giallognola allungati secondo *z*, sono compresi in una pasta fondamentale costituita essenzialmente da *augite microlitica* di color giallo-bruno e con estinzione massima dalla direzione di allungamento di circa 40°, da *leucite* con diametro medio di mm. 0,03 e da *magnetite*, a cui si aggiunge poca quantità di *nefelina*.

Raramente si trovano cristalli di *feldspato secondario* geminati secondo la legge dell'albite, ed i pochi, che potei riconoscere, non si prestano ad alcuna determinazione specifica. Un attacco con acido cloridrico, mentre lascia inalterato il feldspato, decompone la nefelina, e la leucite.

La roccia è a due tempi, quantunque i cristalli del I tempo ben visibili ad occhio nudo siano eccezionali, e invece risultino abbondanti quelli di piccole dimensioni.

Abbiamo qui il tipo a due tempi, con cristalli visibili scarsi e leuciti intermedie, cioè *B 1 β a*.

*Leucitite B 1 β a porosa* — (d De Angelis).

Roccia porosa di color grigio-cenere scuro e di struttura granoso-porfirica. Si notano alcune piccole *leuciti*, che al massimo presentano un diametro di 3 mm. circa; ma sono rare. Sono invece abbondanti specialmente nelle cavità, prodotti ferriferi di alterazione colorati in rossiccio.

Al microscopio si riconosce una leucitite porfirica con leuciti di dimensioni intermedie tra le più grandi del I tempo e le più piccole del II tempo.

La massa fondamentale è essenzialmente costituita di *augite*, *leucite*, *magnetite* e *olivina*.

L'*augite* ha un colore verde-bottiglia chiaro, si presenta in piccoli cristalli allungati secondo *z* o in forme granulari, ed è molto diffusa essendosi formata quasi tutta nel II tempo.

L'*olivina* è notevolmente diffusa in piccoli cristalli più o meno arrotondati e colorati in rossiccio dalla limonite di alterazione.

La *leucite* e la *magnetite* si presentano con i comuni caratteri già ricordati nelle rocce precedenti.

Il minerale caratteristico del I tempo è la *leucite*, sebbene non manchi qualche cristallo porfirico di *augite*. I grandi cristalli di leucite sono generalmente a contorno irregolare, con anomalie distintissime, e con poche inclu-

sioni per lo più non simmetriche, fra cui notevoli quelle aghiformi, incolore o leggermente verdognole, con estinzione fortemente obliqua, dovute al piro-seno. La leucite è talune volte alterata in un materiale granuloso bianco-giallognolo, che ha poca azione sulla luce polarizzata, e che per ciò pare riferibile a *caolino*.

Essendovi leuciti intermedie e pochi cristalli visibili, la nostra roccia è del tipo *B 1 β a*.

*Leucitite melilitica nefelinica B 2 β b b*

Roccia di color grigio-cenere e di struttura granosa. Sono copiosamente diffusi e ben visibili all'osservazione esterna piccoli cristallini bianchi di *leucite* associati ad un materiale granulare giallo-rossiccio e a cristalli piro-senici di color verde-bruno. Sporadicamente s'incontrano grandi cristalli giallo-verdrastri di *olivina* in parte alterati in limonite. Presenta una frattura scaglioso-concentrica uguale a quella osservata nella *leucitite B 1 β a compatta*, a cui è molto simile per caratteri esterni. Forma grandi blocchi sferoidali, ed è uno degli elementi principali dello strato ciottoloso.

Anche per questa roccia la sezione sottile dimostra che i minerali essenziali, cioè quelli più abbondanti, sono l'*augite* e la *leucite*, e che quindi anche qui si tratta di una leucitite.

L'*augite* si presenta in cristalli spezzati allotriomorfi o addirittura in frammenti, che hanno colore giallo-verdognolo pallido, estinguono con un angolo massimo di circa 39° dalle linee di sfaldatura e spesso racchiudono gli altri minerali della roccia, specialmente magnetite; mostra un principio di alterazione in limonite, e qualche rara volta geminati di contatto secondo }100{.

La *leucite* anch'essa allotriomorfa è in cristalli della dimensione media di mm. 0,3 di diametro, provvisti delle solite inclusioni, che però solo raramente assumono disposizioni simmetriche. Osservata colla lamina di gesso presenta distinte anomalie.

Oltre l'*augite* e la *leucite*, che come ho detto sono i minerali essenziali e si distribuiscono in quantità all'incirca uguali, sono molto diffusi la *nefelina*, la *melilite* e la *magnetite*.

La *nefelina* si presenta in sezioni rettangolari allungate, o in plaghe irregolari, con tutti i caratteri ricordati precedentemente.

La *melilite*, che ha sempre forme irregolari, è completamente alterata in un prodotto giallo-chiaro, senza strie, isotropo, facilmente decomponibile dall'acido cloridrico.

La *magnetite* assume le comuni forme granulari, ed è generalmente inclusa nei minerali sopradescritti.

Sono molto meno diffusi i minerali seguenti:

*Biotite* in laminette poco estese, di forma irregolare, con pleocroismo:  $b = c$  bruno-scuro,  $a$  giallo-chiaro.

*Olivina* in cristalli arrotondati ovoidali, ovvero con orli corrosi, di grandezza variabile, e tutti più o meno completamente alterati in sostanze ocracee, che si distribuiscono in modo da produrre una zona periferica rosso-scura ed un nucleo interno incolore, o colorato in giallognolo o giallo-rossiccio.

Data la presenza di molta melilite e nefelina, si deve ritenere che la roccia in esame è una *leucitite melilitica nefelinica*.

Il I tempo è quasi assente, la struttura è granosa allotriomorfa. Abbiamo qui esempio di una leucitite del tipo *B 2 β b b*.

#### AGGREGATI DI CRISTALLI.

1. — (*h De Angelis*). — È un aggregato di *mica nera* a piccole dimensioni, attraversato da vene di color grigio-chiaro, nelle quali si riconosce la presenza di *haüyna* e di *pirosseno*.

La *biotite* produce bellissime figure d'interferenza quasi uniasse, e si sviluppa in piccole lamine a contorno irregolare, fortemente pleocroiche dal giallo-brunastro al bruno-seuro; le sue inclusioni sono poche, riducendosi ad alcune granulazioni di magnetite.

Nelle vene l'elemento colorato si riferisce ad una *augite-aegirina* con il seguente pleocroismo:

- a verde
- b verde oliva
- c giallastro.

Essa è intimamente mescolata all'elemento incolore rappresentato dall'*haüyna* e dalla *nefelina*, e costituisce insieme a questi minerali un caratteristico mosaico. È allotriomorfa, contiene rare inclusioni di magnetite, e ha linee di sfaldatura grossolane, sulle quali misurando l'angolo di estinzione si nota un massimo di circa 40°.

L'*haüyna* è incolore, e non presenta quasi mai sezioni regolari essendo allotriomorfa, e talune volte profondamente corrosa. Nel mezzo dei cristalli, e sovente anche verso l'orlo, si notano inclusioni di forma tondeggianti e di varia natura, ma riferibili in massima a sostanze gassose e vetrose, queste ultime con o senza bolla. In alcune sezioni è evidente la tendenza delle inclusioni a disporsi secondo le direzioni di simmetria dei cristalli.

In molti punti della sezione accanto all'*haüyna* ed all'*augite* si nota la presenza di *nefelina* in forme più o meno rettangolari, e spesso provvista di inclusioni tubiformi trasparenti, disposte parallelamente ai lati della sezione.

Nei punti di contatto delle vene con l'ammasso biotitico risulta una perfetta compenetrazione dei varî minerali sopraccitati.

2° — (*k* De Angelis). — È un aggregato di cristalli alquanto alterati. La parte biancastra pare riferirsi almeno in parte a *feldspato*, e in alcuni tratti è perfettamente sfaldabile; gli elementi colorati in verde-scuro sono di pirosseno e di biotite in piccole lamelle parzialmente decomposte. Le due parti onde risulta costituito l'aggregato sono intimamente commiste, ma con ineguale distribuzione, sicchè in alcuni punti prevalgono gli elementi bianchi, in altri quelli colorati, e di questi talvolta la sola biotite è il minerale esternamente visibile.

L'*augite*, che come al solito si presenta in individui allungati secondo l'asse verticale, ha un colore giallo-verdastro chiaro, ed un massimo di estinzione dalle linee di sfaldatura di circa 43°. Per alterazione dà luogo a prodotti feriferi.

La *biotite* è nelle comuni forme laminari con pleocroismo dal giallo al giallo-bruno; le lamelle sono spesso piegate.

La parte incolore costituisce larghe plaghe irregolari intorbidate da una sostanza granulosa debolmente birifrangente, e deve riferirsi, almeno in gran parte, a *sanidino*, perchè la sua rifrazione è inferiore a quella del balsamo, e sulle lamine di sfaldatura ottenute parallelamente a (010) si ha un angolo d'estinzione di circa 21° rispetto a *z* e di circa 5° rispetto alle linee di sfaldatura basale, mentre altre lamine di sfaldatura, quelle parallele a (001) danno estinzione retta. Il prodotto d'alterazione sembra essere *caolino*.

3° — (*l* De Angelis). — Anche il campione 3° è un aggregato di cristalli alterati. Si distinguono laminette di *biotite*, cristalli di *pirosseno*, e in prevalenza un materiale biancastro, dove sono diffuse molte *leuciti*.

Al microscopio, oltre i minerali precitati, si rendono visibili l'*apatite* in forma di lunghi aghi, molto diffusa, e la *nefelina*, ambedue intimamente associate alla *leucite*.

L'*augite* è leggermente pleocroica con i seguenti colori propri della varietà *augite-aegirina*:

- a verde
- b verde oliva
- c giallo verde.

Ha linee di sfaldatura grossolane, sulle quali misurando l'angolo d'estinzione risulta un massimo di circa 40°.

La *biotite* presenta i comuni caratteri, ed è discretamente diffusa.

La *leucite* è allotriomorfa, presenta numerose strie di geminazione ed inclusioni irregolarmente distribuite.

4°. — È un aggregato di *biotite* a piccole lamine, alquanto alterata. Osservando le lamine al microscopio in luce convergente risulta una figura d'interferenza quasi uniasse; in luce parallela si nota che hanno un colore verde-pallido, donde il colore tendente al verde dell'ammasso, e che in alcuni punti sono alterate in limonite.

5° — È un caratteristico aggregato di cristalli, colorato prevalentemente in nero dalla *biotite* e dal *pirosseno*, salvo a presentare color bianco nei tratti in cui prevale la *leucite*.

I suoi varî elementi sono poco uniti risultandone così una massa incoerente facilmente sgretolabile.

È diffusissima la *biotite*, per lo più fortemente alterata in prodotti feriferi, e che alla luce polarizzata convergente produce una figura d'interferenza distintamente biassica, ma con piccolo angolo degli assi ottici. Essa forma grandi lamine di color nero, talvolta esagonali, che per alterazione hanno perduto la caratteristica flessibilità e sono divenute friabili.

Un altro minerale colorato in nero o in nero-verdognolo è l'*augite*, che però non presenta mai cristalli netti con forme determinabili ed è molto meno diffusa della *biotite*.

La parte bianca è rappresentata prevalentemente dalla *leucite* o dai suoi prodotti di alterazione.

Nelle cavità si notano lunghi prismi aghiformi incolori di apatite, in cui talvolta sono visibili le forme  $\{10\bar{1}0\}$  e  $\{10\bar{1}1\}$ . È più raro il caso di trovare cristallini di *magnetite* per lo più con la combinazione  $\{111\}$ ,  $\{110\}$  ed associati regolarmente in posizione parallela.

Infine è presente l'*haiüyna* in forme granulari di color azzurro-pallidissimo.

#### TUFI.

1° — (*m* De Angelis). — È un tufo litoide, breccioide, color marrone, simile a quello detto *lapis gabinus*, come appunto lo definisce il De Angelis.

Fra i cristalli che sono inclusi porfiricamente nella sua massa, noto l'*augite*, la *leucite* e la *biotite*. Sovente i grandi cristalli di *augite* hanno forme determinabili risultando della combinazione più comune:

$$\{100\}, \{010\}, \{110\}, \{11\bar{1}\}.$$

Nelle sezioni per il microscopio l'*augite* risulta leggermente pleocroica con

- a verde
- b verde oliva
- c giallo verde.

Si tratta quindi di *augite-aegirina*. Il massimo di estinzione dalle linee di sfaldatura è di circa 40°.

È poi diffusissima la *leucite* in piccoli cristalli arrotondati e corrosi, e spesso fortemente alterati in *caolino* o in altri prodotti non bene determinabili, distribuiti in un materiale giallo-brunastro ricco di ossidi di ferro.

2° — (*n* De Angelis). — È un altro esemplare di tufo litoide con colore grigio-cenere tendente al violaceo; compaiono diffusi nella massa a

modo porfirico cristalli di *augite*, *leucite* e *biotite* con gli stessi caratteri descritti precedentemente.

La sezione sottile rileva un materiale ferruginoso di color giallo-brunastro in cui sono distribuiti i minerali sopracitati. Le leuciti sono spesso invase dai prodotti ferruginosi.

3° — (*p* De Angelis). — È un vero tufo litoide, breccioide, di color grigio-cenere scuro, alquanto somigliante al peperino laziale, come osservò giustamente il De Angelis nella sua nota geologica. Anche qui abbiamo diffusi nella massa grigio-cenere molti cristalli di *augite*, *biotite* e *leucite*; quest'ultima spesso alterata.

La sezione sottile fa distinguere numerose *leuciti* diffuse in un materiale amorfo giallo-brunastro, ricco di ossidi di ferro e di microliti in forma di piccoli aghi. Le leuciti hanno un diametro generalmente variabile da mm. 0,08 a mm. 0,13, e talvolta presentano bellissime inclusioni simmetriche di materiale ferrifero con formazione di settori.

L'*augite* e la *biotite* non sono molto frequenti.

L'*augite* al microscopio ha un colore giallo-pallido e non è affatto pleocroica.

4° — (*o* De Angelis). — È un tufo leggerissimo, pulverulento, di color rosso-chiaro uniforme, che per la sua profonda alterazione non si presta ad alcuna determinazione microscopica.

#### RIASSUNTO E CONCLUSIONI.

Le *lave* della formazione conglomeratica di Colle Fonte Molara, almeno per quanto finora si è potuto conoscere, sono *leucititi*, cioè sono costituite essenzialmente di *leucite* e *pirosseno*. Mancano le *leucotefriti* cioè quelle rocce che oltre la *leucite*, e il *pirosseno* contengono come minerale essenziale del II tempo il *feldspato*; ma appunto sappiamo che la maggior parte delle lave laziali sono leucititi, limitandosi le leucotefriti ad alcune formazioni speciali.

Tenuto conto della loro struttura, come risulta dall'esame dei caratteri esterni e di quelli microscopici, con il sistema di classificazione adottata ne deriva il seguente quadro:

|                                                    |   |                      |
|----------------------------------------------------|---|----------------------|
| 1° Leucititi con cristalli visibili<br>abbondanti. | } | Tipo A 1 $\alpha$    |
|                                                    |   | " A 1 $\beta$ b b    |
|                                                    |   | " A 1 $\beta$ b a    |
| 2° Leucititi con cristalli visibili<br>scarsi.     | } | Tipo B 1 $\alpha$    |
|                                                    |   | " B 1 $\beta$ a      |
|                                                    |   | Tipo B 2 $\beta$ b b |

Come si vede sono rappresentate ugualmente bene le leucititi del 1° e del 2° gruppo. Prevalgono le leucititi con i due tempi bene sviluppati, e generalmente sono presenti transazioni complete o parziali.

I minerali che prendono parte alla costituzione delle varie rocce come elementi essenziali ed accessori sono fra quelli più comunemente diffusi nel Lazio e cioè: *leucite*, *augite*, *biotite*, *olivina*, *nefelina*, *melilite*, *feldspato secondario*.

L'*augite* del I tempo in alcuni casi si presenta distintamente pleocroica, e talvolta con le colorazioni proprie della varietà *augite-aegirina*.

L'*olivina* si trova preferibilmente in grandi cristalli del I tempo più o meno alterati in limonite.

Anche la *biotite* è per lo più in grandi lamine del I tempo, e tende a trasformarsi in prodotti ferruginosi perdendo la sua caratteristica lucentezza e flessibilità.

La *leucite* è talvolta alterata o in materiali non bene determinabili o in minerali riferibili alla serie dei feldspati triclini. Per le rocce del Vulcano Laziale, le leuciti a grandi dimensioni essendo presenti, in quantità rilevante, solo nelle leucotefriti, molto raramente nel nostro caso si hanno cristalli che sorpassino 1-2 cm. di diametro. E in ciò trovano piena conferma i risultati, che si ebbero per opera del Sabatini.

La *melilite* è sempre alterata in un prodotto giallo isotropo; è poco diffusa, figura in uno solo degli esemplari raccolti.

Tutti questi minerali in genere non presentano alcuna regolarità di forma; quelli del I tempo sono stati corrosi, incisi più o meno profondamente dal magma, che consolidandosi ci ha dato i minerali del II tempo in forme microlitiche irregolari. È frequente una larga produzione di minerali secondari.

Dallo studio degli *aggregati di cristalli* risultano i seguenti minerali: *augite*, *leucite*, *biotite*, *apatite*, *nefelina*, *magnetite*, *sanidino*, *haüyna*. I cristalli, salvo quelli formati liberamente nelle cavità sono sempre imperfetti, impediti nel loro sviluppo, alcuni sono come sottoposti a fusione.

I *tufi* non presentano particolari caratteri, e per la loro composizione mineralogica si riferiscono al gruppo dei *tufi leucititici*.

Comparando lo studio petrografico di questi prodotti con quello della formazione analoga del Tavolato sull'Appia Nuova, rimane questa sempre unica per contenere le *lave leucotefritiche* ed *haüynifere* descritte nei loro caratteri microscopici prima nel 1876 dal prof. Strüver (1), e più tardi nel 1900 dal Sabatini (2).

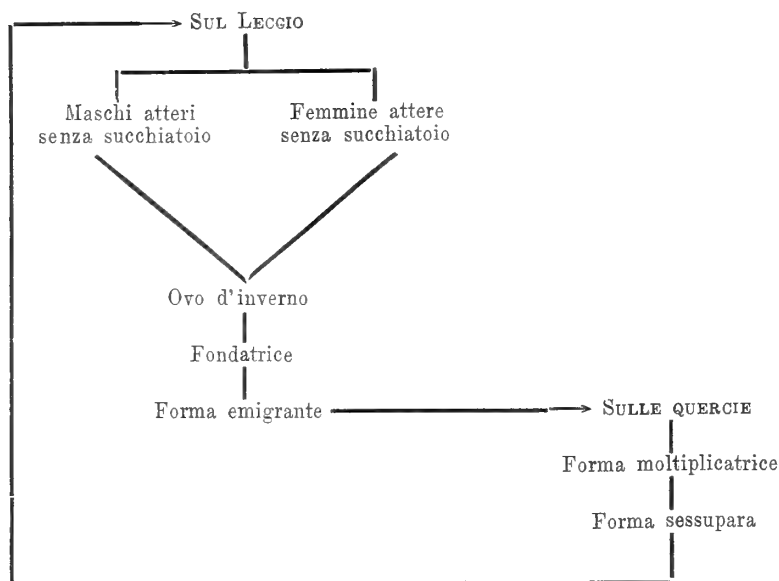
(1) Memorie Acc. Lincei, 1876.

(2) Op. cit., pagg. 235-246.

Zoologia. — *Ancora sul ciclo della « Phylloxera quercus » Boyer.* Nota preliminare di BIANCA BONFIGLI, presentata dal Socio B. GRASSI.

In una Nota preliminare, pubblicata il 1° settembre 1907 nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, il prof. Grassi e la dott. Foà, riferendo le loro osservazioni sul ciclo della *Ph. quercus* Boyer, confermavano « in maniera assoluta nei punti essenziali » le osservazioni che già il Lichtenstein, il Targioni Tozzetti e da ultimo il Del Guercio avevano fatto intorno al ciclo stesso.

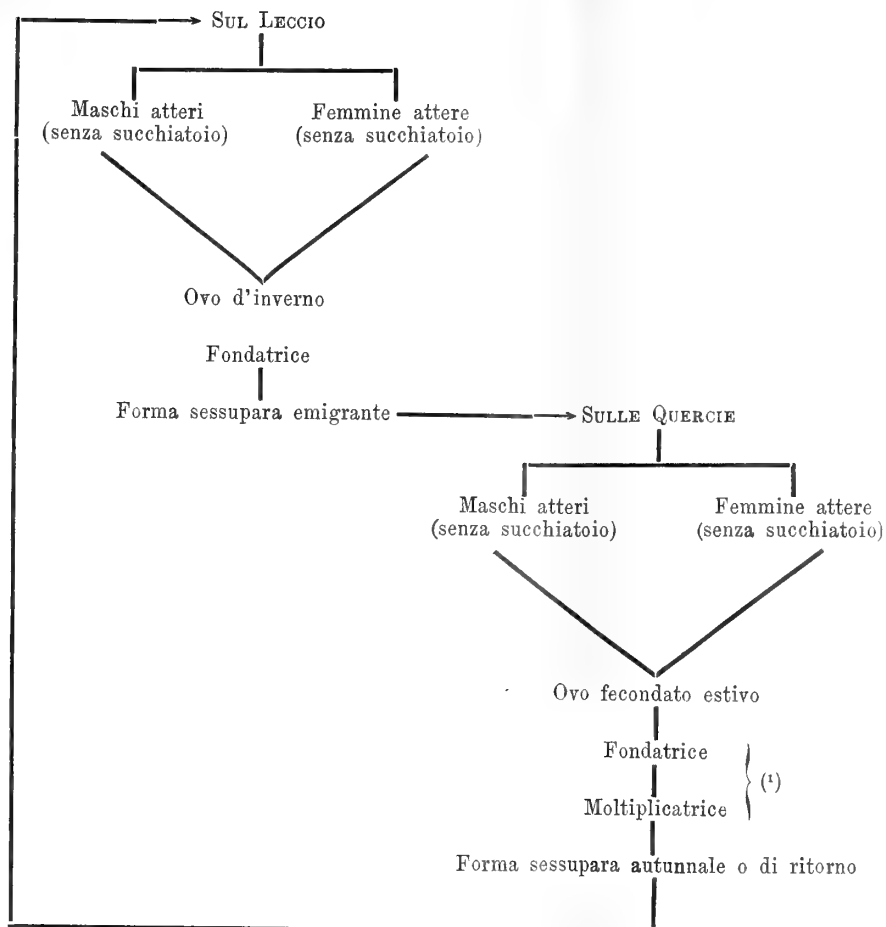
Riunendo insieme gli studi dei tre ultimi autori, si era creduto di poter fissare per la *Ph. quercus* un ciclo così (¹):



Il sig. Fuschini, che, per incarico del prof. Franceschini, aveva preso anch'esso a studiare il ciclo della *Ph. quercus* indipendentemente dal professor Grassi e dalla dott. Foà, in una Nota del 20 sett. 1907 sostenne che il ciclo fosse fondamentalmente diverso, come risulta dal seguente schema:

(¹) In questo schema, che tolgo dal Fuschini, non si tiene conto delle alate tardive.





Sebbene il Fuschini raffigurasse il ciclo così, mai notò lo schiudimento dell'uovo fecondato estivo; tuttavia lo ammise :

« ..... le femmine depongono un *ovo fecondato estivo* dalla cui schiusura ha origine *la larva*..... Subite le mute necessarie per raggiungere lo stato adulto, ritengo inizierà la deposizione di ova, da cui la forma moltiplicatrice corrispondente a quella studiata anche dal Del Guercio..... Non ho potuto ottenere in laboratorio la schiusura di uova fecondate.....

« Potrebbe darsi che la forma da me chiamata fondatrice quercicola non fosse che la moltiplicatrice di Del Guercio, *derivante però sempre da ova di sessuati e non da madre partenogenetica* ».

(1) « Queste due forme... potrebbero non costituirne che una sola: resta da studiarsi ».

Il ciclo ammesso dal Fuschini veniva subito criticato dal prof. Grassi e dalla dott. Foà, in una ristampa del loro lavoro, che seguì alla pubblicazione del Fuschini (1):

« In una Nota pubblicata il 20 settembre dal Fuschini.... leggiamo che dalle uova delle migratrici alate della *Ph. quercus* Boyer, depositate sulle querce si ottengono maschi e femmine. Le nostre osservazioni accurate e ripetute della primavera scorsa dimostrano che da queste uova nascono invece.... larve (non sessuate) le quali iniziano una nuova generazione partenogenetica.

« Noi supponiamo che il Fuschini sia stato tratto in inganno da una altra specie di fillossera, ovvero che egli abbia sperimentato con le ritar-datarie, mentre noi abbiamo finora fatto i nostri esperimenti con alate nate su leccio in primavera ».

Ma Fuschini parve dubitare e replicò: « è da escludersi lo scambio di specie.... Non resta che l'altra supposizione del prof. Grassi per spiegare la discordanza tra i risultati dei nostri studi. Ad ulteriori indagini il dire se sia possibile che una stessa forma alata, che si svolge senza soluzione di continuità, possa, in poco più di un mese, mutare così profondamente la sua funzione biologica (identico restando l'ambiente) da dare uova da cui schiudono *individui sessuati*, mentre che prima di così breve lasso di tempo dovrebbero derivarne larve non sessuate ».

\* \* \*

A parte le discordanze — e non lievi — sopra riferite, gli autori erano d'accordo nell'ammettere che, per completare il ciclo, fossero necessarie due piante diverse: il leccio e la quercia.

Ora si erano presentati dei fatti per cui pareva si potesse dubitare della necessità assoluta di ambedue gli ospiti.

Sulla terrazza del laboratorio di Anatomia comparata a Roma, numerose piante di lecci tenute in vaso avevano conservato per più anni l'infezione, senza che vi fossero sul posto o nelle vicinanze piante di querce (Osservazione del prof. Grassi e della dott. Foà).

Sulla terrazza del laboratorio di Entomologia Agraria a Portici, ancora lecci isolati si erano mantenuti costantemente fillosserati, d'anno in anno (Osservazione del prof. Silvestri).

\* \* \*

Tenendo conto di tutti questi dubbi, per incarico gradito del mio maestro, il prof. Grassi, ho ripreso io quest'anno a studiare sotto la sua guida il ciclo della *Ph. quercus*.

(1) Bollettino del Ministero di Agricoltura, Industria e Commercio, 8 ottobre 1907. *Ricerche sulla fillossera e in particolare su quella della vite, eseguite nel R. Osservatorio Antifillosserico di Fauglia fino all'agosto 1907, per incarico del Ministero di Agricoltura.*

Dirò subito con che mezzi conducevo le esperienze.

Sulla terrazza del laboratorio avevo collocato un numero considerevole di quercine e di piccoli lecci, in vaso, infetti; all'occorrenza i vasi potevano essere protetti da campane di garza; nelle stanze del laboratorio avevo delle serie di capsule Petri; di più tenevo conto dei fatti che si svolgevano all'aria libera, sia nel giardino dell'Università, in via Panisperna, sia all'orto Botanico; casualmente poi facevo osservazioni in altri e diversi luoghi, sempre in aperta campagna, a una certa distanza da Roma (1).

In tal modo potevo avere molti e svariati controlli per le mie osservazioni.

Nel mese di aprile le fillossere cominciarono a schiudersi dalle uova d'inverno e continuarono poi anche in maggio. Rapidamente crebbero e ovificarono; a mezzo maggio nei vasi e nelle capsule di Petri avevo la seconda generazione (figlie delle madri fondatrici): di questa, una parte dette ninfe ed alate, una parte rimase attera. Le alate emigrarono sulle querce (2) e vi deposero uova; le attere rimasero sui lecci.

*Sempre*, dalle uova di alate nacquero larve *rostrate*; sia in laboratorio, sia nelle campagne vicine a Roma, sia anche a Fauglia, dove la dott. Foà fece osservazioni di controllo con materiale raccolto a Pisa, là dove il Fuschini diceva di aver preso le sue fillossere, da cui egli ebbe figli sessuati.

Il prof. Grassi, recatosi in provincia di Novara, ad Arizzano, dove il Fuschini ancora aveva raccolto materiale, prese e portò a Roma rami di querce con ninfe e alate. Tali ninfe e alate, *che corrispondevano perfettamente pei loro caratteri alle nostre*, dettero in capsule Petri figli rostrati (23-24 giugno), che si svilupparono poi regolarmente.

Quest'ultimo controllo, da una parte mi faceva escludere uno scambio di specie, dall'altro veniva in appoggio all'ipotesi del prof. Grassi e della dott. Foà, che Fuschini avesse sperimentato con alate tardive.

Mentre sulle querce i rostrati crescevano, i figli delle attere rimasti su leccio (nipoti delle fondatrici) quivi in parte si tramutavano in ninfe e poi in alate, in parte rimanevano senz'ali.

Per avere il minor disperdimento possibile di materiale, già io al tempo della prima emigrazione avevo avvicinato i vasi di querce ai lecci; avevo anche coperto molti vasi con gabbie di garza: in tal modo tutte le alate indisturbate passavano alle querce. In capsule Petri mettevo insieme foglie di querce e di lecci.

(1) Ringrazio qui sentitamente il sig. Giovanni Faure, che mi fu in principio buon aiuto e che poi si è talora recato per me a fare osservazioni e a raccogliere materiale in campagna.

(2) Come abbiamo contemporaneamente osservato la Foà a Fauglia, ed io a Roma, se le piante si toccano, passano già le ninfe.

D'altro canto, invano avevo tentato di impedire l'emigrazione dai lecci, con retini di garza: le alate in prigionia erano morte quasi tutte, attaccate alle maglie della rete; solo alcune, rare, avevano ovificato sui lecci, ma subito poi le neonate (fornite di rostro) erano morte.

Essendo le nuove ninfe (nipoti della fondatrice) sui lecci prossime a divenire alate, ho disposto le piante come la prima volta; soltanto non ho tentato più di impedire l'emigrazione, visto che l'esperienza già la prima volta era completamente fallita.

Con mia grande meraviglia ora le alate *non emigrarono* <sup>(1)</sup>. Esse dai teneri germogli e dalle foglioline giovani su cui si erano sviluppate scesero sulle foglie più dure, più rigide, sui piccioli delle foglie, sui ramoscelli, e mentre le foglioline giovani già prima attaccate cadevano, le alate deponevano *al sicuro* un numero assai limitato di uova ellittiche; alcune, ed erano in maggioranza, di colore arancione; altre, in minor numero, giallognole chiare, più grosse delle prime: da queste uova nacquero poi rispettivamente maschi e femmine, senza rostro <sup>(2)</sup>.

Erano i sessuati che già il Fuschini aveva veduto; egli però negando l'esistenza delle alate virgopare aveva dovuto ammettere che quelli si sviluppavano normalmente su querce e ivi continuassero il ciclo. Così aveva ideato la schiusura di un *uovo fecondato estivo* che doveva iniziare la generazione moltiplicatrice sulle querce <sup>(3)</sup>.

Che il Fuschini abbia ottenuto la deposizione e la schiusura di uova su foglie di quercia, *in vitro*, non è da meravigliare. Anche io l'ho ottenuta talora nelle capsule Petri, ma in modo artificioso: mettendo in capsula delle ninfe o delle alate, in gran numero, con una sola foglia di leccio e molte foglie di quercia, avvenne che qualche volta una o due alate ovificassero sulle foglie di quercia.

Invece all'aperto, sulla terrazza io ho avuto *sempre* la deposizione esclusivamente sui lecci; e lo stesso risultato ho avuto in una serie di sessanta capsule di Petri, ciascuna delle quali ospitava una sola alata con una foglia di leccio e una di quercia.

Sui lecci le femmine, dopo la fecondazione, deposero un uovo estremamente piccolo, ovale, di un colore giallo di intensità assai variabile; di preferenza alla base delle foglie, in mezzo al tomento del picciolo; spesso anche

<sup>(1)</sup> Anche il prof. Grassi in ottobre e novembre del 1897 aveva invano tentato di far passare le alate del leccio sulle giovani querce.

<sup>(2)</sup> I sessuati, in capsule di Petri, furono contemporaneamente ottenuti anche dalla dott. Foà, a Fauglia.

<sup>(3)</sup> Recentemente anche il Fuschini ha osservato l'esistenza di figli rostrati, nati dalle prime alate.

lungo la nervatura centrale delle foglie dure, e sulle piccole sporgenze del legno non più verde, non più tenero, del tronco.

Queste uova non si sono mai schiuse e non si schiuderanno per ora; bisogna ben dire che esse sverneranno e alla primavera ventura potranno iniziare di nuovo il ciclo sul leccio, *indipendentemente dal ritorno di alate dalla quercia*.

Così riusciamo ora a spiegare l'infezione continuata alle scuole di Portici e di Roma, ed anche l'infezione che, in seguito a ricerche gentilmente fatte quest'anno (21 giugno) per me, videro a Lucca l'ing. E. Bonfigli e il dott. A. Paoli sui lecci piantati in cima alla torre dei Guinigi, che un'altezza di 52 metri salvaguarda con ogni probabilità da una immigrazione di alate a distanza (1).

Le forme attere, su leccio, ovificano di nuovo; su foglioline giovani, se ne sono; in caso contrario sulle foglie meno dure, sui piccioli, sui rametti un po' verdi; dalle uova nascono dei piccoli rostrati che possono, se si trovano in condizioni favorevoli, crescere rapidamente per dare ancora forme alate e forme attere.

Se il leccio non offre facile e abbondante nutrimento ai suoi ospiti, questi stentano a vivere, passeggiano in su e in giù per il tronco, per i rami; crescono poco, ma restano vivi; se per fortuna una gemma si svolge, là accorrono quanti possono; se poi per molto tempo nessuna fogliolina tenera spunta per gli affamati, essi in buona parte muoiono e solo pochi si adattano definitivamente a succhiare le vecchie foglie e pian piano si mutano in ninfe e poi in alate, le quali però restano assai piccole e danno un numero limitatissimo di uova; al solito alcuni rimangono atteri e iniziano una nuova, identica generazione.

Anche queste alate, come tutte le altre che vengono in seguito alla generazione migratrice, rimangono sui lecci e vi depongono uova di maschi e di femmine. Lentamente così vanno poi aumentando le uova di inverno le quali assicurano il mantenimento dell'infezione per l'anno seguente.

Il numero di generazioni che si possono ottenere in uno stesso leccio è variabilissimo; se artificialmente si favorisce lo svolgersi di germogli portando via via alcuni rami, se ne possono avere parecchie, perchè i piccoli crescono presto; in condizioni naturali però lo sviluppo è relativamente lento e può anche mancare totalmente.

Sulle quercie, dalle uova delle moltiplicatrici nascono tre sorta di individui. Alcuni, in buon numero, rimangono biancastri, atteri, e danno dei figli rostrati; altri si trasformano in ninfe rosse e poi in alate (2) che pren-

(1) Vivamente ringrazio l'ing. Bonfigli e il dott. Paoli della loro cortesia.

(2) Queste alate sono state verificate anche a Fauglia.

dono il volo verso i lecci; altri ancora, assai rari, di un rosso intenso, allungati, senza traccia di ali, depongono uova da cui nascono dei rostrati. Ritornero in seguito su queste ultime forme, che non ho ancora bene studiato.

I piccoli rostrati che crescono ancora sulle querce, già avanti di subire la prima muta, assumono una bella colorazione rosea, che poi si fa subito rossa intensa. Però le ninfe che si svolgono dalle larve restano molto piccole, e così anche le alate: queste piccole alate che, salvo la grandezza, finora mi pare che non differiscano da quelle della generazione precedente, emigrano come esse dalla pianta che le ospitava per tornare ai lecci, su cui vanno a deporre uova aranciate, di sessuati.

A tutt'oggi, 26 agosto, l'emigrazione continua bene senza disperdita di alate, per la provvida vicinanza del leccio, per le provvide gabbie di garza: così tra non molto sui lecci altre uova d'inverno andranno ad aggiungersi a quelle che già deposero e ancora depongono i figli delle alate che non abbandonarono mai la loro sede.

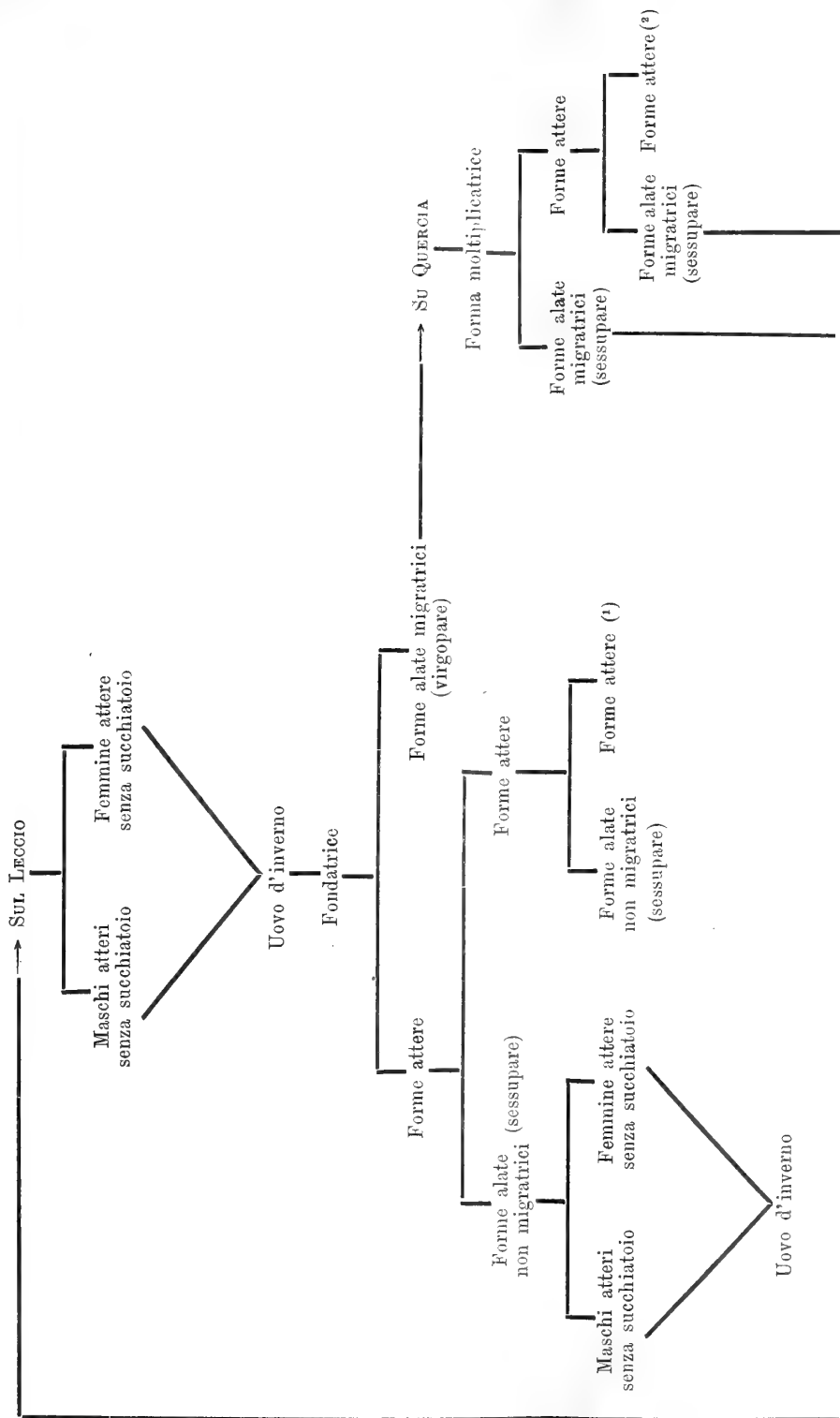
Diceva Del Guercio <sup>(1)</sup> riferendosi alla forma sessupara di ritorno: « Capo e torace spesso quasi sprovvisti dei tubercoli conici nerastri ricordati per gli alati che emigrano dalle foglie del Leccio a quelle delle Quercie, nella primavera; e non si scorgono talvolta che a molto forti ingrandimenti ».

Infatti, raccogliendo ed osservando alate sui lecci da mezzo agosto circa in avanti, si trova che alcune di esse hanno dei tubercoli spiccatissimi, altre dei tubercoli minimi. Ma se invece raccogliamo distintamente da una parte le alate prima che lascino le querce, dall'altra le alate non migratrici, fatte schiudere, per sicurezza, in capsule Petri, vediamo che le prime presentano i tubercoli minimi le seconde i tubercoli bene sviluppati.

Vi saranno probabilmente anche delle altre differenze tra le due sorta di alate; questa è certo la più appariscente, ed io d'altra parte non ho fatto per ora confronti più fini. In seguito ritornerò anche su questo.

Riassumendo, si può col diagramma qui unito raffigurare quanto finora è stato osservato sul ciclo della *Ph. quercus* Boyer.

<sup>(1)</sup> *Nuove relazioni intorno ai lavori della R. Stazione di Eutom. Agraria di Firenze per cura della direzione. Firenze, 1900.*



(1) Le forme attere riproducono di nuovo forme alate e non alate e così via.

(2) Probabilmente anche queste forme attere producono di nuovo forme alate e non alate.

Come il lettore rileva facilmente il nuovo diagramma amplia in un punto molto importante quello ammesso dalla maggior parte degli autori, compresi il Prof. Grassi e la Dott. Foà, riferito nella prima pagina della presente nota, ed è invece profondamente diverso da quello del Fuschini, il quale, avendo dimostrato per primo che le alate tardive (da lui non distinte) sono sessupare, ritenne che tutte le alate del leccio fossero tali.

In conclusione delle due ipotesi avanzate dal prof. Grassi e dalla dott. Foà per spiegare i dati contraddittori del Fuschini, la seconda, come risulta dalla presente Nota, si è dimostrata conforme al vero; evidentemente il Fuschini aveva tralasciato di sperimentare con quelle prime alate su cui gli altri avevano fatto le loro osservazioni.

Il fatto più importante, messo in luce da me, si è che le alate sessupare, nate sul leccio, non vanno sulla quercia, ma sul leccio producono delle uova, non già estivanti, bensì ibernanti, le quali servono a mantenere l'infezione sui lecci indipendentemente dalle querce (1).

Roma, 26 agosto 1908.

*Aggiunta del 1° Settembre 1908.*

Avevo già consegnato il manoscritto allo stampatore, quando ho notato un fatto nuovo che viene ad aggiungersi agli altri.

Non tutte le alate ritornano sui lecci; alcune, assai rare, restano sulle querce; ivi depongono poi un numero limitatissimo di uova ellittiche, aranciate, da cui nascono dei sessuati. Questi prontamente dalle foglie scendono sui rami e sul tronco e lì si accoppiano.

*Certamente le femmine deporranno un uovo d'inverno sulle querce.*

(1) Non so spiegare proprio come il Del Guercio possa scrivere di avere osservato il passaggio continuo di tutte le alate sulle querce fino a dicembre.



Note presentate all'Accademia sino al 6 settembre 1908.

**Agronomia e Chimica Agraria.** — *Intorno ai vecchi ed ai nuovi concimi azotati: Calciocianamide, Nitrato di Calcio, Solfato Ammonico e Nitrato Sodico.* Nota del dott. VITTORIO NAZARI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

**Chimica.** — *Radioattività di rocce e altri materiali dell'isola d'Ischia.* Nota del Socio R. NASINI e di M. G. LEVI.

**Chimica.** — *Radioattività di alcune emanazioni gassose italiane.* Nota del Socio R. NASINI e di M. G. LEVI.

**Chimica.** — *Comparsa della radioattività in materiali inattivi vulcanici dell'ultima grande eruzione vesuviana (aprile 1906).* Nota del Socio R. NASINI e di M. G. LEVI.

**Matematica.** — *Sui criterii d'integrabilità finita di una equazione di Riccati.* Nota del dott. CARMINE AYELLO, presentata dal Corrispondente E. PASCAL.

**Fisica.** — *L'emissione luminosa nei vari azimut da parte d'un vapore incandescente in un campo magnetico.* Nota di O. M. CORBINO, presentata dal Corrispondente M. CANTONE.

**Matematica.** — *Le varietà con tre dimensioni che ammettono per l'equazione del Laplace l'integrale  $F(x_1, x_2) f(x_3)$ .* Nota di F. A. DALL'ACQUA, presentata dal Corrispondente LEVI-CIVITA.

**Matematica.** — *Sulla regolarità del sistema aggiunto ad un sistema lineare di curve appartenente ad una superficie algebrica.* Nota di FRANCESCO SEVERI, presentata dal Socio C. SEGRE.

**Geologia.** — *Nummuliti oligoceniche di Laverda nel Vicentino.* Nota di MARIA RAVAGLI, presentata dal Socio CARLO DE STEFANI.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

E. M.

---



## Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

- Serie 1<sup>a</sup> — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.  
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.
- Serie 2<sup>a</sup> — Vol. I. (1873-74).  
Vol. II. (1874-75).  
Vol. III. (1875-76). Parte 1<sup>a</sup> TRANSUNTI.  
2<sup>a</sup> MEMORIE della Classe di scienze fisiche,  
matematiche e naturali.  
3<sup>a</sup> MEMORIE della Classe di scienze morali,  
storiche e filologiche.
- Vol. IV. V. VI. VII. VIII.
- Serie 3<sup>a</sup> — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.  
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XIII.
- Serie 4<sup>a</sup> — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-VII.  
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-X.
- Serie 5<sup>a</sup> — RENDICONTI della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-XVII. (1892-1908). 2° Sem. Fasc. 5°.  
RENDICONTI della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XVI. (1892-1907). Fasc. 12°.  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-VI. Fasc. 1°-16°.  
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XII. Fasc. 7°.

---

### CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI  
DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.<sup>o</sup> — Roma, Torino e Firenze.

ULRICO HOEPLI. — Milano, Pisa e Napoli.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 6 settembre 1908.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

|                                                                                                                                                                                                                                    |          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <i>Lauricella</i> . Sulle vibrazioni delle piastre elastiche incastrate . . . . .                                                                                                                                                  | Pag. 193 |
| <i>Tieri</i> . Azione delle onde elettriche sull'allungamento per magnetostrizione di un filo di ferro magnetizzato longitudinalmente (pres. dal Socio <i>Blaserna</i> ) . . . . .                                                 | 204      |
| <i>Gallo</i> . Radioattività di rocce della regione attraversata dalle linee di accesso al Sempione (pres. dal Socio <i>Paternò</i> ) . . . . .                                                                                    | 209      |
| <i>Alessandri</i> . La radiazione solare al Monte Rosa. — Osservazioni eseguite alla Capanna-Osservatorio Regina Margherita nell'anno 1907 (pres. dal Socio <i>Valterra</i> ) . . . . .                                            | 214      |
| <i>Cisotti</i> . Sopra la distribuzione locale di azioni tangenziali sulla superficie di un suolo elastico (pres. dal Corrisp. <i>Levi-Civita</i> ) . . . . .                                                                      | 226      |
| <i>Colomba</i> . Aloisiite, nuovo idrosilicato dei tufi di Fort Portal (Uganda) (pres. dal Socio <i>Spezia</i> ) . . . . .                                                                                                         | 233      |
| <i>D'Achiardi</i> . A proposito dell'origine dell'acido borico nei soffioni boriferi della Toscana (pres. dal Socio <i>Nasini</i> ) . . . . .                                                                                      | 238      |
| <i>Rosati</i> . Contributo allo studio petrografico del Vulcano Laziale. Rocce erratiche del Colle di Fonte Molara, sulla via Monte Compatri-Zagareolo (Aggregati di cristalli e tufi) (pres. dal Socio <i>Strüver</i> ) . . . . . | 240      |
| <i>Bonfigli</i> . Ancora sul ciclo della « <i>Phylloëpa quercus</i> » Boyer (pres. dal Socio <i>Grassi</i> ) . . . . .                                                                                                             | 248      |
| <i>Nazari</i> . Intorno ai vecchi ed ai nuovi concimi azotati: Calciocianamide, Nitrato di Calcio, Solfato Ammonico e Nitrato Sodico (pres. dal Socio <i>Pirotta</i> ) (*) . . . . .                                               | 257      |
| <i>Nasini e Levi</i> . Radioattività di rocce e altri materiali dell'isola d'Ischia (*) . . . . .                                                                                                                                  | »        |
| <i>Id. Id.</i> Radioattività di alcune emanazioni gassose italiane (*) . . . . .                                                                                                                                                   | »        |
| <i>Id. Id.</i> Comparsa della radioattività in materiali inattivi vulcanici dell'ultima grande eruzione vesuviana (aprile 1906) (*) . . . . .                                                                                      | »        |
| <i>Ayello</i> . Sui criterii d'integrabilità finita di una equazione di Riccati (pres. dal Corrisp. <i>Pascal</i> ) (*) . . . . .                                                                                                  | »        |
| <i>Corbino</i> . L'emissione luminosa nei vari azimut da parte d'un vapore incandescente in un campo magnetico (pres. dal Corrisp. <i>Cantonè</i> ) (*) . . . . .                                                                  | »        |
| <i>Dall'Acqua</i> . Le varietà con tre dimensioni che ammettono per l'equazione del Laplace l'integrale $F(x_1, x_2) f(x_3)$ (pres. dal Corrisp. <i>Levi-Civita</i> ) (*) . . . . .                                                | »        |
| <i>Severi</i> . Sulla regolarità del sistema aggiunto ad un sistema lineare di curve appartenente ad una superficie algebrica (pres. dal Socio <i>Segre</i> ) (*) . . . . .                                                        | »        |
| <i>Ravagli</i> . Nummuliti oligoceniche di Laverda nel Vicentino (pres. dal Socio <i>De Stefani</i> ) (*) . . . . .                                                                                                                | »        |

(\*) Questa Nota verrà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

Publicazione bimensile.

Roma 20 settembre 1908.

N. 6.

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XVII.º — Fascicolo 6.º

2.º SEMESTRE.

*Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 20 settembre 1908.*



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1908

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO  
PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti :

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - a) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - b) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - c) Con un ringraziamento all'autore. - d) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 20 settembre 1908.

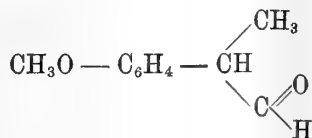
Chimica. — *Sull'aldeide p-ossimetilidrocinnamica derivante dai 1-ossimetil-p-fenil-1.2-propilenglicoli stereoisomeri* <sup>(1)</sup>. Nota del Corrispondente L. BALBIANO.

Nella Nota pubblicata l'anno passato in questi Rendiconti <sup>(2)</sup>, ho descritto due nuovi glicoli isomeri



che si ottengono per ossidazione coll'acetato mercurico dell'acetolo, e dimostravo che l'isomeria era geometrica, perchè mediante eterificazione coll'anidride acetica e successiva saponificazione, riuscivo a trasformare la modificazione del glicole  $\alpha$  fusibile a 62-63°, in quella  $\beta$  fusibile a 114-115°.

Quest'ultima modificazione, che pare la più stabile, riscaldata con piccola quantità di cloruro di zinco, dà un prodotto di disidratazione che il dott. Paolini ed io caratterizzammo come aldeide p-metossidrocinnamica <sup>(3)</sup>, perchè dava la nota reazione Angeli-Rimini, caratteristica delle aldeidi, coll'acido solfinidrossilaminico del Piloty, mentre i punti di fusione dell'ossima, del semicarbazone ed il comportamento all'ossidazione la differenziavano nettamente dall'isomero 2.p-ossimetil-fenilen-3-propanal



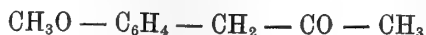
preparata da Bougault.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-farmaceutico dell'Università di Roma.

<sup>(2)</sup> Rend. Acc. Lincei, t. XVI, ser. 5<sup>a</sup>, pag. 477.

<sup>(3)</sup> Atti Acc. Lincei, 1905, 515 e Gazz. chim. ital. 36, 1906, pag. 237.

Nel febbraio dell'anno passato Tiffeneau e Daufresne <sup>(1)</sup> per ebollizione con acido solforico al 20 % dello stesso glicole  $\beta$  ottennero un prodotto di disidratazione  $C_{10}H_{12}O_2$  che considerano invece come anisilchetone



perchè dà un semicarbazone p. f. 182°, mentre il semicarbazone da noi preparato fonde a 174-175°.

Se i due chimici francesi avessero applicata al loro prodotto la reazione Angeli-Rimini si sarebbero accorti che l'interpretazione da loro escogitata della reazione non regge all'esperienza, perchè il prodotto di disidratazione non è un *chetone* ma un'aldeide.

Ho ripetuto e riferisco in questa Nota una serie di esperienze fatte allo scopo di riconfermare che *il prodotto di disidratazione dei glicoli derivanti dell'anelto è un'aldeide* ed inoltre ho cercato di dimostrare che *questo è l'unico prodotto che si forma*.

Ho tentato dapprima di ottenere per via sintetica l'aldeide p-metossi-idrocinnamica, per poterla confrontare col mio prodotto di disidratazione, ma ho trovato ostacoli insuperabili nell'esecuzione. Ho preparato perciò l'aldeide p-metossicinnamica condensando, col processo di M. Scholtz ed A. Wiedemann <sup>(2)</sup>, l'aldeide anisica coll'acetaldeide in presenza di idrato sodico, ed ho potuto accertare l'esattezza dei loro risultati. Ho verificato la purezza dell'aldeide, oltre che dal p. f. 59°, trasformandola in semicarbazone cristallizzato in belle laminette splendenti, leggermente colorate in giallo se si ha dalla soluzione benzolica, invece in begli aghi setacei dall'alcool. È poco solubile nell'alcool, nell'etere, nel benzolo e nell'etere acetico; si scioglie bene nell'acido acetico glaciale. Fonde con decomposizione a 202-203° (term. Anschutz) cominciando ad ingiallire a 195°. La determinazione dell'azoto, N % 10,12 calc. 19,18, confermò la purezza del prodotto.

Se l'aldeide viene idrogenata con zinco ed acido acetico, la reazione si porta anche sul gruppo aldeidico, perchè il composto oleoso che si ottiene, non reagisce più colla semicarbazide, perciò ho tentato di idrogenare l'acetalo corrispondente, ma tanto col metodo di Fischer ed Erwin Hoffa <sup>(3)</sup> quanto col metodo di L. Claisen non sono riuscito ad ottenere tale composto. L'aldeide p-metossicinnamica disciolta in 4 p. di alcool metilico anidro contenente 1 % di acido cloridrico, abbandonata alla temperatura ordinaria per 8 a 10 giorni si resinifica e colla distillazione del solvente, anche a bassa temperatura a pressione ridotta, si ottiene soltanto resine peciose e rimane una certa quantità di aldeide inalterata. Lo stesso risultato ho ottenuto col

<sup>(1)</sup> Compt. Rend. Acc. 144, 1907, 1354.

<sup>(2)</sup> Berl. ber. 36, 1903, 853.

<sup>(3)</sup> Berl. ber. 31, 1898, 1989.



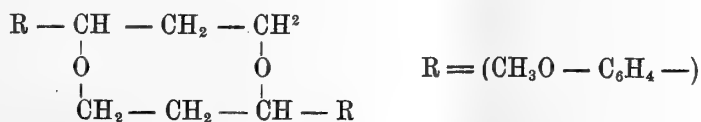
procedimento di Claisen <sup>(1)</sup> coll'etere ortoformico, adoperando come catalizzatore una traccia di acido cloridrico. L'aldeide però dà coll'acido del Piloty, il sale di rame dell'acido idrossamico corrispondente secondo la reazione Angeli-Rimini, ma nello stesso tempo una notevole quantità di aldeide si resinifica; infatti 1 gr. mi ha dato circa gr. 0,5 di sale ramico, mentre la teoria sarebbe gr. 1,5. Dalla parte resinosa potei separare col cloridrato di semicarbazide una piccola quantità di aldeide inalterata. Il sale di rame dell'acido idrossamico sciolto in acido cloridrico diluito dà colla soluzione di cloruro ferrico la colorazione violetta caratteristica.

Fallito il tentativo sintetico ho seguito quantitativamente la reazione Angeli-Rimini sui due prodotti disidratati dei glicoli dell'acetolo.

Per mettermi nelle stesse condizioni nelle quali hanno operato Tiffeneau e Daufresne ho ottenuto la disidratazione dei due glicoli mediante ebollizione prolungata con soluzione al 20 % di acido solforico, ed i risultati ottenuti si possono riassumere nelle seguenti conclusioni.

1°. Tanto il glicole  $\alpha$  quanto il  $\beta$  danno come prodotto di disidratazione un liquido che distilla, dopo ripetute rettificazioni nel vuoto, a 136-137° a 10 mm., 141-142° a 14 mm. <sup>(2)</sup>. Contemporaneamente si forma da tutti e due i glicoli una piccola quantità, circa 2 gr. da 60 gr. di glicole, di una sostanza bianca cristallizzata in bei prismetti microscopici fus. a 181-182°, che l'analisi dimostrò essere un isomero del liquido prodotto principale e di cui il peso molecolare determinato crioscopicamente colla soluzione benzolica, portò alla formola  $(C_{10}H_{12}O_2)_2$  di un dimero. In questo composto la funzione aldeidica è scomparsa, nè l'aggruppamento delle due molecole è avvenuto come nella formazione del benzoïno dall'aldeide benzoïca, perchè esso non reagisce colla semicarbazide.

Si è indagato, con risultato negativo, se la condensazione fosse avvenuta con formazione di etere, ma il composto resiste alla saponificazione coll'etilato sodico. Si è escluso parimenti un concatenamento etilenico, con formazione di ossidrili, perchè il composto non assorbe bromo in soluzione acetica, nè da derivati benzoïlici mediante la benzoïlizzazione col processo Einhorn <sup>(3)</sup>; perciò per esclusione si arriva ad uno schema



contenente i 2 at. di ossigeno sotto forma di ossido alchilico. *I prodotti di disidratazione dei due glicoli dell'acetolo sono quindi identici.*

<sup>(1)</sup> Berl. ber. 29, 1896, 1005 e 40, 1907, 3903.

<sup>(2)</sup> Nella Memoria citata col dott. Paolini s'era trovato 132-135° a 10 mm.

<sup>(3)</sup> Liebig's Ann. 301, 95.

2°. I semicarbazoni dei due prodotti sono identici, e cristallizzati frazionatamente dall'alcool si dimostrano costituiti dello stesso ed identico prodotto perchè le diverse frazioni mantengono lo stesso p. f. 175-176°.

3°. La reazione Angeli-Rimini coll'acido idrossilamminico del Piloty ha luogo in modo incompleto, perchè una parte dell'aldeide si resinifica coll'alcali adoperato, come ha luogo nel caso dell'aldeide p-metossicinnamica. Nel residuo, separato il sale di rame dell'acido idrossamico, si può mediante la semicarbazide ricuperare l'aldeide inalterata e questa ha le proprietà del composto primitivo e sottoponendola di nuovo alla reazione Angeli-Rimini coll'acido del Piloty, si ha nuovamente una seconda porzione di sale ramico, resine ed aldeide inalterata, che dà una nuova porzione di semicarbazone p. f. 175-176°, che frazionato per cristallizzazione dell'alcool si dimostra una sostanza unica. Da queste esperienze sono autorizzato a concludere che *l'aldeide ottenuta nella disidratazione dei due glicoli è una sostanza unica.*

4°. Non ho potuto completare lo studio del sale ramico dell'acido idrossamico per difetto di materiale, perchè all'idrolisi, almeno nelle condizioni tentate, si resinifica in gran parte e dei prodotti di decomposizione ho potuto soltanto caratterizzare l'acido anisico ed una sostanza cristallizzata azotata di cui non ho potuto finora stabilire in modo indiscutibile la composizione.

#### PARTE SPERIMENTALE.

##### I.

##### *Disidratazione del $\beta$ -glicole dell'anelolo.*

Gr. 30 circa di  $\beta$ -glicole fusibile a 114-115° si fanno bollire a ricadere per 5 ore con gr. 160 di acido solforico al 20 %, indi, dopo raffreddamento, si estrae con etere l'olio giallo-rossastro che si è separato. Distillato l'etere rimane come residuo un olio che lentamente deposita una piccola quantità di sostanza cristallina, deposito che dopo alcuni giorni è completato. Questa sostanza verrà descritta e studiata in seguito, perchè è identica a quella che si separa nella disidratazione del  $\alpha$ -glicole: la quantità di essa è piccola, pesa circa 1 gr. La parte oleosa viene sottoposta alla distillazione a pressione ridotta; distilla a 14 mm. in massima parte fra 140-145°, lasciando  $\frac{1}{6}$  circa di residuo peccioso nero. Rettificata distilla a 14 mm. fra 141-142° e presenta i caratteri descritti nella mia Memoria col dott. Paolini, ai quali posso ora aggiungere che raffreddata a — 15° non presenta indizio di cristallizzazione.

All'analisi dette il seguente risultato:

|                     |                            |                                                              |
|---------------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Gr. 0,1884 sostanza | CO <sub>2</sub> gr. 0,5024 | H <sub>2</sub> O gr. 0,1282                                  |
|                     | Trovato                    | Calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> |
| C                   | 72,72                      | 73,17                                                        |
| H                   | 7,56                       | 7,32                                                         |

*Semicarbazone.* Gr. 1 di aldeide dettero gr. 1,22 (teorico 1,24) di composto, che cristallizzato frazionatamente dall'alcool presenta in tutte le frazioni lo stesso punto di fusione 175-176°. Cristallizza in belle laminette come è stato descritto nella Memoria pubblicata col dott. Paolini.

*Reazione Angeli-Rimini.* Siccome da saggi preliminari si era accertato che la trasformazione dell'aldeide in acido idrossamico col composto idrossilaminico del Piloty non avviene completa, ma con parziale resinificazione dell'aldeide, mentre una notevole quantità di essa rimane inalterata, si seguì quantitativamente la reazione.

Gr. 7 di aldeide, sciolta in alcool assoluto, si aggiunse di cm<sup>3</sup> 66,5 di soluzione doppio normale di idrato potassico, indi si aggiunse tanto alcool assoluto fino ad ottenere soluzione limpida e poco alla volta, agitando e raffreddando gr. 7,35 di acido del Piloty. La soluzione assume color giallo-rosso che va man mano aumentando d'intensità; dopo 24 ore si distilla l'alcool a b. m.; si separa un olio giallo-rosso che viene estratto con etere. La soluzione eterea lascia alla distillazione un olio che pesa gr. 4,5.

La parte acquosa alcalina viene scaldata a b. m. per eliminare l'etere, indi filtrata da un po' di sostanza resinosa e resa leggermente acida con acido acetico, viene trattata con leggero eccesso di soluzione satura a freddo di acetato ramico. Si produce subito un precipitato fioccoso di color verde bottiglia che poco a poco diventa polverulento. Dopo 24 ore si filtra. Si lava prima con acqua fredda, indi con alcool ed infine con etere, solventi nei quali è quasi insolubile (1); si dissecca nel vuoto sull'acido solforico. Il peso del sale è di gr. 1,8.

L'olio estratto con etere si distilla a pressione ridotta; la maggior parte distilla a 10 mm. verso i 140°, ma durante la distillazione succede decomposizione, perchè il liquido passa lattiginoso per acqua che distilla. La parte distillata, dopo che si è chiarificata col riposo e filtrata per filtro asciutto, raffreddata a — 15° si conserva liquida e pesa gr. 2,8.

Su di essa si ripeté l'azione dell'acido solfoidrossilaminico di Piloty, nelle stesse condizioni su descritte; si poté avere altri gr. 0,7 di sale ramico dell'acido idrossamico e rimase per distillazione dell'etere un residuo oleoso pesante gr. 1,8 che venne lavorato con semicarbazide.

Le due porzioni di sale ramico riunite vennero analizzate col seguente risultato:

Gr. 0,2311 di sale disseccato nel vuoto sull'acido solforico dettero gr. 0,0668 di CuO. Giova avvertire che anche con riscaldamento lento non si evita la deflagrazione.

(1) Il composto può dirsi praticamente insolubile, tuttavia le acque di lavaggio danno la caratteristica colorazione violetta col cloruro ferrico.

Gr. 0,2375 sostanza dettero cm<sup>3</sup> 11,3 di azoto a 23° ed alla pressione ridotta a 0° di mm. 758.

|      | Trovato | Calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> Cn |
|------|---------|------------------------------------------------------------------|
| Cn % | 23,09   | 24,77                                                            |
| N %  | 5,33    | 5,46                                                             |

Traccia minima di detto sale sciolto in acido cloridrico diluito dà col cloruro ferrico intensa colorazione viola.

Il semicarbazone ottenuto dalla parte oleosa ultima, depurato per cristallizzazione dall'alcool, cristallizza in belle laminette splendenti che fondono a 175° (term. Anschutz); il suo peso ascende a gr. 1,6.

Dalla esperienza descritta si deduce quindi che da gr. 7 di C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, anidride del glicole dell'anelolo CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CHOH-CHOH-CH<sub>3</sub> si ottenne gr. 2,5 di sale ramico dell'acido idrossamico corrispondenti a gr. 1,59 di anidride, ma l'ottenere nel secondo trattamento coll'acido del Piloty il sale ramico dell'acido idrossamico e nella parte inattaccata il semicarbazone colle stesse proprietà che ha quello del composto primitivo mi autorizza a concludere che il prodotto C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> di disidratazione del glicole è una sostanza unica ed è un'aldeide perchè dà il composto idrossamico che un chetone come pretendono i sigg. Tiffenau e Daufresne non potrebbe dare e difatti non dà effettivamente come ho dimostrato nella Nota: *Sui 1-ossi-metil-p-fenil 1,2-propilenglicoli stereoisomeri* (1).

Un'altra esperienza fatta nelle stesse condizioni dette il seguente risultato.

Gr. 6,43 di aldeide lavorata coll'acido del Piloty dettero gr. 1,18 di sale ramico corrispondente a gr. 0,74 di aldeide e dal residuo etero si ottenne, col cloridrato di semicarbazide, gr. 3,3 di semicarbazone fus. a 175° corrispondente a gr. 2,45 di aldeide inalterata.

## II.

### *Disidratazione del α-glicole dell'anelolo.*

Gr. 60 circa di glicole fusibile a 62-63° si sciolgono a caldo in gr. 200 di acido solforico al 20% e si fanno bollire a ricadere per 6 ore, indi, dopo raffreddamento, si estrae l'olio giallo separatosi con etere. Il residuo della distillazione dell'etere è un olio giallo, pesante circa gr. 53, che col riposo alla temperatura ordinaria lascia depositare una piccola quantità di sostanza cristallizzata. L'olio si lasciò per qualche giorno alla temperatura dell'ambiente, 10-15°, fino a che il deposito cristallino fosse completato, indi decantato, si sottopose alla distillazione frazionata a pressione ridotta.

(1) Rend. Lincei, 1907, 478.

La quantità di sostanza cristallina ammonta a circa gr. 2 e verrà in seguito descritta.

La parte oleosa distilla a 27 mm. in massima parte fra 150-156°, lasciando una certa quantità, circa  $\frac{1}{8}$  di residuo peccioso nero. Sottoposta a ripetute rettificazioni si raccoglie in massima parte in una porzione bollente a 10 mm. fra 136-137°, che si presenta in un liquido leggermente giallognolo di un debole odore aromatico; raffreddato a  $-15^\circ$  si conserva liquido e non accenna a cristallizzare.

All'analisi dette il seguente risultato:

Gr. 0,2574 sostanza dettero  $\text{CO}_2$  gr. 0,686 —  $\text{H}_2\text{O}$  gr. 0,1732.

|   | Trovato | Calcolato per $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ |
|---|---------|------------------------------------------------------|
| C | 72,69   | 73,17                                                |
| H | 7,47    | 7,32                                                 |

*Semicarbazone.* Gr. 1,67 della sostanza dettero gr. 2,1 di semicarbazone (teorico gr. 2,25), che ricristallizzato ripetutamente e frazionato dall'alcool, presenta in tutte le frazioni lo stesso punto di fusione di 174-176°, il che unito agli altri fatti che descriverò in seguito, serve a dimostrare l'omogeneità della sostanza.

Il semicarbazone cristallizza in belle laminette splendenti che fondono a 175-176° (term. Anschutz) ed all'analisi dette il seguente risultato:

Gr. 0,2328 sostanza disseccata nel vuoto su acido solforico dettero  $\text{cm}^3$  38 di azoto a 18° e 768 mm. a 0°.

|     | Trovato | Calcolato per $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ |
|-----|---------|----------------------------------------------------------------|
| N % | 19,05   | 19,00                                                          |

*Reazione Angeli-Rimini.* Riassumo per brevità i dati sperimentali, rimandando per il dettaglio dell'esperienze a quanto ho scritto per il  $\beta$ -glicole.

Gr. 25 di aldeide proveniente dal  $\alpha$ -glicole dettero gr. 5,7 di sale ramico dell'acido idrossamico corrispondenti a gr. 3,6 di aldeide; dall'estratto etereo, lavorato con cloridrato, di semicarbazide si ottennero gr. 16,65 di semicarbazone corrispondenti a gr. 9,05 di aldeide. Il semicarbazone si cristallizzò frazionatamente dall'alcool e delle diverse frazioni si determinò il punto di fusione, che si constatò sempre di 175-176° (term. Anschutz) per ogni frazione. Le diverse frazioni riunite si idrolizzarono per riscaldamento a 100° in autoclave con acido cloridico diluito; l'aldeide rimessa in libertà distilla a 11 mm. fra 140-141° e raffreddata a  $-15^\circ$  di conserva limpida e non accenna a cristallizzazione.

Gr. 7,8 di quest'aldeide recuperata, dettero per trattamento coll'acido del Piloty, gr. 1,3 di sale ramico dell'acido idrossamico corrispondenti a gr. 0,84 di aldeide e gr. 4,73 di semicarbazone corrispondenti a gr. 3,5 di

aldeide. Il semicarbazone cristallizzato dall'alcool ha il punto fusione 175-176° (term. Anschutz).

Le due porzioni di sale ramico riunite dettero all'analisi dell'azoto il seguente risultato:

Gr. 0,2828 sostanza disseccata nel vuoto su acido solforico dettero  $\text{cm}^3$  14,5 di azoto a 23° e 761 mm. a 0°.

|     | Trovato | Calcolato |
|-----|---------|-----------|
| N % | 5,77    | 5,46      |

Da queste esperienze risulta evidente che il composto  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$  ottenuto per disidratazione del  $\beta$ -glicole dell'acetolo è un aldeide ed è un composto unico identico a quello risultante dalla disidratazione dell' $\alpha$ -glicole.

### III.

#### *Idrolisi del sale di rame dell'acido idrossamico.*

Ho tentato di idrolizzare in diverse condizioni questo sale di rame, ma finora non sono riuscito a caratterizzare tutti i composti che contemporaneamente si formano. Oltre a grandi quantità di resine si produce una piccola quantità di acido anisico che ho caratterizzato colla combustione e col punto di fusione. L'acido non era completamente depurato perchè era un po' colorato; fondeva fra 181-182°, mentre l'acido anisico puro fonde a 184° e dava all'analisi:

|     | Trovato | Calcolato per $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ |
|-----|---------|------------------------------------------------|
| C % | 62,18   | 63,12                                          |
| H % | 5,62    | 5,26                                           |

Accompagna l'acido anisico una piccola quantità di sostanza contenente azoto, cristallizzata in belle lamine splendenti fondenti verso i 150°, la cui composizione corrisponde alla formola  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_4$ .

|   | Trovato | Calcolato |
|---|---------|-----------|
| C | 46,00   | 45,85     |
| H | 4,79    | 4,45      |
| N | 8,69    | 8,91      |

Sulla funzione e costituzione di essa non posso per ora fare alcuna considerazione.

IV.

*Polimero dell'aldeide C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>.*

Le due frazioni di composto cristallizzato che si sono deposte dalle aldeidi gregge provenienti dalla disidratazione dei due glicoli dell'anelolo, presentano lo stesso punto di fusione 178-180°, quindi vennero riunite e ricristallizzate ripetute volte dall'alcool assoluto bollente, fino a costanza del punto di fusione.

La sostanza pura cristallizza in bei prismetti microscopici, bianchi; insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool bollente e pochissimo nel freddo; è abbastanza solubile nel benzolo freddo (circa 2%), di più nel benzolo bollente. Fonde senza decomorsi a 181-182° (term. Auschutz).

L'analisi dette il seguente risultato:

|            |            |                            |                                                              |
|------------|------------|----------------------------|--------------------------------------------------------------|
| I Sostanza | gr. 0,1983 | CO <sub>2</sub> gr. 0,5284 | H <sub>2</sub> O gr. 0,1342                                  |
| II " "     | 0,1439     | " " 0,3826                 | " " 0,0989                                                   |
|            | Trovato    |                            | Calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> |
|            | I          | II                         |                                                              |
| C          | 72,67      | 72,51                      | 73,17                                                        |
| H          | 7,51       | 7,63                       | 7,32                                                         |

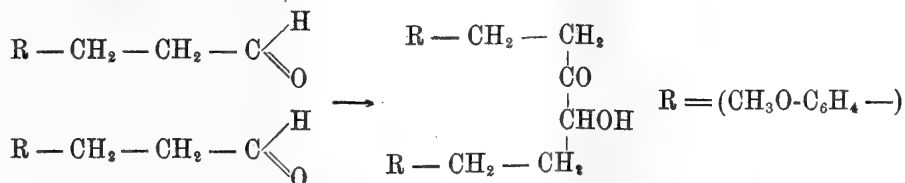
La determinazione crioscopica del peso molecolare nel benzolo dette il seguente risultato:

|            |                 |       |             |                                                                                  |
|------------|-----------------|-------|-------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Conc. 1,68 | Ab. term. 0°,25 | P. M. | Trovato 336 | Calcolato per (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> ) <sup>n</sup> 328 |
|------------|-----------------|-------|-------------|----------------------------------------------------------------------------------|

Di confronto si fece una determinazione crioscopica nel benzolo del peso molecolare dell'aldeide derivante dall' $\alpha$ -glicole:

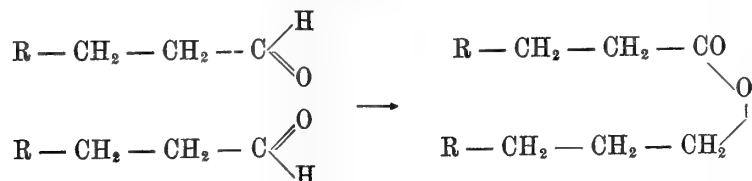
|             |                 |       |             |                                                                  |
|-------------|-----------------|-------|-------------|------------------------------------------------------------------|
| Conc. 2,944 | Ab. term. 0°,90 | P. M. | Trovato 163 | Calcolato per C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> 164 |
|-------------|-----------------|-------|-------------|------------------------------------------------------------------|

Per dimostrare se il modo di concatenamento delle due molecole fosse avvenuto come pel benzoino dall'aldeide benzoica



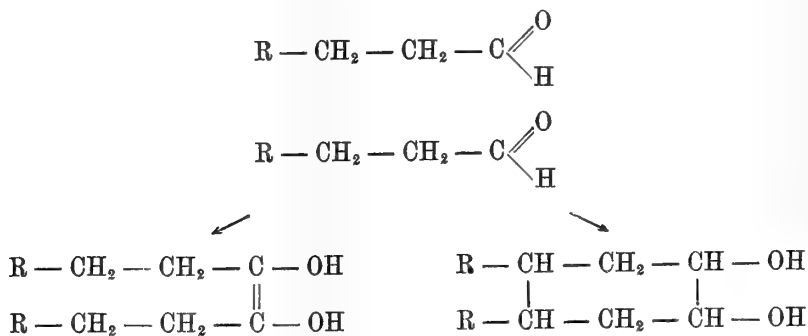
si sospesero gr. 0,75 del polimero in 30 a 35 gr. di alcool a 95 % e si addizionarono di una soluzione acquosa concentrata di gr. 0,25 di cloridrato di semicarbazide e gr. 0,25 di acetato potassico, indi si fece bollire a ricadere il tutto fino a soluzione completa. Col raffreddamento cristallizzarono gr. 0,65 di sostanza inalterata che fonde a 180-181° ed un'altra piccola quantità, presentante lo stesso punto di fusione, si ricava dalle acque madri.

Il concatenamento rappresentato dallo schema:



è escluso perchè gr. 0,5 di composto fatti bollire per 4 a 6 ore con 20 o 25 cm<sup>3</sup> di alcool assoluto addizionato di un leggero eccesso di etilato sodico, non vengono alterati per niente e si riottiene nella stessa quantità il composto primitivo collo stesso p. f. 180-181°.

Un concatenamento che dia origine a nuclei aliciclici con formazione di ossidrili o a legami etilenici, come sarebbero quelli rappresentati dagli schemi:



non venne confermato dall'esperienza. Il dimero in soluzione acetica non assorbe bromo, e un tentativo di benzoilizzazione col metodo Einhorn ha dato risultato negativo.

Gr. 0,85 di composto disciolti in cm<sup>3</sup> 9 di piridina a blando calore, indi addizionati di gr. 0,73 di cloruro di benzoile, dettero col raffreddamento deposito di sostanza cristallina, che ridisciolta nuovamente col calore, si abbandonò per 20 ore alla temperatura ordinaria. Si ridisciolse col calore i cristalli depositatosi e la soluzione limpida si versò in eccesso di acido solforico al 20 %. Si precipitò una sostanza bianca fioccosa che raccolta su filtro e lavata con acqua, si fece digerire a freddo con soluzione di bicar-

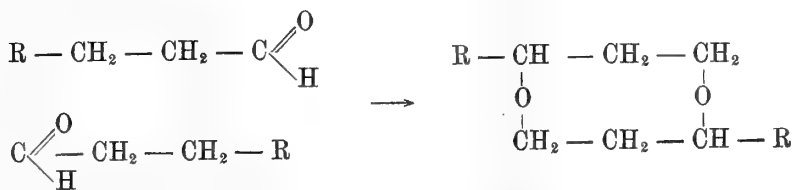


bonato di sodio in eccesso. Si lavò in seguito il residuo insolubile con acqua, si asciugò su carta e si disseccò nel vuoto sull'acido solforico. Il peso di essa è gr. 0,83; fonde a 181-182° ed all'analisi dette:

|   | Trovato | Calcolato |
|---|---------|-----------|
| C | 72,72   | 73,17     |
| H | 7,58    | 7,32      |

Il che dimostra essere la sostanza primitiva inalterata.

Per esclusione si deve ritenere che i due atomi di ossigeno del dimero dell'aldeide siano sotto forma di ossido alchilico come ad es. nello schema:



Matematica. — *Le varietà con tre dimensioni che ammettono per l'equazione del Laplace l'integrale*  $F(x_1, x_2) f(x_3)$ . Nota di F. A. DALL'ACQUA, presentata dal Corrispondente LEVI-CIVITA.

Argomento di questa Nota è una generalizzazione di un notissimo problema di Lamè<sup>(1)</sup>, e può enunciarsi così:

« Determinare l'elemento lineare di una varietà con tre dimensioni in « guisa che l'equazione del Laplace ammetta un integrale della forma «  $F(x_1, x_2) f(x_3)$ , dove  $F$  contiene due ed  $f$  una costante, arbitrarie e non « moltiplicative ».

Qui ed in seguito, sempre, indico con lettere latine maiuscole le funzioni indipendenti da  $x_3$ , con lettere latine minuscole quelle indipendenti da  $x_1, x_2$ <sup>(2)</sup>, con lettere greche tutte le altre.

I risultamenti cui giungo sono i seguenti, abbastanza semplici:

« Esistono due tipi per il quadrato dell'elemento lineare della varietà « cercata, tipi che si possono scrivere rispettivamente

$$\begin{aligned}
 ds^2 &= \left[ \sum_{h,k}^2 (qA_{hk} + rB_{hk} + sC_{hk}) dx_h dx_k \right] + (DH dx_3)^2 \\
 ds^2 &= \lambda \sum_{h,k}^2 A_{hk} dx_h dx_k + (\lambda B dx_3)^2
 \end{aligned}$$

« dove  $H^2$  è il discriminante della forma racchiusa entro parentesi quadra.

(1) Cfr. Darboux, *Leçons sur les Systèmes orthogonaux et les Coordonnées curvilignes*. Paris, 1898, L. II, C. III, § 121 e segg.

(2) Eccezion fatta per i coefficienti  $a_{rs}$  del quadrato dell'elemento lineare.

« È notevole che nell'uno e nell'altro caso le superfici  $x_3 = \text{cost}$  sono « ortogonali alle  $x_1 = \text{cost}$ ,  $x_2 = \text{cost}$ , e costituiscono una famiglia iso-  
« terma ».

1. Cominciamo dal considerare la portata delle nostre ipotesi.

La funzione  $f(x_3)$  contiene una costante arbitraria *non moltiplicativa*: quindi la conterrà anche la  $\frac{\partial \log f}{\partial x_3}$ , che avrà perciò essa pure un grado di arbitrarietà.

Analogamente la  $F(x_1, x_2)$  contiene *due* costanti arbitrarie non moltiplicative: le conterranno quindi le  $\frac{\partial \log F}{\partial x_1}$ ,  $\frac{\partial \log F}{\partial x_2}$ , i cui valori potranno quindi considerarsi arbitrarii e — ammetteremo anche — indipendenti.

La funzione  $F(x_1, x_2) \cdot f(x_3)$  deve soddisfare l'equazione del Laplace. Avremo dunque in coordinate generali (indicando con apici le derivazioni rispetto ad  $x_3$ )

$$(A) \quad f'' F a^{(33)} + f' \left[ \sum_1^2 \frac{\partial F}{\partial x_h} a^{(3h)} + F \Delta_2 x_3 \right] + \\ + f \left[ \sum_1^2 \sum_{h,k} \frac{\partial^2 F}{\partial x_h \partial x_k} a^{(hk)} + \sum_1^2 \frac{\partial F}{\partial x_h} \Delta_2 x_h \right] = 0.$$

Se facciamo in questa  $x_1$  e  $x_2$  costanti (possiamo senza ledere la generalità porre  $x_1 = x_2 = 0$ ) la (A) assume la forma:  $f'' + f'p + fq = 0$ , o scegliendo opportunamente il parametro  $x_3$

$$f'' + fq = 0.$$

Per questa la (A) si riduce a contenere solo la  $f'$  e la  $f$ , o meglio la  $\frac{d \log f}{dx_3}$ , e per l'osservazione fatta sopra dovrà essere soddisfatta per ogni valore di questa derivata. Essa quindi si scinderà nelle due

$$(B) \quad \sum_1^2 \frac{\partial F}{\partial x_h} a^{(3h)} + F \Delta_2 x_3 = 0$$

$$(C) \quad \sum_1^2 \sum_{h,k} \frac{\partial^2 F}{\partial x_h \partial x_k} a^{(hk)} + \sum_1^2 \frac{\partial F}{\partial x_h} \Delta_2 x_h - Fq a^{(33)} = 0.$$

Queste pure, per l'osservazione già fatta, devono essere soddisfatte per ogni valore di  $\frac{\partial \log F}{\partial x_1}$  e  $\frac{\partial \log F}{\partial x_2}$ . La (B) si scinderà quindi alla sua volta nelle

$$(1) \quad a^{(13)} = 0, \quad a^{(23)} = 0 \\ \Delta_2 x_3 = 0.$$

Quindi le superficie  $x_3 = \text{cost}$  sono ortogonali alle  $x_1 = \text{cost}$ ,  $x_2 = \text{cost}$ , e costituiscono una famiglia isoterma.

La  $\Delta_2 x_3 = 0$  sviluppata e integrata dà immediatamente

$$(2) \quad a^{(33)} \sqrt{a} = D.$$

2. Poniamo per comodità

$$(3) \quad a_{11} = \alpha_4 D, \quad a_{22} = \alpha_2 D, \quad a_{12} = -\alpha_3 D.$$

Sarà allora

$$\alpha_{r+s} = a^{(rs)} \sqrt{a} \quad (r, s = 1, 2).$$

Porremo anche

$$(4) \quad \alpha_5 = \sqrt{a} \Delta_2 x_1 = \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_1} + \frac{\partial \alpha_3}{\partial x_2}; \quad \alpha_6 = \sqrt{a} \Delta_2 x_2 = \frac{\partial \alpha_3}{\partial x_1} + \frac{\partial \alpha_4}{\partial x_2}$$

e talvolta scriveremo anche

$$\alpha_1 = qD.$$

Faremo inoltre

$$(\alpha_h)_{x_3=0} = A_h; \quad (\alpha_h)_{x_3=h_0} = B_h \quad (h_0 = \text{cost}).$$

Con queste posizioni la (C) assume la forma

$$\sum_1^2 \frac{\partial^2 F}{\partial x_h \partial x_h} \alpha_{h+h} + \sum_1^2 \frac{\partial F}{\partial x_h} \alpha_{4+h} - F \alpha_1 = 0.$$

È poi ovvia la forma che assumerebbero le equazioni che si traggono da questa per  $x_3 = 0$  e per  $x_3 = h_0$ .

Queste tre equazioni — se indichiamo con  $\Delta_{rst}$  il determinante

$$\begin{vmatrix} \alpha_r & \alpha_s & \alpha_t \\ A_r & A_s & A_t \\ B_r & B_s & B_t \end{vmatrix}$$

— si possono facilmente risolvere rispetto alle derivate seconde di F (purchè  $\Delta_{234} \neq 0$ ). Avremo

$$(C') \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 F}{\partial x_1^2} = F \frac{\Delta_{134}}{\Delta_{234}} - \frac{\partial F}{\partial x_1} \frac{\Delta_{534}}{\Delta_{234}} - \frac{\partial F}{\partial x_2} \frac{\Delta_{634}}{\Delta_{234}} \\ 2 \frac{\partial^2 F}{\partial x_1 \partial x_2} = F \frac{\Delta_{214}}{\Delta_{234}} - \frac{\partial F}{\partial x_1} \frac{\Delta_{254}}{\Delta_{234}} - \frac{\partial F}{\partial x_2} \frac{\Delta_{264}}{\Delta_{234}} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial x_2^2} = F \frac{\Delta_{231}}{\Delta_{234}} - \frac{\partial F}{\partial x_1} \frac{\Delta_{235}}{\Delta_{234}} - \frac{\partial F}{\partial x_2} \frac{\Delta_{236}}{\Delta_{234}} \end{array} \right.$$

I primi membri di queste sono indipendenti da  $x_3$ : dovranno quindi essere

tali i secondi membri, e tali quindi — per la osservazione già ricordata — i coefficienti della F e delle sue derivate.

La condizione trovata, per i coefficienti di una delle tre equazioni, si scrive (sviluppando i determinanti  $\Delta$ )

$$(5) \quad \alpha_1 = \sum_2^4 \alpha_h P_h ; \quad \alpha_5 = \sum_2^4 \alpha_h Q_h ; \quad \alpha_6 = \sum_2^4 \alpha_h R_h :$$

per i coefficienti delle altre due essa è allora identicamente soddisfatta. Infatti, se insieme con le (5) consideriamo quelle che se ne ottengono facendovi una volta  $x_3 = 0$  e una volta  $x_3 = h_0$ , otteniamo le colonne di indice 1, 5, 6 (nei determinanti  $\Delta$ ) espresse linearmente per le colonne di indice 2, 3, 4. Se le colonne 1, 5, 6 si sostituiscono, nei  $\Delta$  che le contengono, con tali espressioni, si vede facilmente che le P rappresentano i coefficienti di F, le Q i coefficienti di  $\frac{\partial F}{\partial x_1}$ , le R i coefficienti di  $\frac{\partial F}{\partial x_2}$ , nelle (C'). Tali coefficienti riescono quindi indipendenti da  $x_3$ , come avevamo asserito.

3. Ritorniamo alle equazioni (5). Le due ultime, ricordando le (4), facilmente si scrivono:

$$(5') \quad \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_1} + \frac{\partial \alpha_3}{\partial x_2} = \sum_2^4 \alpha_h Q_h ; \quad \frac{\partial \alpha_3}{\partial x_1} + \frac{\partial \alpha_4}{\partial x_2} = \sum_2^4 \alpha_h R_h .$$

Queste evidentemente ammettono dei sistemi di integrali indipendenti da  $x_3$ . Indicandone tre. linearmente indipendenti <sup>(1)</sup>, con

$$\alpha_h = L_h , \quad \alpha_h = M_h , \quad \alpha_h = N_h \quad (h = 2, 3, 4)$$

sarà pure un sistema integrale

$$\alpha_h = tL_h + rM_h + sN_h \quad (h = 2, 3, 4).$$

Queste dovranno soddisfare la prima delle (5)

$$qD = \sum_2^4 \alpha_h P_h ,$$

e quelle che se ne traggono per derivazione rispetto ad  $x_3$ . È facile riconoscere allora che deve essere (p. es.)  $t = q$  e

$$(6) \quad \sum_2^4 M_h P_h = 0 , \quad \sum_2^4 N_h P_h = 0 ;$$

e se  $q \neq 0$

$$\sum_2^4 L_h P_h = D .$$

<sup>(1)</sup> Che essi esistano si vede facilmente, ricordando noti teoremi di Calcolo. Si sa infatti che scelto  $\alpha_4$  ad arbitrio ci sono due soli integrali  $\alpha_2(x_1, x_2)$ ,  $\alpha_3(x_1, x_2)$  del sistema (5'), che per  $x_1 = x_1^{(0)}$  si riducono a due funzioni prefissate  $u(x_2)$ ,  $v(x_2)$ . L'arbitrarietà poi di  $\alpha_4$ ,  $u$ ,  $v$  assicura che il determinante  $\|L_1 M_2 N_3\|$  è diverso da zero per  $x_1 = x_1^{(0)}$  e quindi per valori di  $x_1$  che si scostino abbastanza poco da questo.

Queste sono sempre possibili per opportuni valori delle P. Queste, e queste soltanto, se le P sono diverse da zero <sup>(1)</sup>. Quindi non esiste in tal caso un sistema integrale del tipo trovato, con più di 3 termini.

È poi facile riconoscere che questo sistema integrale trinomio (per  $P_2, P_3, P_4$  non tutte nulle) è il più generale possibile <sup>(2)</sup>.

Abbiamo così finalmente, ricordando le (3) e le (1), (2), e scrivendo  $A_{hk}, B_{hk}, C_{hk}$  in luogo di  $L_h D, M_h D, N_h D$  (i simboli con due indici sono simmetrici) e  $1:D$  in luogo di  $D$ :

$$(7) \quad \begin{cases} a_{hk} = qA_{hk} + rB_{hk} + sC_{hk} & (h, k = 1, 2): \\ a_{13} = 0, \quad a_{23} = 0, \quad a_{33} = D^2(a_{11}a_{22} - a_{12}^2) \end{cases}$$

4. Ed ora veniamo ai casi esclusi: 1°.  $P_2 = P_3 = P_4 = 0$ ; 2°.  $\Delta_{234} = 0$  ammettendo però che la matrice

$$\begin{vmatrix} \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 \\ A_2 & A_3 & A_4 \end{vmatrix}$$

non sia identicamente nulla. Allora, al più scegliendo opportunamente la costante  $h_0$ , non sarà identicamente nulla neppure la matrice

$$\begin{vmatrix} A_2 & A_3 & A_4 \\ B_2 & B_3 & B_4 \end{vmatrix} = M.$$

Siano intanto nulle le P. Ricordando il loro significato, si ha tosto

$$\Delta_{134} = \Delta_{214} = \Delta_{231} = 0.$$

L'ultima, introducendo due indeterminate  $\lambda$  e  $\mu$ , si scrive

$$(8) \quad \alpha_h = \lambda A_h + \mu B_h$$

dove  $h = 1, 2, 3$ . Le altre due, ricordando che la matrice M non è identicamente nulla, mostrano che la (8) vale anche per  $h = 4$  e che è quindi  $\Delta_{234} = 0$ .

Basta dunque considerare il caso  $\Delta_{234} = 0$ : le (C') (prima della divisione ivi effettuata per  $\Delta_{234}$ ) portano allora, per l'osservazione più volte ricordata, che siano nulli tutti i  $\Delta$  che in esse compaiono. Come nel caso delle P nulle, varranno le (8), e varranno per ogni indice  $h$  da 1 a 6. Eli-

<sup>(1)</sup> Invero un quarto integrale  $\alpha_h = T_h$  dovrebbe soddisfare ad una equazione del tipo (6). Il determinante del sistema (6) così completato dovrebbe esser nullo, e quindi le T linearmente dipendenti dalle M e dalle N. L'integrale conserva quindi la sua forma  $\alpha_h = qL_h + rM_h + sN_h$ .

<sup>(2)</sup> Lo si vede p. es. facilmente, supponendo il sistema integr. gen. sviluppabile in serie di potenze di  $x_3$ .

minando fra queste e le (4) le  $\alpha$ , si ottiene  $\lambda = t$ ,  $\mu = r$  <sup>(1)</sup>, e con semplici modificazioni formali  $\lambda = q$ ,  $\mu = r$ . Abbiamo così un caso particolare delle (7) ( $s = 0$ ).

5. E finalmente esaminiamo l'ultimo caso: la matrice

$$\begin{vmatrix} A_2 & A_3 & A_4 \\ \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 \end{vmatrix}$$

è identicamente nulla. Se ne trae

$$\alpha_h = \lambda A_h \quad (h = 2, 3, 4).$$

Allora tutti i  $\Delta$  risultano nulli, e le (C') identicamente soddisfatte.

I coefficienti del quadrato dell'elemento lineare assumono la forma

$$(r, s = 1, 2) \quad a_{rs} = \lambda A_{rs} \quad , \quad a_{13} = a_{23} = 0 \quad , \quad a_{33} = \lambda^2 B^2$$

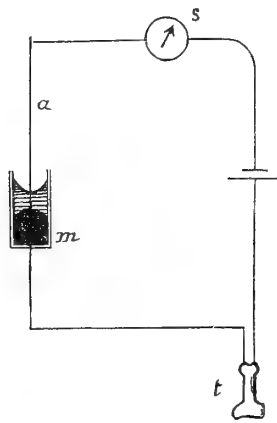
dove abbiamo indicato con  $B^2$  l'espressione positiva  $(A_{11} A_{22} - A_{12}^2) : D^2$ , e con  $\lambda$  una funzione completamente arbitraria.

**Fisica.** — *Su un rivelatore di onde elettriche.* Nota di L. TIERI e U. CIALDEA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Una goccia di mercurio  $m$  (vedi fig.) comunica col polo negativo di una pila Warren de la Rue, il polo positivo della quale è in comunicazione con un sottilissimo ago da cucire  $a$ . La superficie libera del mercurio è ricoperta da uno strato di liquido cattivo conduttore purissimo e assolutamente anidro. Per mezzo di un congegno micrometrico al quale l'ago è rigidamente connesso, si sposta l'ago in modo che venga a sfiorare appena il menisco di mercurio. Tale apparecchio è pronto per rivelare la presenza di onde elettromagnetiche quando un milliamperometro  $s$  inserito nel circuito accusa il passaggio di una corrente di due o tre milli-ampère. Anche un telefono  $t$  inserito nel circuito ci accusa per mezzo di un soffio quando l'apparecchio è al suo massimo di sensibilità. In tali condizioni esso rivela le onde generate da un campanello elettrico

a circuito chiuso posto alla distanza di circa otto metri, purchè si abbia l'avvertenza di adoperare del mercurio purissimo e l'ago con punta pulita.

<sup>(1)</sup> Si ottengono quattro equazioni lineari omogenee nelle derivate prime di  $\lambda$  e  $\mu$  rispetto a  $x_1$  e  $x_2$ . Il determinante del sistema non è identicamente nullo, come si vede p. es. se si prende  $h_0$  tale che  $(q)_{x_3=h_0} = 0$ .



A prima vista potrebbe sembrare che tale rivelatore fosse simile al coesore Castelli, però differisce sostanzialmente da esso, essendo indispensabile la presenza del liquido cattivo conduttore fra la punta di acciaio e il menisco di mercurio. Ne è da confondersi con l'autodecoesore Lodge, poichè in questo non vi è contatto fra la ruota girante di acciaio a orlo tagliente e il mercurio, a causa del velo d'olio che ricopre il taglio della ruota stessa.

Da un grossolano esame microscopico ci sembra di poter dire quale sia il funzionamento del nostro rivelatore di onde e quale sia la causa che determina in esso la decoesione. Quando è al suo massimo di sensibilità abbiamo notato che delle bollicine di vapore si formano all'estrema punta dell'ago, e molto probabilmente è la formazione del vapore che determina la decoesione. Quando le onde arrivano, viene alterato il contatto fra la punta di acciaio e il menisco del mercurio, contatto che viene subito modificato dalla formazione del vapore.

Un altro elemento che fa sembrar giusta la precedente spiegazione, va ricercato nel liquido che si adopera. I liquidi da noi adoperati furono etere, solfuro di carbonio, acetone, cloroformio, alcool, benzolo, acqua distillata, toluolo, benzina, olio di trementina, anilina e glicerina. Ed abbiamo notato che, disponendo le cose come in figura, con liquidi aventi il punto di ebollizione basso il funzionamento del rivelatore è ottimo, mentre funziona male o non funziona affatto con liquidi aventi il punto di ebollizione elevato. Però, aumentando e regolando opportunamente l'intensità della corrente, anche con questi ultimi liquidi alle volte l'apparecchio funziona. Quanto all'uso dell'apparecchio per recezioni radiotelegrafiche bisogna notare che esso sarebbe per sensibilità preferibile a quelli già noti, se non presentasse l'inconveniente della poca stabilità. Siccome la punta dell'ago deve avere quella determinata posizione rispetto al mercurio, perchè sia soddisfacente il funzionamento del rivelatore, ne viene che quando la detta posizione varia, o è troppo intensa la corrente che passa pel circuito, o la corrente non passa affatto: nè nell'uno nè nell'altro di questi casi l'apparecchio è sensibile. Un leggero urto può essere la causa che ciò determina. Malgrado questo inconveniente esso ci servì per ricevere dei radiotelegrammi e dei radiofonogrammi alla distanza di circa cinque chilometri.

**Chimica.** — *La determinazione elettrolitica del Tallio, e la probabile esistenza di un nuovo ossido di questo metallo* <sup>(1)</sup>. Nota di G. GALLO e G. CENNI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il dosamento del tallio presenta delle serie difficoltà basate principalmente sulla incompleta insolubilità della massima parte dei suoi sali, e sulla facile volatilità delle sue combinazioni, che non possono per conseguenza venire calcinate, senza che non subiscano una rilevante perdita di peso. Si è quindi costretti a pesare i precipitati o in filtri tarati o in crogiuoli di Gooch. I metodi di dosaggio per pesata sono fondati principalmente sull'insolubilità dell'ioduro e del cloroplatinato di tallio.

Il processo all'ioduro <sup>(2)</sup>, che è il più comunemente usato, è lungi dall'essere rigoroso, perchè una piccola porzione dell'ioduro si discioglie sempre verso la fine del lavaggio, nonostante che si impieghi, come liquido di lavaggio, una soluzione di ioduro potassico ed alcool. Il cloroplatinato ha il grave inconveniente di non essere trattenuto bene dal filtro.

I metodi volumetrici sono altrettanto lunghi ed incerti, perchè si procede sempre per via indiretta, e non sono certo raccomandabili per determinazioni rigorose.

I tentativi di deporre il tallio per via elettrolitica non mancano nella letteratura, sebbene anche questa via presenti delle difficoltà, inerenti al fatto che il tallio ha la tendenza a separarsi dalle soluzioni dei suoi sali per azione della corrente elettrica, in parte allo stato metallico al catodo, ed in parte allo stato di ossido all'anodo; non riesce difficile però, mediante l'impiego di soluzioni convenienti, impedire del tutto il deposito di ossido all'anodo: ed è opportuno ricordare, a tale proposito <sup>(3)</sup>, che, in presenza di eccesso di ossalato ammonico, si può da una soluzione neutra di solfato talloso separare tutto il tallio al catodo allo stato metallico; se non che, appena in contatto dell'aria (analogamente al piombo metallico deposto elettroliticamente), esso si ossida con estrema rapidità, ed il lavaggio, l'essiccamento e la pesata riescono impossibili. Per girare la difficoltà il Neumann <sup>(4)</sup> ha proposto di trattare il deposito elettrolitico, fuori del contatto dell'aria, con acido cloridrico, e di dedurre dal volume dell'idrogeno svolto, il peso del

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica applicata ai materiali, da costruzione della R. Scuola ingegneri di Roma.

<sup>(2)</sup> Baubigny. *Compt. Rend.* 1891, 113, 544.

<sup>(3)</sup> Classen, *Quant. chem. Anal. durch Electr.* 1902, pag. 90.

<sup>(4)</sup> Berich. *Deuts. chem. Gesetl.* XXI, pag. 356.



metallo. Ma questo metodo, che esige apparecchi di maneggio complicato, è poco pratico, e non facile ad eseguirsi.

Collo scopo di conoscere più da vicino la strana fisionomia di questo elemento, e colla speranza di poter arrivare con un metodo già adottato da uno di noi <sup>(1)</sup> per il tellurio e l'iodio ad una verifica del peso atomico del tallio, approfittammo della cortese offerta fattaci dal sig. ing. E. Clerici del R. Ministero di agricoltura, industria e commercio, di circa 400 gr. di cloruro di tallio puro, per iniziare i nostri studi in proposito.

Diciamo subito che i numerosi tentativi da noi fatti di deporre il tallio allo stato metallico in condizioni tali da poterlo lavare e pesare, andarono completamente falliti; ragione per cui, abbandonando decisamente questa via, ci occupammo di arrivare alla determinazione elettrolitica del tallio mediante la sua separazione allo stato di ossido all'anodo.

Nella letteratura esistono alcune notizie intorno alla determinazione del tallio allo stato d'ossido mediante precipitazione anodica. Così lo Schucht <sup>(2)</sup> riferisce che da una soluzione nitrica il tallio può venire deposto o solo allo stato di sesquiossido, o in piccola parte allo stato metallico, e che questo ossido dopo arroventamento può venire pesato allo stato di TlO<sup>(?)</sup>. Neumann <sup>(3)</sup> aggiunge però, citando le asserzioni di Schucht, che questa separazione non è applicabile per una determinazione quantitativa. Un solo studio particolare sulla deposizione anodica del tallio, e di cui noi venimmo a conoscenza solo quando si era già arrivati a risultati soddisfacenti col nostro metodo, venne pubblicato nel 1903 dal dott. E. Heiberg dell'Università di Copenhagen <sup>(4)</sup>. L'Heiberg propone di operare nel seguente modo: Si sciolgono gr. 0,2-1 di solfato talloso in 80-100 cc. di acqua in capsula di platino; si aggiungono da 2-6 cc. di acido solforico normale, e 5-10 cc. di acetone; si mantiene la temperatura a 50-55° e si elettrolizza alla tensione di 1,7-2,3 Volts, e con un'intensità di corrente (di cui non specifica la densità) di 0,02, 0,05 Ampère. L'operazione dura molto a lungo, ed è necessario mantenere il liquido nell'interno della capsula a livello costante, altrimenti, la parte di ossido deposto che può rimanere scoperta, all'aggiunta di nuova acqua, si stacca sotto forma di piccole scaglie, che vengono a galleggiare nel liquido.

Secondo l'Heiberg, il peso dell'ossido deposto diminuisce dapprima mediante l'essiccamento, e questo avviene nei primi 40 minuti; in seguito invece aumenta, e l'Heiberg ammette che questo aumento sia dovuto all'azione dei prodotti della combustione del gas impiegato per riscaldare la

<sup>(1)</sup> G. Gallo, Gazz. chim. ital., t. XXXV, p. II, 1905.

<sup>(2)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 22 (1883) 490.

<sup>(3)</sup> Theorie und Praxis der analyt. Elektr. 1897, pag. 154.

<sup>(4)</sup> Zeitschr. für anorg. Chem. 35, pag. 347.

stufa, e principalmente all'anidride solforosa, benchè Werther (1) sia invece di opinione che si tratti dell'azione di anidride carbonica. Il migliore risultato si ottiene conservando la capsula in istufa a 160° per circa 20 minuti. Il per cento di tallio calcolato era di 80,95; l'Heiberg trova in tre determinazioni 81,22 %, 81,29 % e 81,14 %: vale a dire, e questo c'interessa di far rilevare, dei risultati sempre superiori al teorico.

Il cloruro di tallio a nostra disposizione, venne trasformato in solfato talloso, ed accuratamente purificato con ripetute cristallizzazioni. La composizione di solfato talloso puro venne stabilita mediante la determinazione del tallio allo stato di ioduro (2) e quella dell'acido solforico.

| Calcolato per $Tl_2SO_4$ | Trovato          |
|--------------------------|------------------|
| Tl % = 89,48             | Tl % = 89,41     |
| $SO_3$ % = 15,87         | $SO_3$ % = 15,79 |

Dopo vari tentativi, noi trovammo che la deposizione dell'ossido di tallio all'anodo per via elettrolitica, può venire eseguita molto semplicemente nel seguente modo: Si discioglie una quantità nota del solfato talloso puro nella capsula di Classen in circa 100 cc. di acqua distillata; si aggiungono circa 10 centigr. di acido ossalico per rendere debolmente acida la soluzione, e si elettrolizza alla temperatura ordinaria impiegando come elettrodo negativo un disco di platino, mantenuto in rotazione per mezzo di una turbina ad acqua, o un motorino elettrico. Il disco deve compiere circa 800 giri al minuto, ed in queste condizioni viene evitato completamente il deposito di tallio metallico al catodo. La differenza di potenziale agli elettrodi deve essere di 3-4 Volts, con una densità  $N$  di corrente = 0,15-0,20 Ampères.

Dopo un'ora circa dall'inizio dell'elettrolisi, incomincia a deporsi all'anodo una sostanza bruna con riflessi bluastri che va acquistando successivamente un colore nero vellutato.

La disposizione molto semplice permette di impiegare una quantità anche rilevante di solfato di tallio, protraendo convenientemente l'elettrolisi, anche durante la notte. Il metodo migliore per riconoscere la fine dell'elettrolisi consiste nell'aggiungere un po' d'acqua nella capsula, in modo da aumentare il livello del liquido, al di sopra del deposito, e si continua per  $\frac{1}{2}$  ora l'azione della corrente; se non si depositano tracce di ossido sulla superficie pulita della capsula, l'operazione si può considerare come terminata. Questo processo è molto sensibile, e permette di svelare tracce di tallio in soluzione anche quando l'ioduro potassico, che è pure un reattivo così sensibile per i sali talloso, non dia alcuna opalescenza con 2 o 3 cc. del liquido. Si lava quindi il deposito con acqua per decantazione, poi con alcool e con etere.

(1) Journal prakt. chem. 91, pag. 1522.

(2) Bambigny, loc. cit.

Il deposito così ottenuto è aderente, compatto, di un bel colore nero splendente, e si può lavare ripetutamente senza pericolo alcuno di perdite, per distacco di parte dell'ossido deposto.

Senonchè quanto semplice ed elegante è la condotta dell'operazione fino ad ottenere il deposito elettrolitico dell'ossido, altrettanto difficile si presenta il trattamento ulteriore di quello, durante l'essiccamento e la pesata.

Già abbiamo detto che l'Heiberg aveva notato che durante l'essiccamento in istufa della capsula, si osservava dapprima una diminuzione di peso corrispondente alla perdita di tracce di acqua trattenuta meccanicamente, ed in seguito invece un aumento di peso che venne attribuito da alcuni all'azione di anidride solforosa, da altri all'azione della anidride carbonica proveniente dai prodotti della combustione del gas. Però anche la quantità d'ossido determinato al momento della minima pesata, forniva sempre numeri superiori alla quantità teorica. Oltre a ciò il Rabe in quattro Memorie pubblicate l'anno scorso e quest'anno <sup>(1)</sup> intorno agli ossidi di tallio, dimostra con numerose determinazioni che l'aumento di peso è dovuto all'assorbimento di anidride solforosa, che trasforma in parte il  $Tl_2O_3$  in solfato di tallio.

Infine tutti i trattati (Moissan, Abegg, Dammer, Muspratt's ecc.) riferiscono uniformemente le osservazioni fatte già a questo proposito dal Crookes, Böttger <sup>(2)</sup> e Lamy e Wilm <sup>(3)</sup> e che cioè per ossidazione elettrolitica di soluzioni di solfato o di nitrato di tallio, parte del metallo si deposita all'anodo, secondo alcuni allo stato di  $Tl_2O_3$  anidro, secondo altri allo stato di  $Tl_2O_3, H_2O$ , che si può disidratare completamente alla temperatura di 110-115, ma che a questa disidratazione corrisponde una leggera riduzione in  $Tl_2O$ , riduzione che verrebbe però compensata da un assorbimento di anidride carbonica <sup>(4)</sup>. Ognuno vede però che è molto elastico ritenere che la perdita dovuta alla formazione di  $Tl_2O$  venga compensata esattamente dall'assorbimento di anidride carbonica senza notare poi che, come ha dimostrato il Rabe <sup>(5)</sup>, la riduzione ad ossido talloso non ha luogo per riscaldamento (perchè il  $Tl_2O_3$  può volatilizzare indecomposto fino alla temperatura di 800°) ma solo quando si proceda alla soluzione dell'ossido tallico in un acido, ed allora è diversa la quantità di sale talloso che si forma, a seconda dell'acido impiegato per la soluzione.

Ammaestrati da tutto questo, noi cercammo di adottare una disposizione tale che ci potesse mettere al riparo da qualunque causa di errore.

A tal uopo riscaldammo dapprima fino a costanza di peso alla tempe-

<sup>(1)</sup> Otto Rabe, I Zeitsc. für anorg. Chem., 48, p. 427; II ibd., 50, p. 158; III ibd., 55, p. 130; IV ibd., 58, fasc. I, p. 23.

<sup>(2)</sup> Z. f. prakt. chem. 90,27.

<sup>(3)</sup> Ann. de phys. e chim. 5, IV T. V, p. 1.

<sup>(4)</sup> Lamy, loc. cit.

<sup>(5)</sup> Loc. cit.

ratura di 160° la capsula col deposito elettrolitico in una comune stufa ad aria, accuratamente chiusa, nell'interno della quale, sul piano inferiore, veniva conservato uno strato uniforme di calce sodata. In queste condizioni il peso del deposito, anzichè diminuire e poi aumentare col prolungare l'essiccamento, andava invece sempre diminuendo, fino a diventare costante dopo circa due ore di essiccamento, arrestandosi infine a dei risultati che pure essendo abbastanza concordanti fra loro, anche per quantità diverse di sostanza impiegata, conducevano però sempre ad un numero che era alquanto superiore a quello teoricamente calcolato per l'ossido  $Tl_2 O_3$ .

Nella seguente tabella sono riportati i risultati delle prime determinazioni eseguite procedendo all'essiccamento del deposito elettrolitico, nelle condizioni indicate, fino a costanza di peso:

TABELLA I.

|   | Peso di solfato di tallio | Peso corrispondente di $Tl_2 O_3$ teorico | Peso dell'ossido deposto | Differenza in più % | Tallio metallico nel solfato impiegato | Tallio metallico determinato come ioduro nell'ossido deposto per elettrolisi |
|---|---------------------------|-------------------------------------------|--------------------------|---------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | 0,3202                    | 0,2896                                    | 0,2940                   | 1,55                | 0,2592                                 | 0,2582                                                                       |
| 2 | 0,3159                    | 0,2858                                    | 0,2898                   | 1,42                | —                                      | —                                                                            |
| 3 | 0,3202                    | 0,2896                                    | 0,2934                   | 1,35                | —                                      | —                                                                            |
| 4 | 0,3202                    | 0,2896                                    | 0,2934                   | 1,35                | 0,2592                                 | 0,2578                                                                       |
| 5 | 0,6013                    | 0,5440                                    | 0,5504                   | 1,17                | 0,4867                                 | 0,4853                                                                       |
| 6 | 0,3202                    | 0,2896                                    | 0,2936                   | 1,38                | —                                      | —                                                                            |

Il deposito veniva talvolta disciolto in acido solforoso, e sottoposto, dopo eliminazione dell'eccesso di anidride solforosa, alla determinazione del tallio allo stato di ioduro. La quantità di tallio trovata, corrispondeva, nei limiti degli errori di esperienza, alla quantità di solfato di tallio impiegato.

Inoltre sciogliendo il deposito elettrolitico in acido cloridrico, si osserva *sensibile sviluppo di cloro*, mentre nella soluzione cloridrica non esistono tracce sensibili di solfati con nitrato di bario, nè si è potuta constatare la presenza di anidride carbonica, come meglio vedremo in seguito.

Nel dubbio però che l'essiccamento in istufa, anche in presenza di calce sodata, potesse non preservare in modo completo il deposito elettrolitico dall'azione dei prodotti della combustione del gas, modificammo le condizioni di esperienza nel seguente modo: la capsula col deposito elettrolitico veniva introdotta subito dopo il lavaggio in una calotta sferica di ferro contenente al fondo calce sodata, e che si poteva chiudere ermeticamente con un coperchio a vite. Tre fori erano praticati opportunamente nel coperchio: l'uno serviva per dar passaggio ad un termometro, gli altri due per far attraversare una corrente d'aria perfettamente secca ed esente di anidride carbonica.

La calotta sferica veniva quindi riscaldata sopra un fornello mantenendo la temperatura per 2 ore a 160, 165° e facendo attraversare l'apparecchio dalla corrente d'aria, il cui tubo adduttore arrivava sino nell'interno della capsula. In queste condizioni era evitata in modo sicuro qualunque azione dei prodotti della combustione sul deposito elettrolitico.

Talvolta, dopo aver lasciato raffreddare l'apparecchio sempre in corrente di aria secca, si toglieva la capsula, si pesava; e poi, introducendola di nuovo nel recipiente di ferro, veniva riscaldata per qualche tempo fino alla temperatura di 210°. Il peso rimaneva sempre costante anche a questa temperatura.

Noi eravamo persuasi che in queste condizioni i risultati delle nostre determinazioni dovessero coincidere soddisfacentemente colla quantità teorica di  $Tl_2O_3$ ; invece, anche in questo caso, essi riuscirono sempre superiori al valore teorico, ma, d'altra parte, molto concordanti fra di loro come risulta dalla seguente tabella:

TABELLA II.

|   | Solfato di tallio<br>pesato | $Tl_2O_3$<br>corrispondente<br>teoricamente | Ossido deposto<br>elettroliticamente | Differenza<br>in più %. | Tallio<br>metallico teorico | Tallio metallico<br>determinato<br>come ioduro<br>nell'ossido<br>deposto |
|---|-----------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 1 | 0,3159                      | 0,2858                                      | 0,2889                               | 1,08                    | 0,2557                      | 0,2550                                                                   |
| 2 | 0,3156                      | 0,2855                                      | 0,2888                               | 1,12                    | 0,2555                      | —                                                                        |
| 3 | 0,2524                      | 0,2283                                      | 0,2307                               | 1,08                    | 0,2043                      | —                                                                        |
| 4 | 0,5054                      | 0,4573                                      | 0,4628                               | 1,20                    | 0,4091                      | 0,4082                                                                   |
| 5 | 0,2301                      | 0,2082                                      | 0,2102                               | 1,20                    | 0,1864                      | —                                                                        |
| 6 | 0,3154                      | 0,2853                                      | 0,2887                               | 1,19                    | 0,2553                      | —                                                                        |
| 7 | 0,2712                      | 0,2453                                      | 0,2487                               | 1,32                    | 0,2195                      | 0,2185                                                                   |
| 8 | 0,3768                      | 0,3409                                      | 0,3452                               | 1,25                    | 0,3050                      | —                                                                        |

Possiamo ora discutere sulla causa di questo risultato superiore di una quantità costante al valore teorico ammesso per  $Tl_2O_3$ . Potrebbe darsi in primo luogo che questo eccesso fosse dovuto alla presenza di una certa quantità di acqua trattenuta chimicamente; ma lasciando a parte che il rapporto tra la quantità di ossido teorico ed il peso in eccesso, che dovrebbe rappresentare l'acqua presente, non corrisponde ad un rapporto molecolare semplice, non si può ammettere che questa differenza in più fra il valore trovato e quello teorico sia dovuta all'acqua, una volta che fu provato che il  $Tl_2O_3$  si disidrata alla temperatura di 110-115° e dopo che parecchie volte noi sperimentammo che, mantenendo anche per due ore il deposito elettrolitico ad una temperatura superiore a 200°, esso non subiva alcuna sensibile diminuzione di peso. Sembra dunque che la presenza dell'acqua sia da escludere in modo assoluto. Allo scopo di verificare poi se eventualmente l'acido ossalico impiegato potesse avere influito per mezzo dei gas sviluppatissimi in seguito alla sua decomposizione per azione della corrente,

ed in particolar modo coll'anidride carbonica, noi sottoponemmo alcuni depositi elettrolitici a ricerche qualitative per determinare l'eventuale presenza di questo gas: ed a tale scopo si poneva la capsula col deposito elettrolitico sotto una campana di vetro a bordo smerigliato, munita alla sua parte superiore di un tappo a tre fori. L'uno di questi dava adito al collo di un imbuto a rubinetto con acido cloridrico diluito, gli altri due servivano per ricevere un tubo di afflusso e di efflusso di una corrente di aria perfettamente esente di anidride carbonica; in derivazione veniva collocato un tubo di Peligot con acqua di calce ed un tubo a calce sodata che comunicava a sua volta con un aspiratore. Disposte così le cose, si apriva il rubinetto dell'imbuto e si lasciava cadere un po' di acido cloridrico nella capsula; si completava la soluzione del deposito inclinando opportunamente il sostegno, mentre si provocava una rapida aspirazione colla pompa attraverso al tubo di Peligot. In nessuna di queste prove, come del resto era prevedibile, fu possibile svelare la minima traccia di anidride carbonica. Ed infatti, se veramente l'eccesso in peso fosse dovuto alla presenza di  $\text{CO}_2$ , proveniente dall'acido ossalico, e fissata durante l'elettrolisi, la differenza dovrebbe variare col variare della quantità di ossido deposto, colla quantità di acido ossalico impiegato e colla durata dell'elettrolisi. Ora, variando comunque queste tre condizioni, non si ebbero mai oscillazioni sensibili nel peso di ossido deposto, e la tabella II ci dimostra chiaramente che la differenza in più si mantiene molto costante anche con quantità diverse di sostanza.

Infine la soluzione cloridrica non conteneva tracce di acido solforoso, nè solforico.

Riassumendo dunque, il deposito elettrolitico ottenuto da una soluzione di solfato talloso, in presenza di acido ossalico, essiccato a  $170^\circ$  in recipiente chiuso, non contiene acqua, non contiene anidride carbonica, non contiene acido ossalico. Non ci resta che concludere che esso è costituito di *ossido di tallio*. Ma di quale ossido si tratta? Se noi, fondandoci sul peso dei depositi elettrolitici, e riferendoci alla quantità di tallio impiegata allo stato di solfato di tallio, oppure a quella determinata direttamente nel deposito elettrolitico, calcoliamo il rapporto esistente fra il tallio e l'ossigeno in questo composto, si trova che: per 204 di Tl, peso atomico del Tl, si hanno le seguenti quantità di ossigeno:

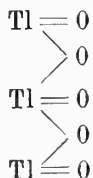
|    |     |   |      |                                               |       |
|----|-----|---|------|-----------------------------------------------|-------|
| 1) | 204 | : | 26,5 | } Corrispondenti ai seguenti pesi molecolari: | 230,5 |
| 2) | 204 | : | 26,6 |                                               | 230,6 |
| 3) | 204 | : | 26,1 |                                               | 230,1 |
| 4) | 204 | : | 26,6 |                                               | 230,6 |
| 5) | 204 | : | 26,2 |                                               | 230,2 |
| 6) | 204 | : | 26,7 |                                               | 230,7 |
| 7) | 204 | : | 27,0 |                                               | 231,0 |
| 8) | 204 | : | 26,9 |                                               | 230,9 |

Media 230,6 per 204 di Tl

mentre il peso molecolare dell'ossido  $Tl_2O_3$  è uguale a 228 per 204 di tallio.

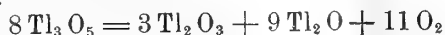
Ora, l'unico ossido di tallio che corrisponda a questo peso molecolare sarebbe un ossido della formula  $Tl_3O_5$ , il cui peso molecolare è = 230,7 per 204 di tallio. Esso potrebbe venire considerato come un miscuglio equimolecolare di due ossidi e precisamente dell'ossido  $Tl_2O_3$  e dell'ossido  $TlO_2$ , ossido superiore del tallio questo, che, intraveduto da Carstanjen <sup>(1)</sup> e Piccini <sup>(2)</sup> e negato da Lepsius <sup>(3)</sup>, renderebbe il tallio suscettibile di una forma superiore di ossidazione a quella massima  $Tl_2O_3$  generalmente ammessa, e mediante la quale viene fissata giustamente la sua posizione nel III gruppo del sistema periodico.

La formula di costituzione di questo miscuglio equimolecolare dei due ossidi si potrebbe rappresentare nel seguente modo:



Ed una prova reale che esso contenga una quantità maggiore di ossigeno dell'ossido normale  $Tl_2O_3$ , si ha nel fatto che allorquando si scioglie il deposito elettrolitico anche in HCl diluito, si ha sviluppo di cloro, mentre che dalla soluzione cloridrica si deposita un sale giallo, cristallizzato in lamelle, che analizzato corrisponde al cloruro intermedio di tallio  $TlCl_3 \cdot 3TlCl$ .

Per cui la decomposizione dell'ossido dovrebbe aver luogo presso a poco nel modo seguente:



Da tutti questi fatti noi siamo quindi condotti a ritenere probabile, nelle condizioni della nostra esperienza, la formazione di un ossido superiore di tallio corrispondente alla formula  $Tl_3O_5$ , e contenente l'88,48 % di tallio. Se noi moltiplichiamo infatti le varie quantità di ossido deposto elettroliticamente per il fattore 88,48, le determinazioni riportate nella tabella II danno i seguenti risultati:

|    | Tallio impiegato | Tallio trovato | Differenza |
|----|------------------|----------------|------------|
| 1) | 0,2557           | 0,2556         | — 0,0001   |
| 2) | 0,2555           | 0,2555         | 0,0000     |
| 3) | 0,2043           | 0,2041         | — 0,0002   |
| 4) | 0,4091           | 0,4093         | + 0,0002   |
| 5) | 0,1864           | 0,1860         | — 0,0004   |
| 6) | 0,2553           | 0,2554         | + 0,0001   |
| 7) | 0,2195           | 0,2200         | + 0,0005   |
| 8) | 0,3050           | 0,3052         | + 0,0002   |

<sup>(1)</sup> Gmelin Kraus, Handuch der Chemie.

<sup>(2)</sup> Gazz. chim. ital., vol. XVII, p. 450.

<sup>(3)</sup> Chem. Centr. Bl. 694, 1891.

L'esistenza di questo nuovo ossido di tallio non deve meravigliare quando si pensi che il tallio ha una grande tendenza a dare sali doppi della forma talloso-tallica, e quando si pensi quanto singolare sia il suo modo di comportarsi nelle varie reazioni, tanto che il Dumas ebbe a chiamarlo giustamente l'ornitorinco dei metalli: quindi, comunque venga collocato nel sistema periodico, non può mostrare relazioni semplici e nette come quelle che si constataano in altri elementi.

Dice il Piccini che quando si dava la preferenza, alla forma di combinazione più stabile e più caratteristica fosse o no quella limite, il tallio si collocava coi metalli alcalini, coi quali presenta anche grandi analogie di isomorfismo; ma il metallo libero è ben diverso dai metalli alcalini, e d'altra parte il tallio per essere rappresentato in tutti i suoi aspetti ha bisogno di essere messo in relazione non con uno o con pochi elementi, ma con molti, come appunto concede, anzi esige il sistema periodico. Infatti la proporzione  $Tl : Al = Hg : Mg = Pb : Si$ , ci dimostra che il posto assegnato al tallio, è in relazione coi suoi caratteri; per cui il tallio deve essere veramente collocato nel III gruppo.

D'altra parte anche se il tallio è capace di dare in speciali condizioni l'ossido superiore  $TlO_2$ , non è questa una ragione sufficiente perchè esso debba essere spostato direttamente al IV gruppo insieme col Pb, col quale ha pure grandi analogie; perchè è noto che non è sempre la forma superiore di ossidazione che stabilisce il limite di combinazione; perchè tutti gli ossidi superiori agli ordinari limiti hanno proprietà e funzioni peculiari, sicchè è facile conoscerli e distinguerli con poche reazioni da quelli del tipo dell'acqua, e perciò devono anche essere considerati diversamente dal punto di vista della sistematica.

Inoltre l'esistenza di un ossido  $TlO_2$  instabile, data la posizione del tallio nel sistema periodico fra il mercurio ed il piombo, si ricollega strettamente con un fatto scoperto di recente dal sig. Antropoff<sup>(1)</sup> e confermato dal Pellini<sup>(2)</sup>, dell'esistenza del perossido di mercurio  $HgO_2$ , che fu potuto isolare ed analizzare.

Non è quindi improbabile che, in condizioni peculiari, l'ossido di tallio normale  $Tl_2O_3$  possa in parte trasformarsi nell'ossido superiore  $TlO_2$ , e che dalla combinazione equimolecolare dei due ossidi  $Tl_2O_3 \cdot TlO_2$  risulti il nuovo ossido  $Tl_3O_5$ : sullo studio del quale ci riserviamo di ritornare tra breve.

(1) Zeitser. für Elektrochemie 12, 585 (1906).

(2) Gazz. chim. ital., anno 38, 1908, pag. 71.



Chimica. — *Reazioni catalitiche ed equilibri fotochimici*. Nota del dott. B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. KÖRNER (1).

Data la incertezza che regna tuttora sulla interpretazione della maggior parte dei cosiddetti fenomeni catalitici e la controversia che ancor oggi si agita sulla essenza di tali reazioni, tra le due teorie, quella fisica, che li fa dipendere da una specie di radiazione emessa dal catalizzatore, e quella chimica, che ammette la formazione di prodotti intermedi a durata effimera, ho creduto interessante di iniziare una serie di ricerche per tentar di assodare: se sia assolutamente necessario il contatto immediato della sostanza da catalizzare col catalizzatore, o se l'azione di questo possa manifestarsi anche a distanza.

Le ricerche da me iniziate su questo argomento si possono dividere in due serie: dapprima ho sperimentato l'azione di un catalizzatore inorganico (nero di platino) sulla miscela tonante idrogeno-ossigeno a traverso una parete che tenesse separato il metallo dal miscuglio gasoso. La parete era costituita in un caso da membrane di materiale organico (gelatina, collodio), che veniva stesa in doppio strato su uno strato di nero di platino sorretto da un adatto supporto, nell'altro da una lastrina di vetro di minimo spessore, quale la si può ottenere soffiando il vetro rammollito alla fiamma, fino a lacerazione (nel qual caso si ottengono pellicole iridescenti, il cui spessore è dell'ordine delle lunghezze d'onda luminosa). La prova fu fatta in eudiometro, contenente il gas tonante, prodotto elettrolisando una soluzione acida diluita.

Risultato:

a) a traverso la membrana di gelatina, o di collodio, si manifesta l'azione del catalizzatore e la combinazione si compie lentamente, ma in modo perfettamente misurabile (questo metodo sperimentale si presta per lo studio diretto della cinetica della reazione);

b) a traverso la laminetta di vetro non si manifesta nessuna azione sensibile.

Le membrane di vetro, anche sottilissime, sono dunque impermeabili all'attività catalitica del platino suddiviso; sono permeabili invece le membrane organiche adoperate; ma dal modo come decorre la reazione in quel caso, appare verosimile che la combinazione sia preceduta e subordinata al fenomeno di diffusione del gas a traverso la pellicola, il che determinerebbe il contatto diretto tra metallo e miscela gasosa.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica della R. Scuola Superiore di Agricoltura di Milano.

Questa ipotesi è altresì appoggiata dal fatto che la diminuzione del volume gascoso nell'unità di tempo, anche se varia la pressione, la quantità catalizzata è, cioè, proporzionale alla concentrazione del gas; questa catalisi adunque pare si sottragga alla legge di azione di massa, che in realtà passa in seconda linea, per obbedire alla legge di Henry che riguarda gli assorbimenti dei gas da parte di fasi omogenee (in questo caso il platino), come è stato sostenuto da Bodenstein e da Ernst, (1), che sperimentarono la stessa catalisi con lamine di platino e con soluzione colloidale dello stesso metallo. Ad illustrare questo fatto riporto qui le cifre che rappresentano l'assorbimento e scomparsa del gas nel tubo eudiometrico misurate in centimetri, incominciando a contare a tubo pieno (pressione normale 76 cm.) per poter giudicare più comodamente l'andamento della reazione, di centimetro in centimetro, man mano che la colonna di mercurio sale diminuendo così la pressione del gas:

|        |           |        |              |
|--------|-----------|--------|--------------|
| cm. 76 | secondi 0 | cm. 62 | secondi 11,5 |
| 75     | 12        | 61     | 11,5         |
| 74     | 12        | 60     | 12,5         |
| 73     | 11,5      | 59     | 11,5         |
| 72     | 12,5      | 58     | 12           |
| 71     | 11,5      | 57     | 11,5         |
| 70     | 12        | 56     | 11,5         |
| 69     | 12        | 55     | 12,5         |
| 68     | 11,5      | 54     | 11,5         |
| 67     | 11,5      | 53     | 12,5         |
| 66     | 11,5      | 52     | 12           |
| 65     | 11        | 51     | 11,5         |
| 64     | 12        | 50     | 11,5         |
| 63     | 11        | 49     | 11,5         |

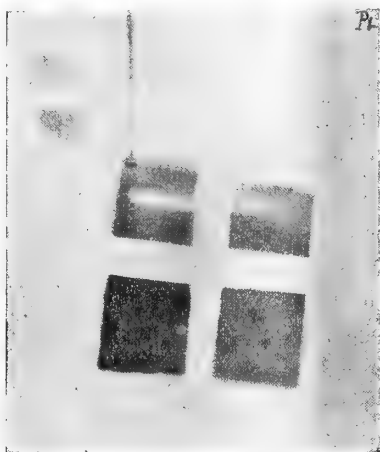
l'intervallo è sufficiente per giudicare l'andamento della reazione.

In una seconda serie di esperienze, cercai di eliminare ogni diaframma, per stabilire se, ed in quali casi un catalizzatore ed un sistema in condizioni di metastabilità, separati spazialmente tra loro, possano manifestare qualche reazione. Mi valse ancora del platino come catalizzatore, e come miscela reagente scelsi il delicatissimo sistema fotografico del bromuro d'argento in sospensione di gelatina (pellicole fotografiche). All'uopo sovrapposi alla gelatina sensibile delle lamine di platino elettroliticamente platinato, impedendone il contatto diretto mediante strisce di carta o cartoncino foggiate a croce, che permettevano così di realizzare una distanza di circa  $\frac{1}{2}$  a 1 mm. tra pellicola e metallo. Le prove furono ripetute su lastre foto-

(1) Zft. f. phys. Chem., 37.

grafiche ordinarie rapidissime, di varie provenienze e su lastre ortocromatiche intatte, o previamente velate.

È noto come le azioni di varie sostanze, ed anche dei metalli, sulle lastre fotografiche a contatto diretto ed a piccole distanze sono state ripetutamente studiate, rilevandone come in molti casi si ottengono effetti simili a quelli dati dalla luce ed in qualche caso contrari (effetto di Russel, raggi Moser, ecc.); tuttavia sulla natura di questi fenomeni vertono ancora discussioni e si dichiarano opinioni diverse. Per il platino fu negata qualunque azione e solo di recente Piltchikoff (1) gli attribuì una leggera azione positiva, come la maggior parte dei metalli. Dalle mie ricerche risulta invece che tanto il platino in lamina, quanto il nero di platino, alla distanza di



circa 1 mm. manifestano in prevalenza un azione *negativa* (posa da 5 a 12 giorni), tolgono cioè le velature, prodotte sulle pellicole sensibili, dalla luce; questa azione però è affatto diversa da quella della luce e da quella degli altri metalli che danno l'effetto Russel, anche per il fatto che si esplica solo, *alla superficie* della pellicola fotografica e la penetra solo molto lentamente (2).

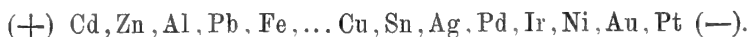
Con altre serie di esperienze ho potuto accertarmi che l'effetto negativo del platino, il quale si manifesta bene nell'aria umida, viene diminuito di molto nel vuoto dei raggi catodici e viene tolto completamente anche nell'aria se vi sia presente dell'anidride fosforica.

Una prova comparativa con altri metalli ha messo in evidenza il fatto che alcuni tra essi e specialmente gli analoghi del platino esplicano una si-

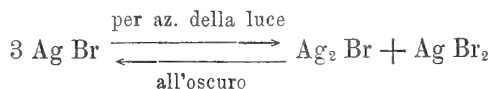
(1) Ref. C. Bl., 1906, I.

(2) Riproduciamo una delle prove ottenute, in essa però l'effetto è opposto, perchè stampata su carta dal negativo: nella pellicola sono invece trasparenti le parti riprodotte in nero nella incisione.

mile azione, mentre manca per essi, o resta soffocato l'effetto positivo, che è proprio degli altri. Alcune mie esperienze danno la serie seguente, i cui primi termini danno effetto positivo (+) che va diminuendo nei successivi fino al 5°, al di là del quale incomincia l'effetto negativo (—) che ha il suo massimo nel platino:



Ora, se noi rappresentiamo l'equilibrio tra i sistemi fotochimici di questa reazione con lo schema recentemente proposto (1):



possiamo considerare la azione del platino a distanza, come un'azione acceleratrice della reazione inversa di quella fotografica; in ogni modo una *azione catalitica che si compie a distanza*, sia essa considerata come diretta, vale a dire, proveniente da vibrazioni o emanazioni speciali del metallo, sia come indiretta, proveniente cioè da una azione intermediaria di altre sostanze prodotte, o (attratte?) dalla presenza del platino; ipotesi questa che si presenta come più verosimile, dato che l'azione manca con lo scomparire dell'umidità e dato che essa si esplica intensa solo alla superficie della pellicola sensibile, e si mostra inoltre più intensa, benchè più diffusa, se tra il metallo e lo strato sensibile intercede uno spazio, il quale permette all'aria di circolare; in caso contrario, vale a dire quando la distanza è troppo piccola, l'azione si manifesta solo intorno ai bordi del metallo. La differenza tra l'effetto prodotto dalla lamina di platino e dal nero di platino, non è molto grande, di solito però è più intensa quella del secondo.

Chimica. — *Sui composti del piombo con l'acido nitroso* (2).  
Nota di ALBERTO CHILESOTTI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO,

V. — NITRITI BASICI DI PIOMBO (3).

1. *Azione dell'idrato di piombo sul nitrito di piombo e potassico.* — Per le ricerche che si volevano eseguire onde stabilire quali tra i nitriti basici di piombo sono composti definiti, era interessante avere il sale basico nel quale il rapporto  $\text{Pb}:\text{NO}_2'$  fosse il più basso tra quanti erano stati osservati.

Questo sale era il  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  già preparato da Bromeis (4) in cristalli gialli, bollendo per poco tempo col piombo la soluzione del sale

(1) v. Homolka, Jahrb. f. Photographie etc. Eder, 1907.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Elettrochimica del R. Politecnico di Torino.

(3) Vedi questi Rendiconti [5] 17, 1° sem., p. 825 e ibid., 2° sem., p. 173.

(4) Ann. Chem. Pharm. 72, p. 38.

$4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Dalla soluzione, insieme al sale giallo, s'era però depositato anche il sale  $\text{PbN}_2\text{O}_6 \cdot \text{PbN}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{PbO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , nè il  $\text{PbN}_2\text{O}_4$ .  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  era più stato riottenuto da alcuno degli sperimentatori, che avevano studiato l'azione del piombo sul suo nitrato.

Essendo le condizioni di formazione di questo sale poco ben definite, ed essendo noto che per azione del piombo sul nitrato di piombo, quando non si faccia reagire un eccesso tanto forte di piombo che il nitrito basico formato corrisponda al rapporto  $\text{Pb}:\text{NO}'_2 = 2:1$ , si deposita facilmente qualche nitrato-nitrito, che sarebbe stato difficile separare, si tentò di preparare questo ed eventualmente altri nitriti basici per azione dell'ossido idrato di piombo sul nitrito dello stesso metallo.

Ma poichè la preparazione del nitrito neutro è assai incomoda, ed il sale facilmente scomponibile, con formazione di nitrato, si preferì usare come materia prima il nitrito doppio di piombo e potassico. I risultati della esperienza descritta nel precedente capitolo avevano già insegnato il modo di ottenere anche in forti quantità il sale doppio  $2\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , che si separa facilmente dalla soluzione calda non eccessivamente concentrata di 2 mol. di acetato di piombo e 7 mol. di nitrito potassico. Altre porzioni del sale doppio si ottenevano per ulteriore concentrazione delle acque madri. Ed il composto veniva purificato per ricristallizzazione dall'acqua.

La soluzione 30 % circa di questo sale veniva scaldata fin verso l'ebollizione e continuando ad agitarla energicamente vi si aggiungeva a piccole porzioni l'idrato di piombo di fresco precipitato e ben lavato, sospeso in poca acqua.

L'idrato in principio si scioglie rapidamente nella soluzione calda, ma poi la dissoluzione si fa più lenta, finchè al fondo del recipiente comincia a formarsi un precipitato pesante. È bene allora cessare di aggiungere l'idrato di piombo e si deve filtrare rapidamente alla pompa la soluzione bollente.

Per raffreddamento si separano delle squamette cristalline di splendore madreperlaceo e giallognole che, raccolte sul filtro, venivano lavate con poca acqua e seccate tra carta o sopra una mattonella porosa. Dalle acque madri, trattate nuovamente con idrato di piombo si separano nuove porzioni del sale basico, ma non è possibile così trasformare tutto il nitrito doppio nel sale basico; è conveniente dopo un certo numero di trattamenti, ricristallizzare dalla soluzione il nitrito doppio ancora inalterato, per separarlo dall'eccesso di  $\text{KNO}_2$ . Il sale doppio così recuperato può essere usato per una successiva preparazione. L'analisi del sale a squamette cristalline, ottenuto a questo modo, ha dato i seguenti risultati; i numeri d'ordine dei campioni analizzati si riferiscono a frazioni ottenute separatamente da diverse preparazioni:

| Sale N.                   | gr. di sost. hanno dato gr. PbO <sub>2</sub>                                             |        | % Pb  | gr. di sost. contengono gr. NO <sub>2</sub> |        | % NO <sub>2</sub> | Pb:NO <sub>2</sub> = |
|---------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------|---------------------------------------------|--------|-------------------|----------------------|
| 1                         | 0,3530                                                                                   | 0,3022 | 74,17 | 0,5012                                      | 0,0482 | 16,80             | 1:1,021              |
|                           | 0,2855                                                                                   | 0,2441 | 74,05 |                                             | 0,0839 |                   |                      |
| 2                         | 0,3422                                                                                   | 0,2965 | 75,04 | 0,6007                                      | 0,0294 | 13,78             | 1:0,83               |
|                           |                                                                                          |        |       | 0,2132                                      | 0,0608 | 17,33             |                      |
| 3                         | 0,3404                                                                                   | 0,2940 | 74,87 | 0,3482                                      | 0,0776 | 17,43             | 1:1,026              |
|                           |                                                                                          |        |       | 0,4454                                      | 0,0550 | 16,80             |                      |
| 4                         | 0,4796                                                                                   | 0,4128 | 74,54 | 0,3272                                      | 0,0749 | 16,83             | 1:1,013              |
|                           |                                                                                          |        |       | 0,4450                                      | 0,0697 | 16,78             |                      |
| 5                         | 0,3495                                                                                   | 0,3014 | 74,69 | 0,4156                                      | 0,0697 | 16,78             | 1:1,011              |
| Calcolato per le formole: |                                                                                          |        |       |                                             |        |                   |                      |
|                           | Pb(OH) <sub>2</sub> . Pb(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .                        |        | 76,65 | . . . . .                                   |        | 17,06             | —                    |
|                           | Pb(OH) <sub>2</sub> . Pb(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O . . . . .     |        | 74,17 | . . . . .                                   |        | 16,51             | —                    |
|                           | 2[Pb(OH) <sub>2</sub> . Pb(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] . H <sub>2</sub> O . . . . . |        | 75,39 | . . . . .                                   |        | 16,77             | —                    |

Tutti questi dati, ad eccezione di quelli relativi al sale N. 2, mostrano anzi tutto che nella reazione studiata si forma un sale basico nel quale il rapporto Pb:NO<sub>2</sub>' = 1:1.

Le percentuali trovate si avvicinano a quelle calcolate per il sale Pb(OH)<sub>2</sub> . Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> con 1 o 1/2 mol. di H<sub>2</sub>O di cristallizzazione, ma oscillano entro limiti un po' forti e non si accordano esattamente con alcuna delle formole citate.

Inoltre si osserva, che, escluso il sale 2, il rapporto Pb:NO<sub>2</sub>' dà costantemente indizio di un eccesso di NO<sub>2</sub>'. È quindi probabile che insieme al sale basico precipiti un po' di KNO<sub>2</sub> o di nitrito doppio, che non viene eliminato completamente lavando il prodotto. Infatti questo ha luogo in proporzioni molto più notevoli quando si tratta con Pb(OH)<sub>2</sub> una soluzione troppo concentrata di sale doppio. In diversi casi si osservò che il sale basico da prima formato si trasforma a contatto delle acque madri in cristallini, gialli arancio uniti in grani. Uno di questi sali fu analizzato e conteneva 63,57 % Pb 23,99 % NO<sub>2</sub>' e 3,65 % di K, ciò che corrisponde approssimativamente ai rapporti 6PbO:3N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2KNO<sub>2</sub>. In un altro campione ottenuto in modo analogo e contenente solo tracce di potassio si trovò 74,61 % Pb e 21,31 % NO<sub>2</sub>', da cui si calcola approssimativamente il rapporto 2Pb:3NO<sub>2</sub>'. Anche l'aspetto dei diversi sali basici analizzati variava: le squamette, generalmente gialle pallide, mostravano talora una colorazione gialla più intensa, oppure si ottennero cristalli appuntiti giallo-chiari (N. 6). Oltre l'eccesso di NO<sub>2</sub>' contenuto nei sali studiati sembra varii anche la percentuale d'acqua.

Per ottenere un sale a composizione definita e costante si provò a ricristallizzare il sale basico, preparato nel modo già indicato. Per evitare meglio

che fosse possibile la scomposizione idrolitica, si usava per la ricristallizzazione la soluzione gialla già satura a caldo del sale stesso, lasciata raffreddare e filtrata dalla parte indisciolta. A questa soluzione, scaldata verso l'ebollizione ed agitata continuamente, si aggiungeva il sale basico a piccole porzioni, fin che se ne scioglieva. La soluzione satura così ottenuta veniva filtrata rapidamente dal residuo, e si faceva cristallizzare il sale per raffreddamento.

Il precipitato, costituito di sottili squamette giallognole veniva raccolto sul filtro, deacquificato alla pompa, lavato con poca acqua fredda e seccato tra carta. Riporto qui le analisi di diversi campioni:

| Sale N. | gr di sostanza hanno dato gr. |                         | % PbO | gr. di sost. hanno dato gr. NO <sub>2</sub> ' |         | % NO <sub>2</sub> ' | Pb: NO <sub>2</sub> ' = |
|---------|-------------------------------|-------------------------|-------|-----------------------------------------------|---------|---------------------|-------------------------|
| 1       | 0,4192                        | 0,3622 PbO <sub>2</sub> | 74,83 | 0,7044                                        | 0,1151  | 16,34               | 1:0,981                 |
| 2       | 0,6216                        | 0,4984 PbO              | 74,42 | 0,5199                                        | 0,0843  | 16,21               | 1:0,979                 |
| 3       | 0,6688                        | 0,5362 PbO              | 74,42 | 0,5203                                        | 0,08556 | 16,44               | 1:0,993                 |

Dai rapporti Pb:NO<sub>2</sub>' si vede che nella ricristallizzazione è difficile evitare completamente la idrolisi, e che quindi il sale Pb(OH)<sub>2</sub>.Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O cristallizza con quantità più o meno forti di un sale più basico. E che si formi un sale più basico nella ricristallizzazione risulta non solo dal fatto che nelle acque madri il rapporto Pb:NO<sub>2</sub>' < 1, ma anche perchè nella ricristallizzazione si forma sempre un residuo poco solubile, costituito da una polvere nocciola chiaro in cui il rapporto Pb:NO<sub>2</sub>' è vicino e a 3:2. Un campione diede per es. all'analisi 82,76 % di Pb e 11,26 % NO<sub>2</sub>', Pb:NO<sub>2</sub>' = 1:0,61. Adoperando una soluzione che contenga una buona quantità di nitrito neutro ed evitando di scaldare troppo si può però limitare l'idrolisi in modo da ottenere il composto Pb(OH)<sub>2</sub>.Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O quasi puro, come mostra l'analisi del sale 3.

Devesi inoltre osservare che lasciando raffreddare lentamente la soluzione ottenuta scaldando a b. m. 20 gr. del sale basico con 125 cm<sup>3</sup> delle acque madri, ottenute trattando ripetutamente il sale basico primitivo, si separarono invece delle solite squamette, dei cristalli aghiformi di colore arancio, di cui riporto l'analisi:

gr. 0,2988 di questo sale hanno dato gr. 0,2469 di PbO 76,70 % Pb  
gr. 0,4927 contenevano gr. 0,09204 NO<sub>2</sub>' ossia 18,68 % NO<sub>2</sub>'

A queste percentuali corrisponde il rapporto Pb:NO<sub>2</sub>' = 1:1,095.

Anche in un altro caso simile il sale ricristallizzato era di colore giallo molto più intenso che d'ordinario, e conteneva 76,26 % di Pb e 17,12 % NO<sub>2</sub>' ciò che corrisponde al rapporto Pb:NO<sub>2</sub>' = 1:1,009. La composizione di

questi prodotti si avvicina alla formola  $\text{Pb(OH)}_2 \cdot \text{Pb(NO}_2)_2$  o  $2\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (76,65 % Pb - 17,06 %  $\text{NO}'_2$ ) già attribuita da Bromeis al sale giallo più sopra ricordato. Si può quindi concludere che esiste il sale basico contenente 2PbO per 1N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e che col metodo di preparazione da noi indicato si forma di preferenza l'idrato  $\text{Pb(NO}_2)_2 \cdot \text{Pb(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; che però in certe condizioni si ottiene lo stesso sale con una molecola di acqua di meno  $\text{Pb(NO}_2)_2 \cdot \text{Pb(OH)}_2$  e che probabilmente la presenza di questo sale in quantità variabili contribuisce, insieme alla causa più sopra ricordata, a rendere in-costante la composizione del primo idrato. Va notato inoltre che anche il sale preparato da Bromeis non aveva la composizione esattamente corrispondente alla formola attribuitagli, poichè secondo la sua analisi conteneva 82,46 % PbO = 76,56 % Pb, 8,93 % O<sub>2</sub> e 4,91 % N<sub>2</sub> (corrispondente a 16,10 %  $\text{NO}_2$ ), mentre la formola ne richiederebbe 17,06. Il rapporto Pb:N era quindi eguale e 1:0,9454, ossia anche in questo caso il sale conteneva un eccesso di PbO. Ad ogni modo, ad onta della difficoltà di ottenere dei prodotti puri, sembra che la possibilità di arrivare allo stesso composto per vie così diverse, e la proprietà che questo sale basico possiede di venire ricristallizzato ripetutamente, conservando la medesima composizione, siano indizi sufficienti per ritenere che esistono effettivamente le combinazioni chimiche definite  $\text{Pb(OH)}_2 \cdot \text{Pb(NO}_2)_2$  e  $\text{Pb(OH)}_2 \cdot \text{Pb(NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  o  $2\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3$  con 1 e 2 mol. di H<sub>2</sub>O.

Come fu detto precedentemente, quando si tratta con l'idrato di piombo la soluzione del nitrito doppio si forma un residuo poco solubile di colore leggermente giallognolo o nocciola, le cui proporzioni diventano più forti, se si fa agire un eccesso di idrato di piombo. Quest'ultimo non va in soluzione, ma a spese del nitrito disciolto si trasforma più o meno completamente in un nitrito più basico del precedente. L'analisi d'uno di questi residui ha dato i seguenti risultati: 80,76 % Pb e 13,25 %  $\text{NO}'_2$ , percentuali corrispondenti al rapporto  $\text{Pb:NO}'_2 = 1:0,737$ . In altri casi si osservò anche una più forte basicità; ma non sembra questo un modo adatto a preparare dei composti basici puri, per la difficoltà di separare i diversi sali basici che possono formarsi dall'eccesso di idrato di piombo eventualmente presente.

2. *Azione del piombo sulla soluzione di nitrato di piombo.* — Queste esperienze non furono eseguite allo scopo di fare un nuovo studio sistematico sull'azione del piombo metallico sul nitrito; le numerosissime ricerche dei precedenti sperimentatori (Berzelius, Chevreul, Peligot, Bromeis, v. Lorenz Peters) mostravano abbastanza chiaramente come uno studio di questo genere sarebbe stato poco promettente. Si è soltanto cercato di riottenere qualche-duno dei nitriti basici già preparati a questo modo da altri, per servirsene nelle ulteriori esperienze. Qui sono riferite solo alcune osservazioni che sembrano non prive di interesse. Si volle anzitutto preparare il nitrito basico



$4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , che si forma facendo bollire lungamente la soluzione diluita di nitrato di piombo con un eccesso di piombo metallico e che sarebbe il prodotto limite della riduzione del nitrato col piombo metallico. Era stato ottenuto probabilmente da Berzelius <sup>(1)</sup>, in forma impura, e la sua esistenza pareva accertata dalle esperienze di Chevreul <sup>(2)</sup>, Peligot <sup>(3)</sup>, Bromeis <sup>(4)</sup> e v. Lorenz <sup>(5)</sup>, mentre il Peters <sup>(6)</sup> nel suo studio sistematico non riuscì a riottenere ed osservò che in luogo di esso si formava il sale  $3\text{Pb}(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{PbO}$  o  $3\text{PbN}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{PbO}$ .

Era quindi interessante vedere se si poteva preparare il  $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ricordiamo anzitutto che un sale di composizione assai vicina a quella della ultima formola ci venne fornito dalla casa Erba di Milano. Esso conteneva 83,63 % Pb e 9,15 %  $\text{NO}_2$  e 2,84 % di azoto totale, ossia  $\text{Pb}:\text{NO}_2 = 1:0,492$   $\text{Pb}:\text{N} = 1:0,4998$ . Anche a noi riuscì facile preparare il sale desiderato, di cui furono analizzati i campioni A, B e C, ottenuti da tre diverse operazioni e però della stessa composizione e dell'aspetto già descritto dai precedenti sperimentatori. La preparazione del sale A si fece aggiungendo il piombo metallico finamente diviso (ottenuto per elettrolisi di una soluzione dell'acetato con elettrodi di piombo) alla soluzione bollente di 25 gr. di  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in 1500  $\text{cm}^3$  di acqua. Questa soluzione era contenuta in un pallone rotondo chiuso da un tappo con rifrigerante a ricadere. La spugna di piombo, depositata elettroliticamente reagisce rapidamente col nitrato. Se ne aggiunsero prima 25 gr. e dopo 2 ore ancora 6 gr. L'ebollizione durò 3 ore e la soluzione leggermente gialla fu filtrata bollente dal residuo costituito di Pb e di una sostanza biancastra. Si separò da prima una polvere bianca e, durante la notte, cristallini aghiformi di splendore setaceo e di colore salmone pallido (Sale A), che furono separati dalla polvere bianca più leggera, scuotendo con acqua e decantando la sospensione. Anche il sale B fu ottenuto nello stesso modo, soltanto l'ebollizione durò 8 ore e si aggiunsero 25 gr., poi 6 gr. e finalmente ancora 5 gr. di piombo.

La soluzione leggermente giallastra e torbida fu filtrata, e lasciò depositare per raffreddamento il sale B (30 gr.) in cristallini aghiformi color salmone chiaro, riuniti in fiocchi aderenti alle pareti, che furono separati dai pochi cristallini gialli, splendenti che s'erano formati insieme.

Le acque madri del sale B contenevano in 25  $\text{cm}^3$  gr. 0,260 di  $\text{NO}'_2$  gr. 0,0115 di azoto totale e gr. 0,1625 di PbO (0,1508) Pb ossia  $\text{Pb}:\text{NO}'_2 = 1:0,775$  e  $\text{Pb}:\text{N}$  totale = 1:0,924. La soluzione conteneva quindi an-

<sup>(1)</sup> G. Ann. 40-194 e 200, 46, 156.

<sup>(2)</sup> Ann. Chim. 83 p. 72, 1812.

<sup>(3)</sup> Ann. de Chim., et phys. [3] 2, p. 87 (1841).

<sup>(4)</sup> Ann. Pharm. 72, 38. Jahresber. 1849, 280.

<sup>(5)</sup> Wien. Akad. Ber. (2 Abth.) 84, 1133.

<sup>(6)</sup> Zeitschr. f. Anorg. Ch. Bd. 11, pag. 116 (1896).

cora  $\text{NO}'_3$  ad onta che il piombo, apparentemente non reagisse più. Nella preparazione del sale C si fece bollire una soluzione di 30 gr. di  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  da prima per circa 3 ore e  $1/2$  con circa 40 gr. di piombo aggiunti a più riprese e poichè il sale rosa s'era depositato con una quantità piuttosto forte di cristalli giallo-oro, si fece bollire nuovamente con un eccesso di piombo per 7 ore, ed il sale C si depositò in aghi sottili color rosa salmone. I sali così ottenuti vennero lavati con acqua ed asciugati tra carta. Le analisi diedero i seguenti risultati:

|               |                                                                       |                     |                       |                        |                                                         |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------------------------------------|
| Sale A.       | gr. 0,6038                                                            | conteng. gr. 0,0566 | $\text{NO}'_3$ 9,38 % | $\text{NO}'_2$         |                                                         |
|               | " 0,4567                                                              | diedero "           | 0,4131                | $\text{PbO}$ 90,45 %   | $\text{PbO}$ . 83,96 %                                  |
|               | " 0,7502                                                              | " "                 | 0,0264                | $\text{NH}_3$ 2,899 %  | $\text{N}$ totale                                       |
|               | " 1,2335                                                              | " "                 | 0,0429                | $\text{NH}_3$ 2,86 %   | " = 9,38 %                                              |
|               |                                                                       |                     |                       | $\text{NO}'_2$         | $\text{Pb:N} = 1:0,502$                                 |
| Sale B.       | gr. 0,6424                                                            | conteng. gr. 0,0610 | $\text{NO}'_3$ 9,50 % | $\text{NO}'_2$         |                                                         |
|               | " 0,4643                                                              | diedero "           | 0,4201                | $\text{PbO}$ 90,48 %   | $\text{PbO}$ . 83,98 %                                  |
|               | " 1,6720                                                              | " "                 | 0,0588                | $\text{NH}_3$ 2,89 %   | $\text{N}$ totale = 9,49 %                              |
|               |                                                                       |                     |                       | $\text{NO}'_2$         | $\text{Pb:N} = 1:0,508$                                 |
| Sale C.       | gr. 0,05550                                                           | conteng. gr. 0,5916 | $\text{PbO}$ 90,32 %  | $\text{PbO}$ . 83,84 % | $\text{Pb}$                                             |
|               | " 0,5848                                                              | " "                 | 0,0550                | $\text{NO}'_3$ 9,41 %  | $\text{NO}'_2$ $\text{Pb:N} = 1:0,504$                  |
|               | " 1,4767                                                              | diedero "           | 0,0520                | $\text{NH}_3$ 2,898 %  | $\text{N} = 9,50 \text{ NO}'_2$ $\text{Pb:N} = 1:0,509$ |
| Calcolato per | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ |                     |                       | 83,96 %                | $\text{Pb}$ 9,34 %                                      |
|               |                                                                       |                     |                       | $\text{NO}'_2$ 2,85 %  | $\text{N}$                                              |

Resta dunque accertata l'esistenza del composto  $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  già preparato da Chevreul e, ad eccezione del Peters, da quanti dopo di lui studiarono l'azione del piombo sulle soluzioni del nitrato. È anche logico ammettere che questa sostanza, che cristallizza così bene e che ottenuta in circostanze così diverse, quali furono sperimentate dai diversi autori, presenta sempre la stessa composizione sia, una combinazione definita.

L'analisi, già riportata, delle acque madri del sale B, come pure l'osservazione che insieme al sale  $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  precipitavano dei cristalli giallo-oro di un sale meno basico, mostravano che le soluzioni da cui si deposita questo sale basico, quantunque trattate con forte eccesso di piombo contengono ancora  $\text{NO}'_3$  non ridotto e più  $\text{NO}'_2$  di quanto corrisponde alla formula del nitrito analizzato. Di qui la necessità di usare una soluzione molto diluita di  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  onde evitare che insieme al sale  $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  si separino altri nitriti meno basici, o nitrati-nitriti più solubili di questo; quali possono prendere origine dai componenti della soluzione in equilibrio col piombo metallico.

I cristallini giallo-arancio pesanti formati insieme al  $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  si ottennero in più forti proporzioni in una prova eseguita per preparare il sale  $3\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3$  secondo v. Lorenz (azione di 2Pb sopra 1 mol.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in soluzione diluita). Dalla soluzione si separarono per raffreddamento insieme al sale giallo-arancio dei cristallini bianchi-giallastri, che difficilmente si potevano separare dal miscuglio.

L'analisi mostrò che il sale bianco era un composto basico contenente nitrato e nitrito in proporzioni variabili, a seconda della preparazione. I cristalli giallo-arancio sembravano costituiti di un composto puro, non si riuscì però ad eliminare completamente la sostanza bianca. Si analizzarono due sali ottenuti separatamente:

|   |            |         |            |                 |         |                 |         |                               |                                |
|---|------------|---------|------------|-----------------|---------|-----------------|---------|-------------------------------|--------------------------------|
| I | gr. 0,7118 | diedero | gr. 0,6384 | PbO             | 83,25 % | Pb              | 89,69 % | PbO                           |                                |
|   | " 0,5420   | "       | " 0,0668   | NO <sub>2</sub> | 12,33   | NO <sub>2</sub> | 10,18 % | N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Pb:NO <sub>2</sub> = 1:0,666 = |
|   | " 0,9733   | "       | " 0,8730   | PbO             | 83,25 % | Pb              | 99,87   |                               | = 3:1,998                      |

|    |            |         |            |                 |         |                 |         |                 |                             |
|----|------------|---------|------------|-----------------|---------|-----------------|---------|-----------------|-----------------------------|
| II | gr. 0,8686 | diedero | gr. 0,1089 | NO <sub>2</sub> | 12,65 % | NO <sub>2</sub> | 10,45 % | NO <sub>3</sub> | Pb:NO <sub>2</sub> = 3:2,04 |
|    | " 0,6107   | "       | " 0,5470   | PbO             | 83,14 % | Pb              | 89,57 % | PbO             |                             |
|    |            |         |            |                 |         |                 | 100,02  |                 |                             |

Calcolato per 3PbO.N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 83,34 % Pb 12,36 % NO<sub>2</sub>

Il sale I si separò dalla soluzione di 25 gr. di Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 1500 cm<sup>3</sup> di H<sub>2</sub>O bollita per 5 ore con 31 gr. di Pb. Il sale II si ottenne pure in modo analogo, ma usando una quantità un po' più forte di piombo. Pare dunque che in queste condizioni si formi il composto definito 3PbO.N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparato già da Bromeis in aghi sottili rosso mattone o verdi, forse identico al sale cui Lorenz attribuì la formola 11PbN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.Pb(OH)<sub>2</sub>.20PbO, e poscia preparato anche dal Peters nella forma verde. L'aspetto però poco omogeneo della sostanza da me analizzata non permette di concludere con certezza si trattasse di un composto definito.

**Chimica.** — *Contributi allo studio dei fenomeni di salificazione dal punto di vista chimico-fisico* (1). Nota di G. BRUNI e A. AITA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Mi propongo di esporre in una serie di Note i risultati di ricerche sperimentali abbastanza estese che ho intraprese da circa un anno insieme col dott. C. Sandonnini e con i laureandi in chimica A. Aita e G. Nadalini. Nelle prime Note verrò esponendo puramente i metodi seguiti ed i dati sperimentali, riservandomi di discutere in una Nota riassuntiva l'interpretazione da darsi ai risultati ottenuti e le conseguenze di natura generale che se ne possono trarre.

In una prima serie di lavori si determinò la variazione della conduttività elettrica di numerosi acidi durante la neutralizzazione con idrato sodico o potassico. Questo metodo fu già usato da vari autori e principalmente da D. Berthelot (2), da Miolati e Mascetti (3), e da Küster e Grüters (4).

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

(2) Ann. de chimie et phys. (6), 24, 19 (1891).

(3) Gazz. chim. ital. 31, 1, 93 (1901).

(4) Zeitschr. f. anorg. Chemie, 35, 454 (1903); 42, 225 (1904).

Soprattutto Miolati riconobbe ed espose chiaramente l'importanza che tale metodo può avere per lo studio della natura dei vari acidi e principalmente per determinare la loro basicità; e nel lavoro su citato ed in alcuni altri lo applicò con fortuna alla risoluzione di alcuni casi speciali.

Küster e Grütters invece pensarono di applicare questo metodo alla determinazione del punto di neutralizzazione di vari acidi. Nel modo di procedere di questi diversi autori si nota però una differenza sostanziale su cui importa d'insistere. Infatti, Küster e Grütters, come già Berthelot, si limitano a misurare la conduttività della soluzione acida dopo l'aggiunta di un certo volume di una corrispondente soluzione basica; è chiaro che così facendo si viene man mano diluendo la soluzione, e che la concentrazione raggiunge un minimo appunto alla neutralizzazione completa, per tornare ad aumentare appena si aggiunga un eccesso di base. Per lo scopo speciale che K. e G. si proponevano, questa circostanza è vantaggiosa; quando invece si voglia studiare l'andamento della conduttività durante la salificazione, è più opportuno operare su soluzioni veramente corrispondenti, e che cioè contengano nello stesso volume quantità uguali di molecole di acido, libere o salificate. A tale scopo Miolati, dopo aver preso ogni volta un ugual volume di soluzione acida ed averla neutralizzata parzialmente o totalmente, portava sempre il liquido ad un volume uguale.

Si vengono così a determinare le conduttività di soluzioni contenenti miscele di acidi e dei loro sali alcalini in tutti i rapporti, ma contenenti tutte un ugual numero di molecole. Anche qui però il numero di molecole aumenta appena si aggiunga un eccesso di base. Diciamo subito che noi abbiamo seguito sempre questo ultimo procedimento.

In tutte le ricerche degli autori precedenti fu eseguita una sola serie di determinazioni per ogni acido ad una sola concentrazione; in generale tutte le misure erano compiute su soluzioni diluite. Veniva così ad esser trascurata completamente la influenza della concentrazione che a priori si può prevedere non esser indifferente; è noto infatti che molti acidi di media energia presentano a forte concentrazione un potere conduttore *minore* dei sali alcalini corrispondenti, mentre in soluzione molto diluita hanno una conduttività *maggiore*. Anche l'influenza della energia dell'acido sull'andamento delle singole curve era bensì stata studiata da Miolati, ma non in modo così esauriente come a noi sembrava utile.

Per queste ragioni e per altre che saranno ampiamente esposte nella discussione teorica, abbiamo riputato necessario di studiare l'andamento della conduttività durante la neutralizzazione per numerosi acidi rappresentanti tutti i diversi gradi di energia e tutti i diversi tipi di basicità, e per ognuno di questi eseguire misure a tutte le possibili diluizioni.

Il lavoro del sig. Aita riguarda gli acidi organici monobasici, mentre al dott. Sandonnini furono affidati gli acidi bibasici e tribasici.

Quanto ai metodi sperimentali seguiti, essi furono i soliti; si adoperò un eccellente ponte a rullo (Walzenbrücke) del tipo Kohlrausch modificato: così questo come gli altri strumenti ed accessori impiegati erano stati forniti da Fritz Köhler di Lipsia. La temperatura veniva mantenuta rigorosamente costante a 25° mediante un grande termostato di Ostwald.

Di ogni acido si faceva una soluzione due volte o cinque volte normale; di questa si prendeva ogni volta un certo numero di centimetri cubici, ai quali si aggiungeva il volume di una soluzione di idrato potassico corrispondente al grado di neutralizzazione che si voleva sperimentare e si portava quindi mediante diluizione al volume occorrente; per alcuni acidi come per l'acido ossalico si fecero serie parallele di misure a scopo di controllo, usando oltre questo procedimento, quello di impiegare miscele in proporzioni opportune di soluzioni di acido e del sale corrispondente, preparate partendo dai sali solidi cristallizzati. Si ebbero sempre risultati completamente coincidenti.

Per ogni acido furono eseguite *undici* serie di misure, e cioè a tutte le diluizioni corrispondenti a

$$V = 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512, 1024.$$

Per ogni misura venivano fatte tre letture indipendenti, riferendosi a resistenze differenti nella cassetta di confronto.

G. BRUNI.

#### I. — ACIDI ORGANICI MONOBASICI.

Per avere una serie di acidi monobasici che rappresentassero i diversi gradi di energia, si dovette ricorrere alla chimica organica e si scelsero i seguenti acidi di cui si riportano le costanti di dissociazione K:

|                              |                   |
|------------------------------|-------------------|
| Acido acetico . . . . .      | K = 0,00180       |
| ” formico . . . . .          | ” 0,214           |
| ” monocloroacetico . . . . . | ” 0,155           |
| ” cianacetico . . . . .      | ” 0,37            |
| ” dicloroacetico . . . . .   | ” 5,1             |
| ” tricloroacetico . . . . .  | K superiore a 15. |

In questa prima Nota si danno i risultati ottenuti coi primi tre di questi acidi.

Di ognuno di essi si danno due tabelle, la prima contenente i valori delle conduttività specifiche, la seconda quelli delle conduttività molecolari; su questo punto occorrerà soffermarsi brevemente. Gli autori precedenti indicavano sempre le sole conduttività specifiche, ciò che operando ad una sola

concentrazione era perfettamente sufficiente. Siccome noi ci proponiamo soprattutto di confrontare gli andamenti alle diverse concentrazioni, era necessario di ricorrere a valori paragonabili; noi adoperiamo quindi le conduttività molecolari, indicando con ciò le conduttività di quel volume che contiene una grammi-molecola dell'acido, libero o salificato, in cui cioè la somma delle grammi-molecole di acido e di sale è = 1. Naturalmente i valori per le soluzioni contenenti un eccesso di base si trovano solamente nelle tabelle delle conduttività specifiche. I valori delle conduttività molecolari sono espressi dai diagrammi in cui sulle ascisse sono portate le proporzioni fra acido e base e sulle ordinate le conduttività in unità Ohm reciproche.

Per gli acidi e per alcuni sali neutri sono riportati fra parentesi i valori precedentemente trovati da Ostwald, che come si vede concordano sempre bene coi nostri.

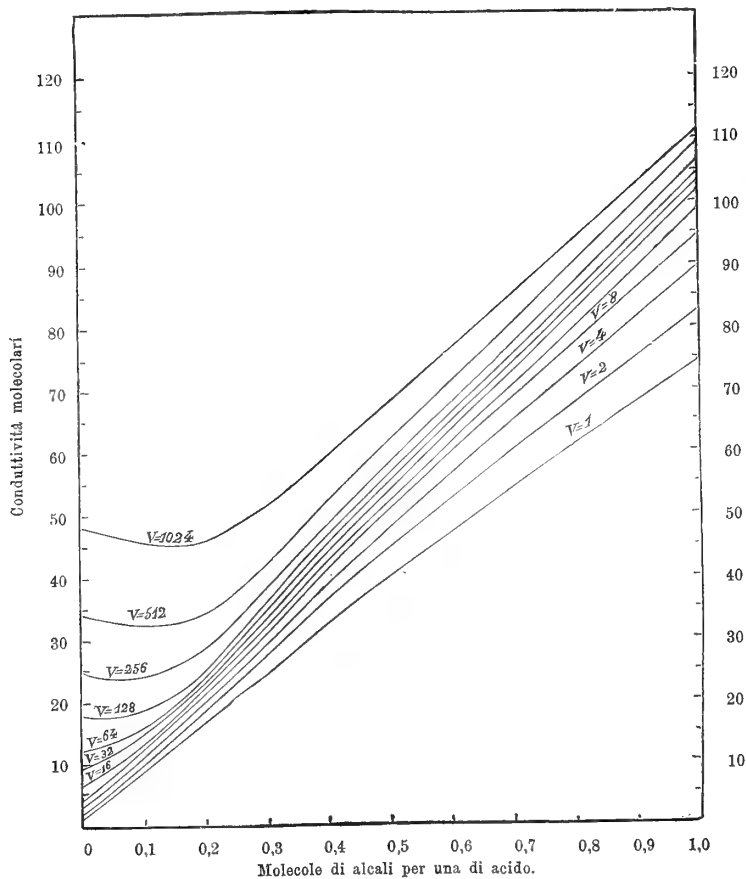


FIG. 1. — Acido acetico + KOH.

TABELLA I.

*Acido acetico* + KOH

Conduttività specifiche. Temperatura: 25°.

| molecole di<br>alcali<br>per una<br>d'acido | V = 1 | 2    | 4    | 8    | 16   | 32   | 64   | 128  | 256   | 512   | 1024  |
|---------------------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| 0,0                                         | 1,48  | 1,13 | 0,82 | 0,58 | 0,41 | 0,29 | 0,19 | 0,14 | 0,098 | 0,067 | 0,047 |
| 0,1                                         | 8,90  | 4,98 | 2,64 | 1,40 | 0,75 | 0,41 | 0,24 | 0,15 | 0,095 | 0,064 | 0,044 |
| 0,2                                         | 16,8  | 9,16 | 5,06 | 2,62 | 1,37 | 0,70 | 0,36 | 0,19 | 0,112 | 0,067 | 0,045 |
| 0,4                                         | 32,5  | 18,4 | 9,81 | 5,01 | 2,62 | 1,33 | 0,69 | 0,33 | 0,172 | 0,101 | 0,058 |
| 0,6                                         | 47,6  | 26,8 | 14,5 | 7,52 | 3,83 | 1,93 | 0,99 | 0,56 | 0,26  | 0,14  | 0,073 |
| 0,8                                         | 60,2  | 34,2 | 18,3 | 9,71 | 4,99 | 2,56 | 1,30 | 0,66 | 0,34  | 0,18  | 0,093 |
| 1,0                                         | 74,7  | 41,3 | 22,4 | 11,8 | 6,18 | 3,18 | 1,62 | 0,82 | 0,41  | 0,21  | 0,109 |
| 1,2                                         | 93,5  | 53,7 | 29,3 | 15,2 | 7,87 | 4,06 | 2,08 | 1,06 | 0,54  | 0,27  | 0,14  |

Conduttività molecolari. Temperatura: 25°.

|     |      |      |      |                |                |                 |                  |                  |                  |                  |                  |
|-----|------|------|------|----------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 0,0 | 1,48 | 2,26 | 3,28 | 4,64<br>(4,63) | 6,50<br>(6,50) | 9,28<br>(9,20)  | 12,2<br>(12,9)   | 17,9<br>(18,1)   | 25,1<br>(25,4)   | 34,3<br>(34,3)   | 48,1<br>(49,0)   |
| 0,1 | 8,90 | 9,96 | 10,5 | 11,2           | 12,1           | 13,3            | 15,6             | 19,0             | 24,5             | 32,9             | 45,8             |
| 0,2 | 16,8 | 18,3 | 20,2 | 20,9           | 21,9           | 22,5            | 23,5             | 25,0             | 28,8             | 34,4             | 46,0             |
| 0,4 | 32,5 | 36,8 | 39,2 | 40,1           | 41,9           | 42,7            | 44,4             | 45,7             | 48,7             | 51,3             | 59,5             |
| 0,6 | 47,6 | 53,6 | 58,0 | 60,2           | 61,3           | 62,1            | 63,3             | 66,5             | 67,8             | 71,7             | 75,2             |
| 0,8 | 60,2 | 68,3 | 73,4 | 77,6           | 79,8           | 82,0            | 83,2             | 84,4             | 87,0             | 92,1             | 95,2             |
| 1,0 | 74,7 | 82,7 | 89,7 | 94,7           | 98,9           | 102,0<br>(98,8) | 103,9<br>(101,4) | 104,8<br>(104,3) | 106,7<br>(106,6) | 109,5<br>(109,5) | 111,6<br>(111,7) |

TABELLA II.

*Acido formico* + KOH

Conduttività specifiche. Temperatura: 25°.

| molecole di<br>alcali<br>per una<br>d'acido | V = 1 | 2    | 4    | 8    | 16   | 32   | 64    | 128  | 256   | 512   | 1024  |
|---------------------------------------------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|-------|-------|
| 0,0                                         | 5,8   | 3,95 | 2,75 | 1,95 | 1,46 | 0,95 | 0,643 | 0,46 | 0,312 | 0,216 | 0,137 |
| 0,05                                        | 7,3   | 4,44 | 2,82 | 1,86 | 1,20 | 0,89 | 0,635 | 0,43 | 0,302 | 0,205 | 0,133 |
| 0,1                                         | 11,7  | 6,52 | 3,67 | 2,16 | 1,32 | 0,86 | 0,606 | 0,41 | 0,288 | 0,191 | 0,127 |
| 0,15                                        | 16,5  | 8,99 | 4,87 | 2,90 | 1,53 | 0,90 | 0,601 | 0,40 | 0,280 | 0,182 | 0,123 |
| 0,2                                         | 20,2  | 11,2 | 6,00 | 3,27 | 1,72 | 0,96 | 0,644 | 0,41 | 0,268 | 0,173 | 0,116 |
| 0,3                                         | 29,0  | 16,0 | 8,45 | 4,47 | 2,34 | 1,25 | 0,776 | 0,45 | 0,276 | 0,167 | 0,106 |
| 0,4                                         | 38,8  | 21,4 | 11,0 | 5,74 | 3,02 | 1,60 | 0,90  | 0,51 | 0,281 | 0,169 | 0,100 |
| 0,5                                         | 45,9  | 25,3 | 13,4 | 7,12 | 3,74 | 1,95 | 1,03  | 0,57 | 0,31  | 0,177 | 0,102 |
| 0,6                                         | 55,1  | 29,8 | 16,1 | 8,30 | 4,24 | 2,33 | 1,21  | 0,64 | 0,35  | 0,186 | 0,106 |
| 0,8                                         | 71,5  | 39,8 | 20,8 | 10,9 | 5,64 | 2,97 | 1,54  | 0,79 | 0,40  | 0,211 | 0,114 |
| 1,0                                         | 88,5  | 47,8 | 25,6 | 13,2 | 6,93 | 3,63 | 1,85  | 0,95 | 0,48  | 0,245 | 0,124 |
| 1,2                                         | 119,1 | 62,4 | 33,8 | 17,5 | 8,91 | 4,62 | 2,39  | 1,23 | 0,63  | 0,343 | 0,177 |

Conduttività molecolari. Temperatura: 25°.

|      |      |      |       |                |                |                  |                  |                  |                  |                  |                  |
|------|------|------|-------|----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 0,0  | 5,8  | 8,0  | 11,3  | 16,4<br>(16,2) | 23,1<br>(22,6) | 31,8<br>(31,2)   | 43,8<br>(43,2)   | 59,7<br>(59,2)   | 81,5<br>(80,6)   | 110,0<br>(108,8) | 141,5<br>(143,6) |
| 0,05 | 7,3  | 8,8  | 11,4  | 14,9           | 19,3           | 28,6             | 40,7             | 55,4             | 77,4             | 105,3            | 136,6            |
| 0,1  | 11,7 | 12,0 | 14,7  | 17,3           | 21,2           | 27,5             | 38,8             | 52,3             | 73,3             | 98,0             | 132,0            |
| 0,15 | 16,5 | 17,9 | 19,5  | 21,5           | 24,5           | 29,5             | 39,4             | 50,9             | 71,7             | 92,3             | 126,7            |
| 0,2  | 20,2 | 22,4 | 24,1  | 26,2           | 29,5           | 31,7             | 41,2             | 52,5             | 67,6             | 88,7             | 121,2            |
| 0,3  | 29,0 | 32,0 | 33,8  | 35,8           | 37,5           | 40,2             | 49,5             | 57,6             | 69,8             | 85,5             | 108,3            |
| 0,4  | 38,8 | 42,9 | 44,1  | 45,9           | 48,3           | 51,2             | 57,6             | 65,3             | 73,0             | 86,5             | 102,0            |
| 0,5  | 45,9 | 50,3 | 53,6  | 57,0           | 59,8           | 62,4             | 66,1             | 72,4             | 80,5             | 90,7             | 104,6            |
| 0,6  | 55,1 | 59,6 | 64,5  | 66,0           | 68,6           | 74,4             | 77,2             | 80,6             | 88,4             | 95,6             | 108,9            |
| 0,8  | 71,5 | 79,6 | 83,4  | 87,6           | 90,4           | 95,5             | 98,8             | 101,6            | 103,8            | 108,2            | 117,2            |
| 1,0  | 88,5 | 95,6 | 102,4 | 106,0          | 111,1          | 116,5<br>(112,8) | 118,9<br>(115,8) | 121,8<br>(119,9) | 124,6<br>(122,3) | 125,8<br>(124,8) | 126,8<br>(127,6) |



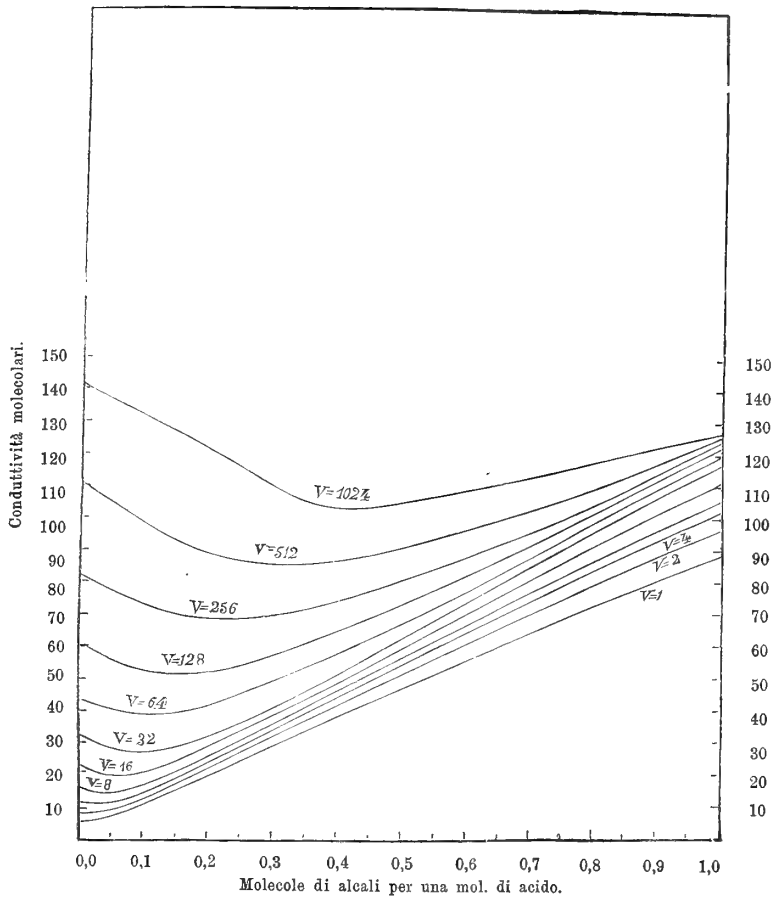


FIG. 2. — Acido formico + KOH.

TABELLA III.  
*Acido monocloroacetico* + KOH  
 Conduttività specifiche. Temperatura: 25°.

| molecole di<br>alcali<br>per una<br>d'acido | V=1  | 2    | 4    | 8    | 16   | 32   | 64   | 128  | 256   | 512   | 1024  |
|---------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| 0,0                                         | 13,2 | 10,1 | 7,2  | 5,04 | 3,47 | 2,46 | 1,60 | 1,07 | 0,669 | 0,427 | 0,257 |
| 0,025                                       | 13,1 | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —     | —     | —     |
| 0,05                                        | 13,8 | 9,57 | 6,8  | 4,85 | 3,25 | 2,33 | 1,55 | 1,05 | 0,65  | 0,41  | 0,250 |
| 0,1                                         | 14,0 | 10,6 | 6,78 | 4,75 | 3,07 | 2,21 | 1,50 | 1,00 | 0,64  | 0,40  | 0,241 |
| 0,15                                        | 16,9 | 11,2 | 6,87 | 4,52 | 2,98 | 1,99 | 1,43 | 0,96 | 0,61  | 0,38  | 0,233 |
| 0,2                                         | 19,1 | 11,8 | 7,28 | 4,66 | 2,88 | 1,88 | 1,35 | 0,91 | 0,57  | 0,37  | 0,220 |
| 0,3                                         | 25,3 | 15,1 | 8,68 | 5,06 | 3,03 | 2,01 | 1,31 | 0,86 | 0,56  | 0,35  | 0,212 |
| 0,4                                         | 33,7 | 18,1 | 10,3 | 5,73 | 3,27 | 2,10 | 1,31 | 0,83 | 0,53  | 0,32  | 0,201 |
| 0,6                                         | 49,3 | 27,3 | 15,1 | 7,71 | 4,40 | 2,44 | 1,37 | 0,82 | 0,45  | 0,28  | 0,173 |
| 0,8                                         | 64,3 | 34,2 | 18,7 | 9,68 | 5,75 | 3,05 | 1,62 | 0,87 | 0,44  | 0,25  | 0,142 |
| 1,0                                         | 73,2 | 41,3 | 22,8 | 11,8 | 6,64 | 3,45 | 1,77 | 0,90 | 0,46  | 0,23  | 0,120 |
| 1,2                                         | 97,9 | 55,6 | 30,5 | 16,2 | 8,63 | 4,60 | 2,36 | 1,27 | 0,61  | 0,32  | 0,170 |

Conduttività molecolari. Temperatura: 25°.

|       |      |      |      |      |                |                |                  |                  |                  |                  |                  |
|-------|------|------|------|------|----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 0,0   | 13,2 | 20,3 | 28,9 | 40,5 | 55,6<br>(56,6) | 78,8<br>(77,2) | 103,4<br>(103,2) | 137,2<br>(136,2) | 172,1<br>(174,8) | 218,9<br>(219,4) | 263,4<br>(265,7) |
| 0,025 | 13,1 | —    | —    | —    | —              | —              | —                | —                | —                | —                | —                |
| 0,05  | 13,8 | 19,1 | 27,6 | 38,8 | 52,2           | 74,7           | 99,6             | 134,5            | 167,4            | 210,0            | 256,4            |
| 0,1   | 14,0 | 21,2 | 27,1 | 38,0 | 49,4           | 70,7           | 96,3             | 129,0            | 164,5            | 204,1            | 246,9            |
| 0,15  | 16,9 | 22,6 | 27,5 | 36,3 | 47,6           | 67,5           | 91,7             | 123,8            | 157,6            | 195,3            | 238,3            |
| 0,2   | 19,1 | 23,7 | 28,9 | 37,3 | 46,1           | 64,6           | 86,7             | 117,0            | 152,8            | 192,5            | 233,3            |
| 0,3   | 25,3 | 30,2 | 34,7 | 40,5 | 48,5           | 64,4           | 84,4             | 110,3            | 144,7            | 180,5            | 218,2            |
| 0,4   | 33,7 | 37,0 | 41,3 | 45,8 | 52,7           | 67,2           | 84,3             | 105,5            | 134,6            | 168,1            | 205,9            |
| 0,6   | 49,3 | 54,6 | 58,4 | 61,7 | 70,4           | 78,0           | 88,1             | 106,2            | 126,1            | 147,7            | 177,7            |
| 0,8   | 64,3 | 68,4 | 75,0 | 78,3 | 92,0           | 97,8           | 104,1            | 112,4            | 121,2            | 128,0            | 145,1            |
| 1,0   | 73,2 | 82,6 | 91,3 | 94,5 | 106,3          | 110,4          | 113,6            | 115,4            | 117,7            | 118,5            | 122,8            |

Nel periodo di tempo intercorso fra la presentazione di questa Nota (2 Agosto) e la sua pubblicazione è comparso nella Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd., 63, Heft 6 (21 Agosto) un lavoro di A. Thiel e H. Roemer contenenti interessanti ricerche sullo stesso argomento qui trattato. Essi hanno fra altro trovato alcuni esempi dei minimi di conduttività che si riscontrano in molte delle nostre curve. Delle loro conclusioni mi occuperò nella annunciata nota teorica.

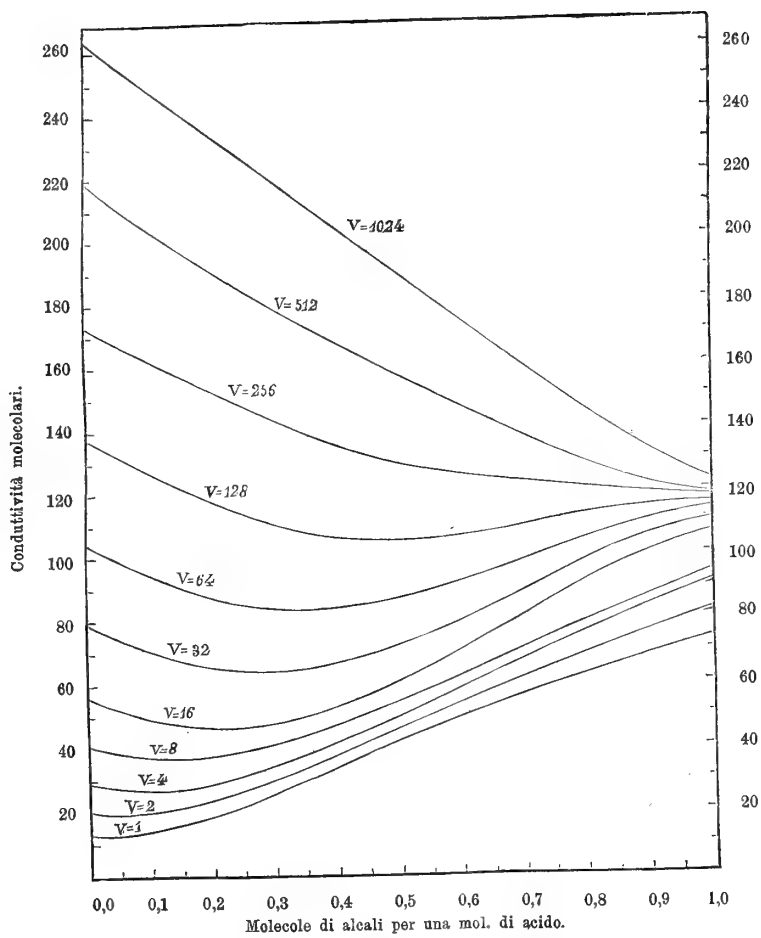


FIG. 3. — Acido monocloroacetico + KOH.

Note presentate all'Accademia sino al 20 settembre 1908.

**Mineralogia.** — *Sopra un esemplare di ematite con rutilo di provenienza dubbia.* Nota del Corrispondente C. VIOLA.

**Matematica.** — *Sulla formula integrale di Fourier.* Nota di LUCIANO ORLANDO, presentata dal Corrispondente T. LEVI-CIVITA.

**Matematica.** — *Complementi alla teoria delle tangenti coniugate di una superficie.* Nota del Socio C. SEGRE.

**Matematica.** — *Del legame fra l'equazione di Fredholm e le equazioni differenziali lineari ordinarie.* Nota del dott. MAURO PICONE, presentata dal Socio LUIGI BIANCHI.

**Chimica.** — *Sul peso molecolare del Selenio.* Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

**Chimica.** — *Ricerche sul sistema: solfo-iodio.* Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

**Chimica.** — *Sui poliioduri.* Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

E. M.

---

## Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

- Serie 1<sup>a</sup> — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.  
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.
- Serie 2<sup>a</sup> — Vol. I. (1873-74).  
Vol. II. (1874-75).  
Vol. III. (1875-76). Parte 1<sup>a</sup> TRANSUNTI.  
2<sup>a</sup> MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
3<sup>a</sup> MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
- Vol. IV. V. VI. VII. VIII.
- Serie 3<sup>a</sup> — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.  
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XIII.
- Serie 4<sup>a</sup> — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-VII.  
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-X.
- Serie 5<sup>a</sup> — RENDICONTI della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-XVII. (1892-1908). 2° Sem. Fasc. 6°.  
RENDICONTI della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XVI. (1892-1908). Fasc. 3°.  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-VI. Fasc. 1°-16°.  
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XII. Fasc. 7°.

---

### CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI  
DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.<sup>o</sup> — Roma, Torino e Firenze.

ULRICO HOEPLI. — Milano, Pisa e Napoli.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 20 settembre 1908.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

|                                                                                                                                                                       |          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <i>Balbiano</i> . Sull'aldeide p-ossimetilidrocinnamica derivante dai 1-ossimetil-p-fenil-1.2-propilenglicoli stereoisomeri                                           | Pag. 259 |
| <i>Dall'Acqua</i> . Le varietà con tre dimensioni che ammettono per l'equazione del Laplace l'integrale $E(x_1, x_2) f(x_3)$ (pres. dal corrisp. <i>Levi-Civita</i> ) | » 269    |
| <i>Tieri e Cialdea</i> . Su un rivelatore di onde elettriche (pres. dal Socio <i>Blaserna</i> )                                                                       | » 274    |
| <i>Gallo e Cenni</i> . La determinazione elettrolitica del Tallio, e la probabile esistenza di un nuovo ossido di questo metallo (pres. dal Socio <i>Paterno</i> )    | » 276    |
| <i>Vanzetti</i> . Reazioni catalitiche ed equilibri fotochimici (pres. dal Socio <i>Körner</i> )                                                                      | » 285    |
| <i>Chilesotti</i> . Sui composti del piombo con l'acido nitroso (pres. dal Socio <i>Conizzano</i> )                                                                   | » 288    |
| <i>Bruni e Aita</i> . Contributi allo studio dei fenomeni di salificazione dal punto di vista chimico-fisico (pres. dal Socio <i>Ciamician</i> )                      | » 295    |
| <i>Viola</i> . Sopra un esemplare di ematite con utilo di provenienza dubbia (*)                                                                                      | » 304    |
| <i>Orlando</i> . Sulla formula integrale di Fourier (pres. dal corrisp. <i>Levi-Civita</i> ) (*)                                                                      | » »      |
| <i>Segre</i> . Complementi alla teoria delle tangenti coniugate di una superficie (*)                                                                                 | » »      |
| <i>Picone</i> . Del legame fra l'equazione di Fredholm e le equazioni differenziali lineari ordinarie (pres. dal Socio <i>Bianchi</i> ) (*)                           | » »      |
| <i>Olivari</i> . Sul peso molecolare del Selenio (pres. dal Socio <i>Ciamician</i> ) (*)                                                                              | » »      |
| <i>Id.</i> Ricerche sul sistema: solfo-iodio (pres. <i>Id.</i> ) (*)                                                                                                  | » »      |
| <i>Id.</i> Sui poliioduri (pres. <i>Id.</i> ) (*)                                                                                                                     | » »      |

(\*) Questa Nota verrà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

Pubblicazione bimensile.

Roma 4 ottobre 1908.

N. 7.

# ATTI

DELLA

## REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

### RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XVII.<sup>o</sup> — Fascicolo 7.<sup>o</sup>

2.<sup>o</sup> SEMESTRE.

*Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 4 ottobre 1908.*



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCHI

1908

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO  
PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonché il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - a) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - b) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - c) Con un ringraziamento all'autore. - d) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.



# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 4 ottobre 1908.*

*Chimica-fisica — Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina* <sup>(1)</sup>. Nota del Corrisp. FILIPPO BOTTAZZI e di NOÈ SCALINCI.

## II. — LE PROTEINE DELLALENTE CRISTALLINA.

Le numerose ricerche finora fatte da clinici e da fisiologi per scoprire la genesi della cataratta, non hanno dato risultati soddisfacenti. Di questo stato di cose pare che siano l'eco le seguenti parole di C. Hess: « Für ein weiteres Eindringen in das Verständnis der Starbildung erscheint eine Vertiefung unserer chemischen Kenntnisse von den Altersveränderungen der normalen Linse auf Grund der modernen chemischen Forschung — die Mehrzahl der eben mitgeteilten Untersuchungen liegt 25 Jahre zurück — dringend erwünscht » <sup>(2)</sup>.

Parve che le ricerche si mettessero per la via buona, quando si incominciarono a fare esperimenti per trovare la concentrazione molecolare di soluzioni di diverse sostanze, nelle quali la lente non si opaca, mentre in soluzioni di concentrazione maggiore, p. e. di cloruro sodico, l'opacamento avviene in un tempo più o meno breve. Ma nell'interpretazione dei risultati ottenuti, gli Autori, per ignoranza della chimica generale dei colloidi, e avendo tralasciato di tener debito conto della costituzione chimico-fisica della lente, da un canto furono fuorviati dall'idea di voler spiegare tutto coi soli processi osmotici, e dall'altro si lasciarono andare ad esagerazioni funeste,

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

<sup>(2)</sup> C. Hess, *Pathologie und Therapie des Linsensystems*. In: Graefe-Saemisch, Handbuch des ges. Augenheilkunde, II<sup>e</sup> Aufl., II. T., VI. Bd., IX. Kap. Leipzig, 1905, S. 22.

dando ad intendere p. e. che la cataratta dei diabetici potesse essere effetto dell'aumentata concentrazione molecolare del sangue di quegli'infermi.

Ammaestrati dagli errori e dalle esagerazioni degli Autori precedenti, nell'intraprendere nuove ricerche sulla lente cristallina, i cui risultati saranno pubblicati in una serie di Note successive, abbiamo creduto indispensabile di renderci esatto conto della composizione chimica dell'organo, e principalmente dello stato chimico-fisico delle sue proteine costitutive; senza mai perder di vista lo scopo fondamentale, che è quello di gettare qualche luce sul meccanismo di formazione della cataratta: la quale, se clinicamente costituisce una entità morbosa, ha certamente genesi multipla, nel senso che l'opacamento lenticolare può esser determinato da numerosi agenti chimici e fisici.

È necessario indagare in che maniera questi agenti diversi producono un effetto eguale: l'opacamento della lente.

Secondo C. Mörner (1), le sostanze proteiche della lente, esclusa la capsula, sono in parte solubili in soluzioni saline diluite, in parte insolubili. La « proteina insolubile » in acqua e in soluzione di cloruro sodico fu detta dall'A. « albumoide »; essa è solubilissima in acidi e in alcali diluiti. La soluzione in soluzione 0,1 % di KOH si comporta come un albuminato alcalino. L'albumoide costituisce in media circa il 48 % delle sostanze proteiche lenticolari. La sua composizione centesimale:

C 53,12 ; H 6,8 ; N 16,62 ; S 0,79 ecc.

dimostra che la sostanza non differisce notabilmente dalle altre proteine.

La « parte solubile » delle proteine della lente risulterebbe, secondo Mörner, di una piccolissima quantità di albumina, e di due globuline, le  $\alpha$ - e  $\beta$ -cristallina, che differiscono fra loro per il contenuto in N, per il punto di coagulazione, e perchè la  $\beta$ -cristallina è precipitabile dalle soluzioni prive di sali (?), più difficilmente e incompletamente mediante acido acetico o carbonico. Le due cristalline sono precipitate dal solfato di magnesio e dal solfato di sodio in sostanza.

Già si sapeva che le così dette « globuline » della lente non sono precipitabili mediante breve dialisi, il che dimostra che non sono affini alle sieroglobuline, e che quindi non vanno annoverate fra le globuline.

Dalle analisi fatte da diversi autori (2) risulta che la lente ha la seguente composizione media:

|                          |             |
|--------------------------|-------------|
| Acqua . . . . .          | gr. 65-70 % |
| Sostanze solide. . . . . | » 35-40 »   |

Di queste sostanze solide, secondo Laptschinsky (3), sono:

|                              |           |        |
|------------------------------|-----------|--------|
| Sostanze proteiche . . . . . | gr. 34,93 |        |
| Lecitina. . . . .            | » 0,23    | } 0,74 |
| Colesterina. . . . .         | » 0,22    |        |
| Grasso . . . . .             | » 0,29    |        |
| Sali solubili . . . . .      | » 0,53    | } 0,76 |
| Sali insolubili . . . . .    | » 0,23    |        |
|                              |           | 1,50   |

(1) Zeitschr. f. physiol. Chem., XVIII, pp. 60, 213, 233; 1893.

(2) Cit. da K. Vessely, *Der Flüssigkeits- und Stoffwechsel des Auges etc.* Ergebn. d. Physiol., IV Jahrg., 1905, pag. 669.

(3) Pfüger's Arch., XIII, pag. 631.

Dalle analisi di Mörner (1) finalmente risulta che la massa totale delle sostanze proteiche è così costituita:

|                                 |            |
|---------------------------------|------------|
| Albumoide . . . . .             | gr. 17,0 % |
| $\beta$ -cristallina . . . . .  | " 11,0 "   |
| $\alpha$ -cristallina . . . . . | " 6,8 "    |
| Albumina . . . . .              | " 0,2 "    |

Totale gr. 35,0

Dei sali si sa che vi si trova cloruro sodico, fosfato di calcio e notevole quantità di sali alcalini solubili, che conferiscono, si dice, *reazione alcalina* all'estratto acquoso della lente.

Anche la sostanza proteica della capsula è insolubile in acqua e in soluzioni saline; a differenza dell'albumoide delle fibre, essa è però insolubile anche in acidi e alcali diluiti, alla temperatura dell'ambiente, ma vi si scioglie a caldo. Bollita con acido cloridrico diluito, dà una sostanza riducente: trattasi dunque verosimilmente di una glicoproteina, che fu chiamata *membranina* da Mörner (Mörner ha chiamato *membranine* le sostanze proteiche aventi i detti caratteri e che entrano nella composizione di varie strutture membranose).

Per esaminare dal punto di vista della chimica dei colloidi i costituenti proteici della lente, abbiamo incominciato dal dializzare un certo numero di lenti di cane, in dializzatore di « viscoso » Leune, contro acqua distillata, satura di cloroformio per evitare la putrefazione.

Le lenti (una ventina) furono messe a dializzare tra il 20 e il 24 febbraio 1908. Dapprima esse rimasero trasparenti; ma, a misura che la dialisi procedeva (l'acqua era cambiata ogni giorno), s'intorbidarono, si sfaldarono in scaglie d'aspetto latteo, dalla periferia verso il centro; finché, dopo alcuni giorni, delle lenti non rimase più forma alcuna, ma al fondo del dializzatore si depositò una massa amorfa granulosa avente l'aspetto di calce spenta mentre il liquido soprastante era limpidissimo.

La dialisi, cambiando l'acqua esterna ogni due o tre giorni, e rimescolando di tanto in tanto il precipitato col liquido soprastante, durò fino al giorno 28 maggio 1908, vale a dire per circa tre mesi. In quel giorno fu separato il liquido dal precipitato, e l'uno e l'altro furono esaminati separatamente.

*Esame microscopico del materiale non sciolto.* — Esaminato al microscopio, esso si rivela piuttosto come un prodotto di disfacimento, di minuta frammentazione delle fibre lenticolari, che come un precipitato proteico. Vi si veggono innumerevoli piastrine splendenti, dal contorno irregolare, della grandezza media delle piastrine del sangue, ma anche di grandezza minore e maggiore; fra queste, pezzi di fibre rigonfiate, lamine composte di fibre non disgregate, e finalmente i prodotti formati della disintegrazione della capsula lenticolare.

(1) L. c.

Per accertarci che questo sminuzzamento non fosse dovuto al cloroformio, onde era satura l'acqua, abbiamo fatto esperimenti di controllo, nei quali lenti freschissime furono immerse in soluzione  $\frac{1}{5}n$  di NaCl<sup>(1)</sup> satura di cloroformio, nel dializzatore, e questo fu sospeso in un gran volume della stessa soluzione, mentre al fondo del vaso, chiuso con tappo smerigliato, era sempre un eccesso di cloroformio. Già dopo 48 ore, si vedeva distintamente che le lenti immerse in acqua distillata si erano sfaldate negli strati esterni, e nel dializzatore era visibilissimo un precipitato pulverulento biancastro, mentre le lenti immerse in soluzione salina erano rimaste perfettamente integre. Dopo tre giorni, il disfacimento delle lenti immerse in acqua progredisce; l'acqua del dializzatore diviene lattiginosa; le lenti presentano un nucleo centrale trasparentissimo ma fortemente rigonfiato, e una quantità di brandelli e di scaglie di color bianco latteo, alla superficie. Sono questi brandelli, queste scaglie, che, disfacendosi e sminuzzandosi ulteriormente, danno origine alle piastrene del precipitato sopra descritto. Nella soluzione salina, solo dopo parecchi giorni si vede un netto opacamento alla superficie della lente; ma nel liquido del dializzatore non si vede traccia di quel detrito biancastro sopra descritto. Questo dunque non si forma se non quando la lente si disgrega; e il disgregamento delle fibre lenticolari è effetto dell'acqua, non del cloroformio.

Da questi semplicissimi esperimenti risultano i seguenti fatti non poco istruttivi.

1. Il semplice omogeneo rigonfiamento della lente per imbibizione in acqua non è causa d'intorbidamento, finchè non si sconnettono gli strati lenticolari e le fibre di ciascuno strato, o, peggio, finchè non si frantuma il materiale costitutivo delle fibre; e quando ciò avviene, e il materiale disgregato non si è ancora distaccato dal corpo della lente per andare a formare il precipitato sopra descritto, la *lente immersa in acqua distillata e tenuta al riparo da ogni processo di putrefazione si presenta catarattosa* (cataratta da acqua distillata). L'opacamento della lente, che procede in questo, come in quasi tutti gli altri casi, dalla periferia verso il centro, è dovuto, in questo come in parecchi altri casi, a sconnessione meccanica (per rigonfiamento) e frantumazione delle fibre cristalline, per cui il rispettivo strato lenticolare cessa d'essere trasparente, e diventa torbido (da opalescente a latteo), perchè il materiale costitutivo della lente non è più omogeneo ma somiglia, per gli effetti della refrazione della luce, a un'emulsione o a una sospensione.

2. Il cloroformio, in soluzione acquosa, non produce per se stesso intorbidamento della lente. Questa, tenuta al riparo dalla putrefazione, mediante

<sup>(1)</sup> Ved. nelle Note successive la ragione per cui abbiamo preferito questa concentrazione.

il cloroformio, immersa in una soluzione  $\frac{1}{5} n$  di Na Cl rimane integra e perfettamente trasparente per più giorni consecutivi.

3. *La dialisi degli elettroliti della lente non è causa di intorbidamento.* Negli esperimenti di dialisi contro acqua, in pochi giorni la massima parte dei sali capaci di dializzare avevano certamente abbandonato la lente; e pure l'opacamento si limitava sempre agli strati disintegrati, mentre il nucleo era trasparente.

Negli esperimenti di sospensione in soluzione  $\frac{1}{5} n$  di Na Cl, tutti gli elettroliti diversi da questo dovevano diffondersi nella massa del liquido esterno al dializzatore; e pure la lente, in queste condizioni, non presentò mai il minimo intorbidamento. Noi facemmo questo esperimento principalmente allo scopo di vedere se la sottrazione dei sali alcalini ( $\text{Na H CO}_3$ ) bastasse a opacare la lente, immersa in acqua distillata o in soluzione di Na Cl. La sottrazione che può avvenire per dialisi, in pochi giorni, non è sufficiente a produrre opacamento. E d'altro canto nemmeno dopo tre mesi di dialisi le proteine lenticolari divengono elettricamente affatto neutre; nella loro soluzione (ved. appresso) dializzata per sì lungo tempo, esse si presentano ancora debolmente elettronegative, e certamente le cariche elettriche negative sono loro conferite da  $\text{OH}^-$  che la dialisi prolungata non è stata sufficiente a eliminare del tutto.

Non possiamo fare a meno di rilevare l'analogia che esiste fra i prodotti del disfacimento delle fibre lenticolari avvenuto durante i nostri esperimenti di dialisi, e quei prodotti che nella lente appaiono e sono constatati al microscopio durante certi processi catarattosi. « Die Einwirkung des Kammerwassers auf die Linsensubstanz — dice Leber <sup>(1)</sup> — nach Verletzung der Vorderkapsel führt zunächst zum Auftreten *stärker lichtbrechender Tröpfchen* in den Fasern der vorderen Corticalis, und zwar vorzugsweise oder ausschliesslich in dem vor dem Kerne gelegenen Teile derselben ». Queste « goccioline fortemente rifrangenti » somigliano molto a quelle che noi abbiamo chiamate « piastrine splendenti »; hanno l'aspetto di goccioline, ma tali in realtà non sono; esse sono costituite della parte insolubile in acqua e in soluzione salina delle proteine lenti colari; il disfacimento delle fibre, in assenza di un liquido capace di sciogliere la *facoproteina* insolubile (cioè in assenza di una soluzione acida alcalina sufficientemente concentrata), darà sempre origine a queste piastrine o brillanti (mentre la *facoproteina* solubile passa in soluzione), e quindi a opacamento del cristallino.

<sup>(1)</sup> Graefe-Saemisch, Handbuch d. ges. Augenheilk., I. T., II. Bd., kap. XI, p. 443. II<sup>e</sup> Aufl., Leipzig, 1903.

*Esame chimico del liquido filtrato, limpidissimo.*

1. Conduttività elettrica  $< 1 \times 10^{-6}$  (a 22°, 8 C).
2. Reazione neutra alle carte di tornasole e alla fenoltaleina.
3. Sottoposto il liquido all'azione di un campo elettrico (110 volta), da principio (dopo 2-3 ore) si osserva formazione di un tenue precipitato biancastro intorno all'elettrodo positivo; ma dopo 24 ore si trova abbondante precipitato biancastro nella branca del tubo ad U nella quale pesca l'elettrodo negativo. Il liquido (+) è debolmente acido alle carte di tornasole. Il precipitato che si trova nel liquido (—) si scioglie istantaneamente per l'aggiunta di qualche goccia di soluzione  $\frac{n}{100}$  Na OH o di soluzione  $\frac{n}{100}$  HCl.

Questi risultati non si possono spiegare se non ammettendo che il colloide contenuto nel liquido originale portasse cariche elettronegative. La neutralizzazione di queste cariche a contatto dell'elettrodo positivo cagionò il primo precipitato osservato nel liquido (+). Man mano in questo liquido, per ragioni che ora non è il caso di dire, si sviluppò reazione acida: il colloide si caricò positivamente, migrò verso l'elettrodo negativo, a contatto del quale, scaricatosi delle cariche elettro-positive acquistate, cioè neutralizzato, precipitò. Il precipitato era colloide elettricamente neutro, privo di cariche elettriche; esso si scioglieva, abbiamo detto, per aggiunta di  $H^+$  o di  $OH^-$ .

Per quanto la dialisi fosse durata tre mesi, il colloide non era dunque divenuto assolutamente neutro; ma la debolissima conduttività elettrica del liquido dimostra che le sue cariche elettronegative dovevano essere in numero sì straordinariamente piccolo, da poter dire che il colloide si trovava prossimo alla neutralità, cioè che fosse praticamente neutro, come dimostrano le seguenti altre reazioni, che sono proprie delle proteine elettricamente neutre (dializzate per lunghissimo tempo).

4. A 1 cm<sup>3</sup> di liquido si aggiunge 1 goccia di soluzione Cu SO<sub>4</sub> 5 %: tenuissimo, a pena visibile intorbidamento.
5. In vicinanza del calore di ebullizione, il liquido coagula, con formazione di fiocchi e grumi, che si attaccano alle pareti della provetta.
6. L'alcool a 97° vi produce abbondante precipitato.
7. Il colloide contenuto nel liquido si trasforma istantaneamente, alla temperatura della stanza, in acido-proteina o alcali-proteina, per l'aggiunta di poche gocce di soluzione  $\frac{n}{100}$  rispettivamente di HCl o di Na OH.

In tale stato, le reazioni 5 e 6 riescono negative; e l'alcali-proteina è precipitata subito dal Cu SO<sub>4</sub>. (Superfluo dire che le soluzioni di acido-proteina e di alcali-proteina non davano reazione acida e rispettivamente alcalina al tornasole e alla fenoltaleina).

8. L'acidoproteina è precipitata dall'aggiunta di soluzione  $\frac{n}{1}$  Na Cl, meno a freddo, assai più a caldo.
9. L'alcaliproteina è precipitata solo a caldo dalla soluzione  $\frac{n}{1}$  Na Cl, e incompletamente.

La facoproteina solubile, dializzata per circa tre mesi, sebbene si trasporti ancora in piccola quantità verso l'elettrodo positivo, e per questo rispetto sia da considerarsi come elettronegativa, per le altre reazioni è da considerarsi come praticamente neutra.

La sostanza proteica sciolta nel liquido dializzato corrisponde certamente alla « parte solubile » delle proteine lenticolari di Mörner. La distin-

zione però che faceva Mörner, di un'albumina e di due globuline, è basata sopra criterî (punto di coagulazione, precipitabilità cogli acidi) che non sono ora più ritenuti come sicuri; e la stessa distinzione in albumine e globuline non è sostenibile, poichè si tratta di sostanze proteiche che sono rimaste in soluzione dopo tre mesi di dialisi, mentre comunemente col nome di globuline sogliono essere designate proteine insolubili in acqua.

Del resto, queste distinzioni non hanno grande importanza dal punto di vista della chimica generale dei colloidi. Ciò che importa a noi di rilevare è che *la lente contiene proteina (facoproteina) solubile in acqua, priva di sali; e che questa proteina è elettronegativa*, come dimostrano altre ricerche di trasporto elettrico fatte su estratti acquosi di lente meno lungamente dializzati.

*Esame chimico del prodotto di disgregamento delle fibre lenticolari.* — Questo materiale trovato al fondo del dializzatore, e che ha l'aspetto preciso di biacca da pittori, o di calce spenta, non può considerarsi come un precipitato formatosi durante la dialisi; ma è costituito, come abbiamo detto, di frantumi fibrillari, ciascuno dei quali è trasparentissimo, splendente, limitato da un doppio contorno. Si vede al microscopio, tra i frantumi più grossi, un pulviscolo che farebbe pensare a un precipitato proteico; ma è verosimile che esso risulti dei più minuti frantumi delle fibre lenticolari.

1. Questo materiale bianco latteo è insolubile, o pochissimo solubile, in  $H_2O$ , o in soluzione  $\frac{n}{1}$  di Na Cl.

2. Esso è massimamente solubile in alcali: la soluzione  $\frac{n}{100}$  di Na OH lo scioglie in breve tempo; una soluzione più concentrata, in pochi minuti. Nella soluzione rimangono sospese le parti formate di dimensioni maggiori; ma anche queste si sciolgono quasi interamente, a caldo.

La soluzione in alcali avviene anche in presenza di piccola quantità di sale. Si può seguire al microscopio il dissolvimento dei frantumi delle fibre, quando vi s'aggiunge una goccia di Na OH.

3. È solubile anche in acidi, massimamente in assenza di sali, anche a freddo.

4. Se la soluzione alcalina non dializzata è neutralizzata con un acido qualsiasi, la proteina precipita; basta aggiungere un piccolissimo eccesso di acido, perchè la proteina si ridiscioglia; dell'acido basta aggiungere tanto meno, quanto minore è la quantità di sale presente nel liquido.

La facoproteina lenticolare, dunque, non è solubile se non allo stato di alcaliproteina o di acidoproteina: di alcaliproteina anche in presenza di sali, di acidoproteina solo in assenza di alcali.

5. Per dimostrare la grande precipitabilità di questa acidoproteina, si può indifferentemente, o fare una soluzione debolmente acida (in soluzione  $\frac{n}{100}$  HCl o  $H_2SO_4$ ) del materiale originale, e saggiare poi questa soluzione con varî sali, o fare una soluzione alcalina (in soluzione  $\frac{n}{100}$  di Na OH), aggiungervi la soluzione salina (che non precipita l'alcaliproteina) e poi trattarla con varî acidi.

L'acidoproteina in soluzione non dializzata è estremamente instabile, anche alla temperatura dell'ambiente, tanto che vien precipitata da poche gocce (2-4) di soluzione normale di Na Cl, Ca Cl<sub>2</sub>, Ba Cl<sub>2</sub>, Mg Cl<sub>2</sub>, solfocianuro d'ammonio, KCl ecc., aggiunte a 1 cm<sup>3</sup> della soluzione.

Di maggiore importanza, dal nostro punto di vista, ci sembrò lo studio delle reazioni dell'alcaliproteina, perchè evidentemente allo stato di alcaliproteina si trova la proteina lenticolare, allo stato normale. Se, infatti, essa si trovasse allo stato di acidoproteina, sarebbe precipitata dal cloruro di sodio dei liquidi oculari.

6. Abbiamo preparato una soluzione di alcaliproteina lenticolare, sciogliendo il materiale depositatosi al fondo del dializzatore nel minimo possibile di Na OH; però la soluzione filtrata imbluiva la carta rossa di tornasole, e arrossava la fenolftaleina. Abbiamo quindi aggiunto soluzione  $\frac{n}{100}$  HCl, fino a che la soluzione incominciava un pochino a intorbidarsi, segno che eravamo prossimi alla neutralità. Ora il liquido imbluiva ancora leggermente la carta di tornasole, ma non arrossava più la fenolftaleina.

a) Questa soluzione, nel volume di 1 cm<sup>3</sup>, è precipitata da una o due gocce di soluzione  $\frac{n}{10}$  dei seguenti acidi: acido cloridrico, solforico, acetico, ossibutirrico, metafosforico, formico, ossalico, lattico, nitrico; precipita anche facendovi gorgogliar dentro un poco di CO<sub>2</sub> (questo precipitato torna a sciogliersi, se il liquido è lasciato all'aria, perchè l'acido carbonico abbandona il liquido).

Il precipitato torna a sciogliersi, non appena si aggiunga 1 sola goccia in più di ciascuna delle soluzioni acide (formazione di acidoproteina).

b) L'alcaliproteina è precipitata anche dai sali acidi: p. e. da 1 goccia di soluzione 2% di KHSO<sub>4</sub> aggiunta a 2 cm<sup>3</sup> della soluzione proteica; l'aggiunta di un'altra goccia produce già parziale ridissoluzione del precipitato; questo però non si ridiscoglie mai completamente, per quanto sale acido si aggiunga; il liquido rimane torbido, sebbene sia acidissimo; gli acidi invece producono perfetta ridissoluzione della proteina. Ciò probabilmente dipende dalla poca solubilità dell'acidoproteina formatasi in presenza del sale.

c) L'alcaliproteina è precipitata dai sali dei metalli pesanti: Ag NO<sub>3</sub> (soluz.  $\frac{n}{10}$ ), Hg Cl<sub>2</sub> (soluzione  $\frac{n}{10}$ ), Cu SO<sub>4</sub> (soluz. 5%); un eccesso del sale non ridiscoglie il precipitato.

*Esame di soluzioni di alcalifacoproteina e di acidofacoproteina dializzate.* — La soluzione di facoproteina alcalina sopra esaminata non era stata dializzata; essa conteneva ancora un piccolo eccesso di OH<sup>-</sup>, come dimostra il fatto che essa imbluiva la carta rossa di tornasole.

Abbiamo fatto nuove ricerche sopra soluzioni preparate nel seguente modo.

#### I. Alcalifacoproteina.

Cm<sup>3</sup> 25 di sospensione di detriti lenticolari (dializzati per circa 15 giorni) sono mescolati con cm<sup>3</sup> 75 di soluzione  $\frac{n}{100}$  Na OH. Il miscuglio



subito si chiarifica; la facoproteina in massima parte si scioglie, dando un liquido molto opalescente. La soluzione arrossa la fenolftaleina e dà reazione alcalina colle carte rosse di tornasole. Si mette la soluzione a dializzare contro acqua satura di cloroformio, finchè non arrossi più la fenolftaleina. Durante la dialisi si forma scarso precipitato. Reazioni del liquido filtrato, opalescente:

1. 1 goccia di soluz. 5%  $\text{Cu SO}_4$  produce abbondante precipitato.
2. L'alcool non precipita nulla.
3. Il  $\text{HCl}$   $\frac{n}{100}$  produce abbondante precipitato.
4. Bollito, non coagula; diventa solo un poco più opalescente. Aggiunte 2-3 gocce di soluz.  $\frac{n}{1}$   $\text{Na Cl}$ , si forma abbondante precipitato, senza bisogno di scaldare di nuovo.
5. Il  $\text{Na Cl}$   $\frac{n}{1}$  non produce, a freddo, precipitato.
6.  $\text{Ba Cl}_2$  e  $\text{Ca Cl}_2$   $\frac{n}{1}$ , aggiunti a freddo nella proporzione di 1 goccia a 1  $\text{cm}^3$  di liquido provocano abbondante precipitato. Aumentando la quantità del sale, prima il precipitato aumenta, poi incomincia a sciogliersi, finchè il liquido si chiarifica. Se la stessa quantità di soluz. di  $\text{Ba Cl}_2$  o di  $\text{Ca Cl}_2$  è aggiunta tutta in una volta non si osserva precipitato.
- Il  $\text{Na Cl}$   $\frac{n}{1}$ , aggiunto nella proporzione di 1-2 gocce a 1  $\text{cm}^3$  di liquido, inibisce la precipitazione con  $\text{Ba Cl}_2$  o  $\text{Ca Cl}_2$ .
7. Il  $\text{KCl}$   $\frac{n}{1}$ , il  $\text{Na}_2 \text{SO}_4$   $\frac{n}{1}$  e il solfocianuro d'ammonio  $\frac{n}{10}$  non precipitano l'alcali-proteina, e inibiscono in parte l'azione precipitante di  $\text{Ba Cl}_2$  e  $\text{Ca Cl}_2$ .
8. L'azione precipitante, a caldo, del  $\text{Ba Cl}_2$  e  $\text{Ca Cl}_2$  è maggiore di quella del  $\text{Na Cl}$ .
9. La soluzione è precipitata non solo dall'idrato d'ossido di ferro colloidale, ma anche, e abbondantemente, dal solfuro d'arsenico colloidale.
10. Mescolata, a volumi eguali, con soluzione di acidofacoproteina dializzata (ved. appresso), si forma un precipitato (complesso colloidale di alcali — e acidofacoproteina), per la reazione delle due proteine aventi segno elettrico opposto.
11. Sottoposto il liquido all'azione di un campo elettrico (110 volta), si osserva dopo 5 ore abbondante trasporto elettrico della proteina elettro-negativa verso l'elettrodo positivo.

## II. Acidofacoproteina.

$\text{Cm}^3$  25 di sospensione di detriti lenticolari dializzati per circa 15 giorni sono mescolati con 75  $\text{cm}^3$  di soluz.  $\frac{n}{100}$   $\text{HCl}$ . I detriti in gran parte si sciolgono, formando un liquido molto opalescente, che arrossa la carta bleu di tornasole. La soluzione di acidoproteina è dializzata contro acqua satura di cloroformio, finchè non dia più reazione nettamente acida.

Durante la dialisi, man mano che il liquido s'impoverisce di acido libero, la proteina torna a precipitare in grande quantità. Evidentemente l'acidoproteina è meno solubile dell'alcaliproteina: quella rimane sciolta solo finchè c'è un eccesso di  $H^+$ ; continuando la dialisi per molto maggior tempo, probabilmente la massima parte della proteina precipiterebbe. Il precipitato che si trova nel dializzatore torna a sciogliersi subito in soluz.  $\frac{n}{100}$  HCl; è solubilissimo in soluz.  $\frac{n}{100}$  Na OH. Reazioni del liquido soprastante molto opalescente, che non arrossa più la carta blu di tornasole:

1. Bollito, diventa lattiginoso, e vi si formano pochi grumi e fiocchi. Evidentemente l'acidoproteina è assai meno termostabile dell'alcaliproteina.

2. Sottoposto all'azione di un campo elettrico (110 volta) per circa 24 ore, avviene trasporto della proteina elettropositiva verso l'elettrodo negativo, attorno al quale si vede un precipitato pulverulento biancastro.

3. 1 goccia di soluz. 5 %  $Cu SO_4$  produce intorbidamento e poi fiocchificazione.

4. L'alcool provoca cospicuo precipitato granuloso.

5. Il  $Ba Cl_2$ , il  $Ca Cl_2$ , il  $KCl$ , il  $Na_2 SO_4$  in soluzione  $\frac{n}{1}$ , il solfocianuro d'ammonio in soluz.  $\frac{n}{10}$ , non esercitano azione precipitante.

6. Il HCl  $\frac{n}{100}$  in piccolissima quantità non produce nulla; in quantità maggiore chiarifica il liquido.

7. La soluz.  $\frac{n}{100}$  Na OH chiarifica la soluzione.

8. Bollito il liquido, dopo l'aggiunta di una minima quantità di soluz.  $\frac{n}{1}$  NaCl, si formano subito grossi coaguli, che si appiccicano alla parete del tubo. Rimane un liquido opalescente che, travasato in un altro tubo, raffreddandosi fiocchifica.

Da queste reazioni risulta che la proteina si comporta per certi rispetti (reazioni 1, 4, 5, 6, 7, 8) come una proteina elettricamente neutra,<sup>1</sup> e per certi altri rispetti (reazione 2) come proteina debolissimamente elettropositiva.

In tale stato, cioè essendo priva di cariche elettronegative, la facoproteina non rimane in soluzione: la soluzione esaminata, infatti, da prima molto opalescente, abbandonata a se stessa, senza alcun trattamento, man mano s'intorbida e vi si forma un precipitato pulverulento che a poco a poco si deposita al fondo del vaso.

*Reazione chimica della lente cristallina.* — Leber dice <sup>(1)</sup> che « der wässrige Auszug der Linse reagiert alkalisch ». Abbiamo visto <sup>(2)</sup> come si comportano l'umor acqueo e l'umor vitreo alla fenoltaleina.

<sup>(1)</sup> L. c., pag. 423.

<sup>(2)</sup> Ved. la nota precedente.

È forse lo stesso dell'estratto acquoso di lenti?

In un primo esperimento, tenemmo immerse in acqua due lenti di bue tagliuzzate, in un'atmosfera satura di vapori di cloroformio, per molte ore, e aggiungemmo al liquido due gocce di fenoltaleina: ma questa non fu minimamente arrossata, nè subito, nè dopo molto tempo.

Lo stesso risultato ottenemmo saggiando con fenoltaleina l'estratto acquoso di 4 lenti intiere di bue, fatto con poca acqua distillata satura di cloroformio, per circa 24 ore. L'estratto decantato era limpidissimo, ma conteneva grande quantità di facoproteina solubile; la quale era sufficientemente alcalina, perchè l'estratto non coagulasse all'ebullizione (dava un abbondante precipitato appena lo si neutralizzava con poco acido acetico diluito). Può darsi quindi che la lente contenga normalmente tanto alcali quanto basta a rendere alcaline (elettronegative) le sue proteine; ma essendo gli OH<sup>-</sup> legati al colloide, non possono agire sulla fenoltaleina, che per ciò non è arrossata dagli estratti acquosi di cristallino.

Lo stesso alcali, contenuto nei liquidi oculari, arrossa la fenoltaleina quando ne è stato scacciato l'eccesso di acido carbonico, perchè i rispettivi OH<sup>-</sup>, essendo quei liquidi quasi del tutto privi di colloidi proteici sciolti, sono liberi e quindi capaci di modificare il sensibilissimo indicatore.

*Considerazioni sullo stato normale del cristallino.* — Il materiale costitutivo delle fibre lenticolari, in condizioni normali, non è una « soluzione di proteine », non è un idrosol. Non è nemmeno un idrogel solido, somigliante p. es. a un blocco di gelatina solidificata; perchè, se si fa un buco o un'incisione nella capsula, la massa lenticolare protrude formando una goccia, che però non si distacca. Esse è dunque da considerarsi come un idrogel di consistenza piuttosto liquida (in ogni modo di consistenza liquida gommosa), che solida. L'esame ultramicroscopico di questo idrogel, che tenteremo di fare prossimamente, ci darà forse risultati istruttivi.

Il colloide di questo idrogel è normalmente elettronegativo. In tale stato esso è in parte solubile in acqua, in parte insolubile. Quest'ultima parte, abbiamo detto, è solubile solamente in presenza di un eccesso di H<sup>+</sup> o di OH<sup>-</sup>, vale a dire sotto forma di acidoproteina o di alcaliproteina. Ma le reazioni sopra dette delle soluzioni di acidoproteina o di alcaliproteina non possono considerarsi *a priori* come proprie anche della proteina elettronegativa insolubile, quale si trova in condizioni naturali nelle fibre lenticolari.

Per indagare, quindi, le reazioni di questa proteina insolubile, bisogna fare esperimenti diretti sulla lente stessa, magari scapsulata; vale a dire bisogna indagare l'azione degli acidi, delle basi e dei sali sul cristallino, direttamente (v. le Note successive).

Se però il colloide lenticolare è naturalmente elettronegativo e si comporta approssimativamente come una soluzione di alcalifacoproteina dializ-

zata, si può prevedere che la neutralizzazione delle sue cariche elettronegative avrà per conseguenza la precipitazione di esso; si può prevedere che i cationi eserciteranno azione precipitante e opacheranno la lente, tanto più celermente, quanto maggiore sarà la loro rapidità di penetrazione nella sostanza del cristallino; e forse sarà dato di scoprire una relazione fra il numero delle loro cariche elettropositive e il loro potere precipitante (opacante). I risultati di queste ricerche, già iniziate, saranno prossimamente pubblicati.

**Fisica.** — *L'interruttore di Wehnelt con corrente alternata.*

Nota di F. PIOLA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Fin dalla prima comparsa dell'interruttore di Wehnelt era stato notato dal D'Arsonval (1) che esso poteva funzionare oltre che con corrente continua anche con corrente alternata, ma solo durante il mezzo periodo di essa nel quale la punta fosse *anodo*. Osservazioni posteriori furon fatte e notevoli specialmente quelle di Kallir e Eichberg (2), nelle quali veniva impiegato un metodo stroboscopico.

Ho voluto studiare le particolarità del fenomeno, sia con interruttore a *punta* che a *foro*, ed ho ottenuto qualche risultato, specialmente con quest'ultimo, che non mi sembra privo d'interesse.

Per il funzionamento con *corrente continua* rimando ad una mia Nota precedente (3).

*Disposizione degli apparecchi.* — La corrente alternata traversante il W. è quella della rete cittadina di Roma (42 periodi per 1<sup>s</sup>). In serie coll'interruttore trovasi l'amperometro termico C ed in derivazione il voltmetro, pure termico, D di resistenza tanto elevata che la sua presenza od esclusione non viene mai a modificare sensibilmente i fenomeni che andremo a descrivere. Per rivelare in ogni istante l'intensità  $i$  ho impiegato il pennello catodico del tubo di Braun M, con disposizione analoga a quella descritta in altra occasione (4). Mentre la corrente traversante il W., percorrendo il rocchetto P (senza ferro), dà al pennello spostamenti verticali, un'altra, dello stesso periodo, poichè derivata dalla stessa condotta, traversando il rocchetto Q (pur senza ferro) dà spostamenti orizzontali. Sfasando opportunamente la corrente di Q si vedrà la macchia fluorescente descrivere una linea chiusa.

(1) Compt. rend. 1899, 128°, pag. 529.

(2) Zeit. fur Elekt. 17°, pag. 184.

(3) Nuove Cimento, 1907, 16° pag. 54.

(4) Rend. Lincei, 1906, 15°, 2° sem., pag. 18.

Il tubo di Braun è alimentato da una Wimshurst a due dischi ed ha la parte allargata ricoperta di stagnola unita all'anodo ed al suolo, precauzione questa necessaria per mantenere fissa la macchia.

Una utilissima modificazione è stata introdotta (1). Fin dal 1906 il Rankin (2) aveva segnalato che un campo magnetico parallelo all'asse del tubo permette di diminuire la differenza di potenziale necessaria al funzionamento e di ottenere una macchia più luminosa. Volendo ottenere il campo

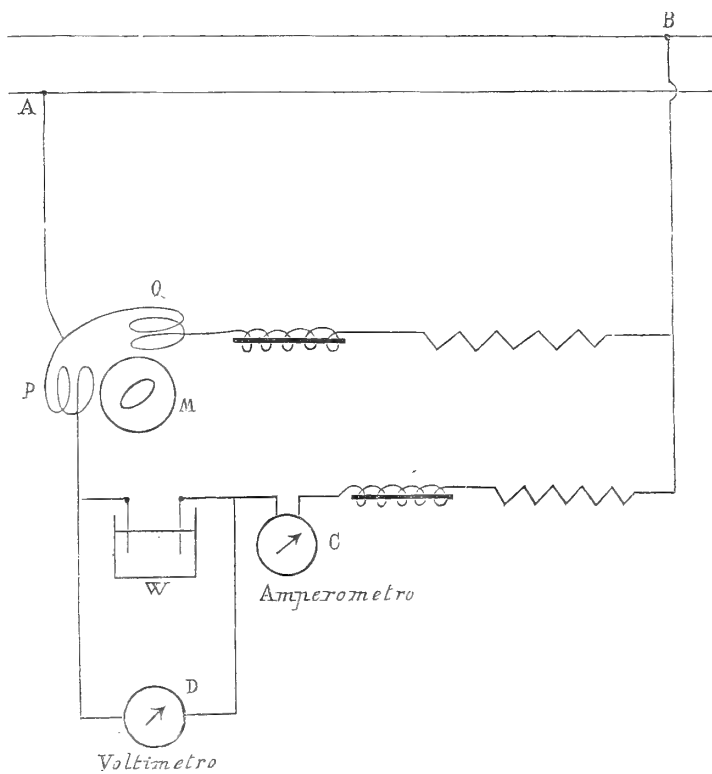


FIG. 1.

parallelo all'asse del fascio catodico ho avvolto sul tubo, ma in modo da poter scorrere su questo, un rocchettino, delle dimensioni indicate nella figura 2, formato con 1460 spire di filo del diam. di 0,2 mm. ed avente la resistenza complessiva di ohm 135.

Non ho fatto misure relativamente al potenziale fra anodo e catodo del tubo e nulla quindi posso dire su questa questione che sembra controversa, ma quello che riesci subito evidente è stato l'impiccolimento dell'immagine ed il corrispondente aumento della luminosità. L'effetto, che non muta in-

(1) Ringrazio vivamente il prof. Moisè Ascoli di avermela suggerita.

(2) Elect. Rev., 1906, pag. 399.

vertendo il campo, non è lo stesso con differenti posizioni del rocchetto. Spostando questo dall'anodo fino alla parte rigonfiata del tubo si nota un massimo fra l'anodo e il diaframma, poi un minimo, ed infine un altro massimo, più elevato del precedente, subito dopo il diaframma, nella posizione indicata nella fig. 2. In questa posizione, con la corrente di 0,25 ampère nel rocchetto, la macchia riduce il suo diametro da mm. 2,5 ad un solo mm. e da essere poco luminosa diviene splendente.

Le fotografie riprodotte nelle figg. 7, 8 e 9 sono ottenute in queste condizioni, con pose di 40<sup>s</sup>, e quando si confrontino con quelle ottenute dallo scrivente (1) o da altri osservatori, senza il campo magnetico parallelo, rendono manifesto il vantaggio dell'artificio impiegato.

È però da notare che se il tubo volesse impiegarsi non come semplice indicatore ma come strumento di misura, dovrebbero introdursi correzioni

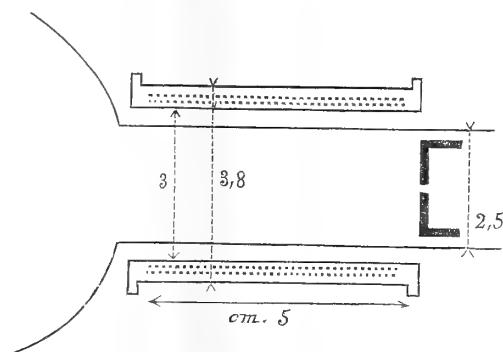


FIG. 2.

certo rilevanti nella valutazione dei risultati. Infatti il campo, che non può ottenersi rigorosamente parallelo all'asse del fascio catodico, dà a questo un moto elicoidale che viene rivelato dallo spostamento, dipendente dal senso ed intensità del campo, della macchia in riposo sullo schermo e da quello dell'origine degli assi coordinati, quando la macchia è in movimento. Inoltre si nota una rotazione degli assi: le fotografie (figg. 7, 8, 9) sono riprodotte rotate in modo da presentare gli assi orientati come quando il campo non agisce. Forse, ad aumentar la complicazione, ad onta della grande rarefazione nel tubo, intervengono anche i raggi magnetici delle recenti esperienze del Righi (2).

Uno studio dell'azione del campo magnetico sul fascio catodico, con asse ad esso parallelo, sarà oggetto di una mia prossima ricerca intesa specialmente a mettere in evidenza se possa rendere completamente conto dell'im-

(1) Rend. Lincei, 1906, 15°, 2° sem., pag. 222.

(2) Righi, Bull. Soc. franç. de Phys., 1908, pag. 47.

piccolimento della macchia la non uniformità del campo magnetico e la divergenza del fascio.

*Interruttore a punta.* — Con grande impedenza nel circuito del W. questo lascia passare la corrente, comportandosi come un'ordinaria resistenza liquida.

Se lo sfasamento fra le correnti traversanti P e Q è molto piccolo, si ha nello schermo un segmento luminoso, inclinato sugli assi, che, aumentando la differenza di fase, si sdoppia dando una elisse sempre più aperta. Diminuendo sufficientemente l'impedenza, il W. viene a funzionare da interruttore e si notano differenti aspetti, secondo i casi, nella figura disegnata sullo schermo del tubo.

Con W. avente per uno degli elettrodi un filo di ferro uscente da un tubo di vetro affilato e per l'altro una lastra di piombo, il tutto immerso

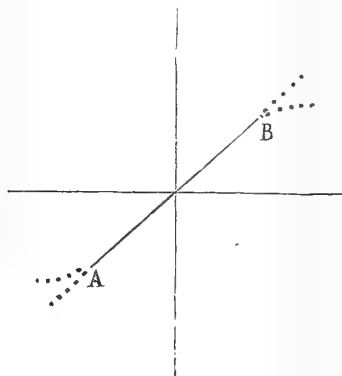


FIG. 3.

in soluzione di carbonato sodico, l'aspetto della curva è sempre simmetrico rispetto all'origine. Ciò indica che, in tal caso, l'elettrodo di minor superficie si comporta ugualmente sia esso anodo o catodo. A lungo andare il filo di ferro si rende acuminato nella sua parte sporgente dal tubo di vetro, fino ad assumere l'aspetto di una punta acutissima.

Con piccolissimo sfasamento la curva assume l'aspetto che qui si riproduce schematicamente (fig. 3), con un tratto AB rettilineo. Essa dimostra che, in ogni periodo, fino a quando la corrente traversante il W. non ha assunto una intensità sufficientemente elevata, il W. si comporta da voltmetro e solo per valori maggiori da interruttore.

Con filo di rame e lastra di rame in soluzione di solfato di questo metallo non è stato possibile far funzionare l'apparecchio altro che da voltmetro. Con filo di platino, lastra di piombo ed acido solforico diluito la curva riuscì dissimmetrica rispetto all'origine, indicando che in tal caso le condizioni dell'apparecchio mutano col mutar senso della corrente confermando l'opinione comunemente accolta a questo riguardo.

*Interruttore a foro.* — Volendo operare con elettrodi in condizioni pressochè uguali, ho costruito un apparecchio del tipo Simon <sup>(1)</sup> e Caldwell <sup>(2)</sup>. A tale uopo ho praticato un foro circolare in ciascuno di due recipienti di vetro da pile Leclanché, ho interposto una lastrina di vetro dello spessore di mm. 1,3 con foro del diametro di  $\frac{1}{2}$  mm., svasato dalle due parti, ed ho unito i due recipienti. Tentativi fatti per sostituire al vetro altre sostanze non hanno dato buoni risultati. Ho provato anche, finora non utilmente, un disco di caolino, cercando di usufruire i pori esistenti nel suo spessore.

Il liquido impiegato è stato acido solforico di p. s. 1,17 e per elettrodi si presero due prismi di carbone di storta perfettamente uguali: col piombo si hanno uguali risultati, ma il liquido si intorbida per solfatazione.

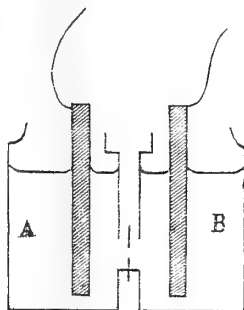


FIG. 4.

Derivando il circuito fra i 2 fili estremi dei 3 dalla condotta cittadina (110 volta efficaci) si hanno numerosissime oscillazioni ed al foro il solito fenomeno luminoso, mentre facendo la derivazione fra i fili adiacenti le oscillazioni sono meno frequenti, ogni fenomeno luminoso è soppresso, come pure ogni svolgimento apparente di gas. Le esperienze che descriverò in seguito, fra le moltissime compiute, sono tutte eseguite in queste condizioni colle quali si ha maggiore regolarità di funzionamento.

1. In circuito si trova un rocchetto della resistenza di 12 ohm e dell'auto (senza ferro) di henry 0,06. Introducendo completamente un fascio di fili di ferro si ha sullo schermo il segmento, mentre la intensità della corrente e la differenza di potenziale son tanto piccoli da non essere rivelabili dagli strumenti di misura. Estruendo mano a mano il ferro, mentre l'intensità cresce sempre, il segmento si trasforma nell'ellisse, questa si spezza riuscendo molto incerta, cresce il potenziale. Proseguendo, la curva si rende stabile e quale apparisce dalla fig. 5 superiore; il potenziale raggiunge il massimo di 80 volta, mentre l'intensità è di 1 ampère. Successivamente, il potenziale diminuisce, discendendo fino a 60 volta, e la curva assume la

<sup>(1)</sup> Wied., Ann. 68°, pag. 273.

<sup>(2)</sup> Etectrician, 43°, pag. 332.



forma della fig. 6 superiore, mentre la intensità raggiunge ampère 1,5. A circuito aperto: volta 49.

Le due figure, insieme alle schematiche poste inferiormente, ci indicano che non si ha mai pel W. interruzione completa della corrente e che, nelle condizioni nelle quali si opera, la intensità della corrente discende bruscamente, una volta per ogni  $\frac{1}{2}$  periodo, da A a B. La caduta si compie quando l'intensità assume un certo valore  $i_0$  ed è definitiva (fig. 5) quando  $i_0$  coincide col massimo I di  $i$ , ossia quando si compie sulla cresta della sinusoide, mentre è susseguita da un rialzamento quando  $i_0 < I$ .

Se il rialzamento verrà ancora a fare  $i > i_0$ , si capisce come si potranno avere altre cadute sullo stesso  $\frac{1}{2}$  periodo, ma tutte in un intervallo di

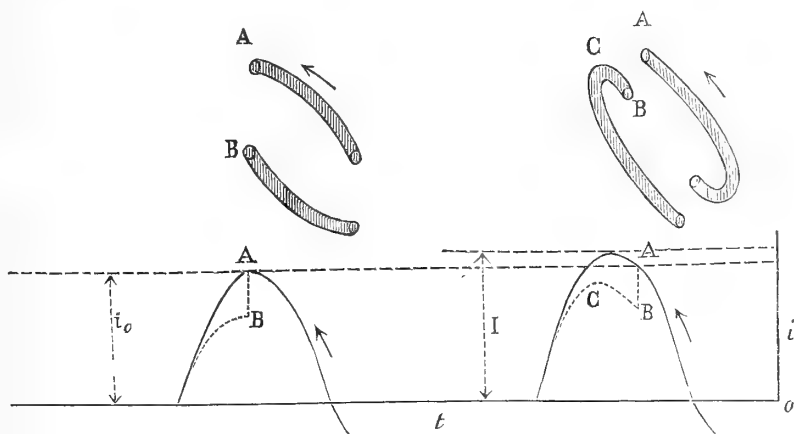


FIG. 5.

FIG. 6.

tempo comprendente l'istante del massimo, intervallo che è una frazione più o meno grande del mezzo periodo.

2. In circuito è il primario di un grande rocchetto di Ruhmkorff col secondario aperto.

La fig. 7 rappresenta una fotografia dello schermo ottenuta in queste circostanze e che deve essere intesa, come le seguenti, descritta dalla macchina in senso contrario agli indici dell'orologio. Essa mostra evidente che la corrente subisce due cadute per ogni  $\frac{1}{2}$  periodo: ogni caduta rapidissima è susseguita da un rapido rialzo, poi interviene una sosta e quindi la intensità riprende lentamente a salire. Introducendo in circuito una resistenza non induttiva, all'aumentare di questa le due cadute e le corrispondenti soste spariscono insieme.

Ci si può forse rendere ragione della sosta pensando alla extracorrente di chiusura, il massimo della quale farà sentire il suo effetto con ritardo, per il molto ferro abbracciato dal circuito.

Il potenziale, che a W. aperto è di 49 volta efficaci, sale a 60 quando si chiuda il circuito di quello, mentre l'intensità assume il valore di ampère 1,2.

3. Al primario del Ruhmkorff è sostituito un rocchettino con nucleo di ferro spostabile. Con tutto il ferro introdotto la curva assume l'aspetto foto-

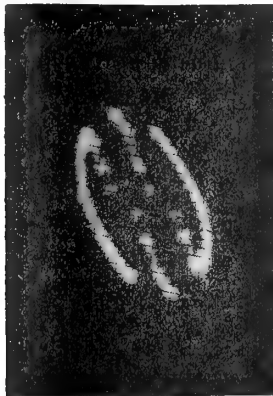


FIG. 7.

grafato nella fig. 8, indicante tre rapide cadute susseguite da tre rapidi rialzi per ogni  $\frac{1}{2}$  periodo.

Potenziale, a circuito aperto, volta 49; a circuito chiuso, 60; con l'intensità di ampère 1,3.

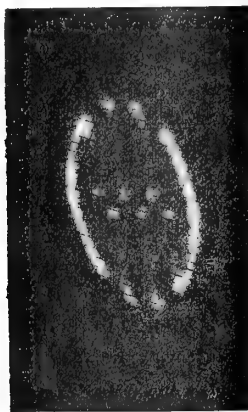


FIG. 8.



FIG. 9.

Estraendo mano a mano il ferro, il numero delle cadute aumenta fino a non poterle più apprezzare distinte. La fig. 9 indica chiaramente il fenomeno: l'intensità cresce fino ad un certo valore, poi ricade bruscamente e segue una serie di vicinissime variazioni opposte, fino a che non scende, per la diminuzione del potenziale, sotto a un certo limite. Allora diminuisce

lentamente, si annulla, cambia segno e riprende la successione precedente. Nella prova fotografica dalla quale è tratta la fig. 9 si nota benissimo la debole luminosità della regione rapidamente percorsa dalla macchia: in questa riproduzione non sono visibili che i tratti continui e quelli in corrispondenza al cambiamento di segno nella velocità verticale del fascio catodico.

Un fenomeno che accompagna il funzionamento dell'apparecchio va specialmente notato. Ogni cura era stata posta nel fare tutto bene simmetrico e le curve osservate al tubo rendevano fede di ciò. Senonchè nella disposizione 1<sup>a</sup> si aveva una corrente di liquido che innalzava il livello in uno dei vasi e l'abbassava nell'altro, aumentando contemporaneamente la temperatura

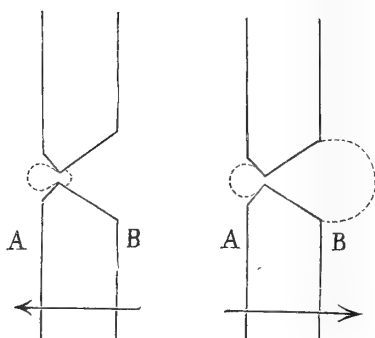


FIG. 10.

del primo. Nella disposizione 3<sup>a</sup> il flusso di liquido aveva segno contrario e nella 2<sup>a</sup> non esisteva affatto.

Che variazioni di livello si producano negli interruttori di W. è noto (1), ma non erano da aspettarsi nelle circostanze delle esperienze qui descritte. Per dare un esempio dell'entità del fenomeno posso dire che, colla disposizione 3<sup>a</sup>, avendosi a circuito aperto volta 46,5 ed a circuito chiuso volta 54 ed ampère 1, in 5<sup>m</sup> di funzionamento sono passati 32 cm<sup>3</sup> di liquido da A in B innalzando di 3° la temperatura in B, mentre in A rimaneva costante (29°).

Ciò non poteva essere prodotto che da qualche dissimmetria nel foro. Infatti, smontato l'apparecchio, fu trovato che il foro aveva la forma indicata nella fig. 10. È chiaro allora che se la bolla, alla formazione della quale è dovuta la rapida caduta della intensità, si forma nella strozzatura, la tensione superficiale sarà maggiore dalla parte di B e se si forma agli orifici lo sarà dalla parte di A. Di qui gli opposti movimenti. Bisognerà

(1) Child, *Elect. Rev.*, 1899, 44°, pag. 874. Trouton, *Electrician*, 1899, 43°, pag. 596.

dunque dire che nella disposizione 2<sup>a</sup> si hanno indifferentemente bolle alla strozzatura ed agli orifici, in quelle della 1<sup>a</sup> (una caduta per ogni  $\frac{1}{2}$  periodo) le bolle si formano alla strozzatura ed in quelle della 3<sup>a</sup> (3 cadute) agli orifici. Il fenomeno va ristudiato.

#### CONCLUSIONI.

Da quanto ho esposto, possono trarsi le seguenti conclusioni:

1. L'impiego nel tubo di Braun di un campo magnetico parallelo al flusso catodico rende molto più ristretta e luminosa la macchia facendola meglio adatta a fotografar le curve da essa descritte.

2. L'apparecchio di Wehnelt funziona bene anche colla corrente alternata e, contrariamente alla opinione del D'Arsonval dai più ammessa, in modo uguale, nei due mezzi periodi, purchè si dispongano opportunamente le cose.

3. Quando avvengono più variazioni della corrente per ogni  $\frac{1}{2}$  periodo, esse non sono distribuite uniformemente nel periodo stesso, ma tanto più raccolte verso la cresta della sinusoide quanto più bassa è l'intensità massima.

4. Il funzionamento provoca, come colle correnti continue, una sovrarelevazione del potenziale agli estremi dell'apparecchio.

5. Anche con corrente alternata, come s'era trovato con la continua, la corrente traverso il W. mai s'interrompe completamente per azione di questo. Quindi non propriamente l'apparecchio vien chiamato *interruttore*.

6. Con apparecchio di tipo Simon simmetrico, avendosi qualche dissimmetria nel foro, si producono delle correnti di liquido indicanti modi differenti di produzione delle bolle aeriformi, a seconda delle circostanze.

**Chimica-fisica.** — *Nuove ricerche crioscopiche sopra soluzioni di gas in liquidi* (1). Nota di PIETRO FALCIOLA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota precedente dal titolo: *Ricerche crioscopiche sopra soluzioni di gas in liquidi* (2) insieme col prof. Garelli ho studiato come varia il punto di congelamento di alcuni fra i solventi più usati in crioscopia quando in essi si facciano passare i gas: *anidride carbonica, acido solfidrico, acetilene e protossido di azoto*

Risultò da quelle esperienze che i gas sopraddetti, gorgogliando attraverso il solvente contenuto nella provetta crioscopica, ne abbassano il punto di congelamento e si ottengono degli abbassamenti  $\Delta$  che corrispondono a

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica tecnologica della R. Scuola Superiore politecnica di Napoli.

(2) Rend. Acc. Lincei, XIII, 110, 1904. Gazz. chim. ital., 1904, pag. 1, II.

varie concentrazioni  $c$  di gas sciolto nel liquido; si possono inoltre ottenere degli abbassamenti  $\Delta$  *massimi* che corrispondono alla massima concentrazione  $c$  di gas sciolto nel solvente alla temperatura di congelamento di quest'ultimo. Ottenuto quindi il  $\Delta$  *massimo*, si può, in seguito, mediante la nota equazione:

$$c = \frac{m\Delta}{k}$$

calcolare la solubilità di un gas in un liquido a temperatura prossima a quella di congelamento del liquido stesso.

Venne così dimostrato che era possibile per via crioscopica determinare in modo abbastanza semplice l'assorbimento di gas in liquidi congelabili. Infatti la concentrazione  $c$  calcolata colla formola dianzi scritta, riesce ad un accordo soddisfacente colla concentrazione trovata con i comuni metodi, pur mancando i dati per fare tutte le correzioni che sarebbero necessarie ad un confronto rigoroso.

Ho creduto utile di estendere queste ricerche ad altri gas e ad altri solventi organici ed ho pertanto presi in esame *l'ossido di carbonio, l'azoto, l'idrogeno, l'ossigeno, il metano* e di nuovo *il protossido di azoto*. La solubilità di questi gas nei solventi *acqua* ed *alcool* è conosciuta per molte esperienze accurate e fu studiata anche da Just <sup>(1)</sup> per altri liquidi organici di cui alcuni vennero ora impiegati anche da me.

#### ESPERIENZE CON OSSIDO DI CARBONIO.

Il metodo operatorio di queste esperienze crioscopiche è il medesimo che viene descritto nelle citate ricerche di Garelli e Falciola. Il gas depurato ed essiccato si fa passare attraverso il solvente contenuto nella provetta crioscopica (del quale è stato preso prima il punto di congelamento) fino a tanto che il termometro segna delle temperature di congelamento concordanti. I risultati delle esperienze riassunte nella tabella I riuscirono in gran parte inattesi; difatti, solo nel caso dei solventi *acqua* ed *acido formico* si sono verificati degli abbassamenti del punto di congelamento; per tutti gli altri solventi questo venne invece innalzato.

(<sup>1</sup>) Zeit. f. phys. Chem., 1901, XXXVII, 361.

TABELLA I.

| SOLVENTE                    | Costante $k$ | Temperatura di congelamento | Abbassamento $\Delta_a$ | Innalzamento $\Delta_i$ |
|-----------------------------|--------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Acqua . . . . .             | 18,6         | 0°                          | 0,015                   |                         |
| Acido formico . . . . .     | 28           | + 7,5                       | 0,060                   |                         |
| Acido acetico . . . . .     | 39           | + 16,7                      | —                       | 0,020                   |
| Benzolo . . . . .           | 51           | + 5,5                       | —                       | 0,090                   |
| Nitrobenzolo . . . . .      | 73           | + 5,28                      | —                       | 0,425                   |
| Acido fenico . . . . .      | 76           | + 38                        | —                       | 0,100                   |
| Acetofenone . . . . .       | 56           | + 19,5                      | —                       | 0,855                   |
| p-xilene . . . . .          | 43           | + 14,0                      | —                       | 0,040                   |
| Bromuro d'etilene . . . . . | 118          | + 7,9                       | —                       | 0,150                   |
| Bromoformio . . . . .       | 144          | + 7,8                       | —                       | 1,540                   |
| p-biclorobenzolo . . . . .  | 74           | + 52,7                      | —                       | 0,070                   |

Il gas ossido di carbonio fu preparato decomponendo a debole calore l'acido ossalico in presenza di acido solforico e fu purificato mediante passaggi attraverso a soluzioni concentrate di potassa caustica; fu essiccato facendolo passare attraverso a cloruro di calcio e ad acido solforico concentrato.

Nel caso del bromoformio l'innalzamento sale a 1°,540 e può anche divenire maggiore se si fa prolungatamente gorgogliare il gas nel solvente. Nella tabella I e nelle susseguenti sono indicati con  $\Delta_a$  gli abbassamenti del punto di congelamento e con  $\Delta_i$  gli innalzamenti.

ESPERIENZE CON AZOTO, IDROGENO, OSSIGENO.

Esperienze analoghe a quelle sopra riportate per il gas CO, eseguii anche per i gas  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ; i risultati sono riassunti nella tabella II. I numeri segnati coll'asterisco nelle tabelle II, III e IV indicano degli innalzamenti che non sono i massimi e che probabilmente possono divenire maggiori con ripetuti e prolungati passaggi di gas attraverso il solvente.

TABELLA II.

| SOLVENTE                | GAS                    |                        |                        |
|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                         | Azoto                  | Idrogeno               | Ossigeno               |
| Acqua . . . . .         | $\Delta_a$ insensibile | $\Delta_a$ insensibile | $\Delta_a$ insensibile |
| Acido formico . . . . . | $\Delta_a$ 0°,495      | $\Delta_a$ 0°,090      | $\Delta_a$ 0°,180      |
| Acido acetico . . . . . | $\Delta_a$ 0,125       | $\Delta_a$ 0,080       | $\Delta_a$ 0,200       |
| Benzolo . . . . .       | $\Delta_i$ 0,095*      | $\Delta_i$ 0,220*      | $\Delta_i$ 0,120*      |
| Nitrobenzolo . . . . .  | —                      | $\Delta_i$ 0,300       | $\Delta_i$ 0,320*      |
| Fenolo . . . . .        | —                      | $\Delta_i$ 0,230*      | —                      |
| Bromoformio . . . . .   | $\Delta_i$ 1,110*      | $\Delta_i$ 1,105*      | $\Delta_i$ 0,570*      |

Questi gas furono preparati coi metodi consueti di laboratorio e convenientemente purificati ed essiccati.

ESPERIENZE CON METANO E PROTOSSIDO D'AZOTO.

Infine eseguii altre ed analoghe esperienze con metano e con protossido di azoto; i risultati sono riassunti nella tabella III.

TABELLA III.

| SOLVENTE            | GAS                    |                    |
|---------------------|------------------------|--------------------|
|                     | Metano                 | Protossido d'azoto |
| Acqua . . . . .     | $\Delta_a$ insensibile | $\Delta_a$ 0°,105  |
| Acido formico. . .  | $\Delta_a$ 0°,400      | —                  |
| Acido acetico . . . | $\Delta_a$ 0,080       | $\Delta_a$ 0,790   |
| Benzolo . . . . .   | $\Delta_a$ 0,130       | $\Delta_a$ 0,725   |
| Nitrobenzolo . . .  | $\Delta_i$ 0,265       | $\Delta_a$ 0,470   |
| Fenolo . . . . .    | $\Delta_i$ 0,420       | —                  |
| Acetofenone . . .   | —                      | $\Delta_a$ 0,255   |
| Bromoformio . . .   | $\Delta_i$ 0,365*      | $\Delta_a$ 0,160.  |

Il metano fu preparato decomponendo ad elevata temperatura acetato di sodio in presenza di calce sodata. Fu fatto passare attraverso a soluzione di soda caustica ed essiccato col cloruro di calcio e l'acido solforico.

Il protossido di azoto fu preparato come nelle esperienze citate di Garella e Falciola.

Il protossido di azoto nel bromoformio dà luogo ad un abbassamento di  $\Delta_a = 0°,160$ ; però insistendo nel passaggio del gas attraverso il solvente, si nota in seguito un innalzamento  $\Delta_i = 0°,125$  che non è probabilmente il  $\Delta_i$  massimo.

\* \*

Il fenomeno dell'innalzamento del punto di congelamento si manifesta dunque in modo certo per i gas CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>; non si verifica per i gas CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O; ha luogo in parte anche pel metano come risulterà evidente dalla tabella riassuntiva IV.

TABELLA IV.

*Specchio riassuntivo sul comportamento crioscopico dei vari gas.*

| SOLVENTE                    | H <sub>2</sub>                   | O <sub>2</sub>                   | N <sub>2</sub>                   | CO                          | CH <sub>4</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub>            | N <sub>2</sub> O           | H <sub>2</sub> S           |
|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Acqua . . . . .             | <i>A<sub>a</sub></i> insensibile | <i>A<sub>a</sub></i> insensibile | <i>A<sub>a</sub></i> insensibile | <i>A<sub>a</sub></i> 0,015  | <i>A<sub>a</sub></i> insensibile | <i>A<sub>a</sub></i> 0,080    | <i>A<sub>a</sub></i> 0,165 | <i>A<sub>a</sub></i> 0,105 | <i>A<sub>a</sub></i> 0,395 |
| Acido formico . . . . .     | <i>A<sub>a</sub></i> 0,090       | <i>A<sub>a</sub></i> 0,180       | <i>A<sub>a</sub></i> 0,495       | <i>A<sub>a</sub></i> 0,060  | <i>A<sub>a</sub></i> 0,400       | <i>A<sub>a</sub></i> 0,402    | <i>A<sub>a</sub></i> 0,530 | —                          | quasi nullo                |
| Acido acetico. . . . .      | <i>A<sub>a</sub></i> 0,080       | <i>A<sub>a</sub></i> 0,200       | <i>A<sub>a</sub></i> 0,125       | <i>A<sub>i</sub></i> 0,020  | <i>A<sub>a</sub></i> 0,080       | <i>A<sub>a</sub></i> 1,048    | <i>A<sub>a</sub></i> 0,930 | <i>A<sub>a</sub></i> 0,790 | si decompone               |
| Benzolo. . . . .            | <i>A<sub>i</sub></i> 0,220*      | <i>A<sub>i</sub></i> 0,120*      | <i>A<sub>i</sub></i> 0,095*      | <i>A<sub>i</sub></i> 0,090  | <i>A<sub>a</sub></i> 0,130       | <i>A<sub>a</sub></i> 1,440    | <i>A<sub>a</sub></i> 0,770 | <i>A<sub>a</sub></i> 0,725 | quasi nullo                |
| Nitrobenzolo . . . . .      | <i>A<sub>i</sub></i> 0,300*      | <i>A<sub>i</sub></i> 0,320*      | —                                | <i>A<sub>i</sub></i> 0,425  | <i>A<sub>i</sub></i> 0,265       | —                             | —                          | <i>A<sub>a</sub></i> 0,470 | —                          |
| Acetofenone . . . . .       | —                                | —                                | —                                | <i>A<sub>i</sub></i> 0,855* | —                                | <i>A<sub>a</sub></i> 1,493    | <i>A<sub>a</sub></i> 0,560 | <i>A<sub>a</sub></i> 0,255 | <i>A<sub>a</sub></i> 0,500 |
| Fenolo . . . . .            | <i>A<sub>i</sub></i> 0,230       | —                                | —                                | <i>A<sub>i</sub></i> 0,100  | <i>A<sub>i</sub></i> 0,420       | —                             | —                          | —                          | —                          |
| p-xilene . . . . .          | —                                | —                                | —                                | <i>A<sub>i</sub></i> 0,040  | —                                | —                             | —                          | —                          | —                          |
| Bromuro d'etilene . . . . . | —                                | —                                | —                                | <i>A<sub>i</sub></i> 0,150* | —                                | —                             | —                          | —                          | —                          |
| Bromoformio . . . . .       | <i>A<sub>i</sub></i> 1,105       | <i>A<sub>i</sub></i> 0,570*      | <i>A<sub>i</sub></i> 1,110       | <i>A<sub>i</sub></i> 1,540* | <i>A<sub>i</sub></i> 0,365       | <i>A<sub>a</sub></i> 0,581    | <i>A<sub>a</sub></i> 0,200 | <i>A<sub>a</sub></i> 0,160 | quasi nullo                |



Dalle citate esperienze di Just risulta che il CO, l'N<sub>2</sub> e l'H<sub>2</sub> (i quali dànno innalzamento  $\Delta_i$ ) differendo dal comportamento generale dei gas, sono, rispetto a certi liquidi, più solubili a 25° anzi che a 20°. Mentre la solubilità dell'ossido di carbonio in nitrobenzolo, benzolo, acido acetico e p-xilolo è rispettivamente, a 25°:

0,09366      0,1707      0,1714      0,1781

a 20° è invece:

0,09105      0,1645      0,1689      0,1744

verificandosi le diminuzioni sottoindicate dei coefficienti di solubilità:

0,00261      0,0062      0,0025      0,0037.

Anche per altri liquidi organici si verifica lo stesso e Just ha fatto notare che, nel caso in cui si adoperino come solventi il tetracloruro di carbonio e il cloroformio, *dopo che si è assorbita una maggior quantità di gas, in queste ricerche, a differenza delle altre, non viene raggiunto in seguito a frequenti agitazioni, uno stato di equilibrio ma il volume del gas diminuisce poco a poco sempre più. Fino a quando perduri questo fenomeno non fu ricercato* (1). L'autore ammette poi che lateralmente all'assorbimento del gas nel liquido sia possibile una reazione chimica lenta; rileva pure l'impossibilità di una sottrazione di cloro da parte dell'idrogeno, data la stabilità del solvente nelle condizioni di ricerca.

Nelle presenti esperienze non ho ottenuto sempre un innalzamento del punto di congelazione ad un primo passaggio del gas nel liquido; talora gli innalzamenti furono preceduti da lievi abbassamenti. Non ho potuto per ora stabilire quali siano gli abbassamenti massimi che si verificano prima che si incominci ad avere il  $\Delta_i$  e ricercare se si possa ottenere un  $\Delta_i$  massimo nel caso in cui l'innalzamento del punto di congelazione ha dimostrato tendenza a crescere in seguito a prolungato passaggio di gas.

Il benzolo attraverso cui è passato l'ossido di carbonio e pel quale fu fatta la determinazione di un innalzamento  $\Delta_i$ , riprende il punto di congelazione del solvente puro dopo il riscaldamento e tende anche a riprenderlo, molto lentamente però, lasciandolo a sè, a freddo. Il bromoformio invece attraverso cui sono passati il CO e l'N<sub>2</sub>, lasciato a sè qualche giorno fuori contatto dell'aria e all'oscuro, manifesta di conservare inalterato l'innalzamento  $\Delta_i$  che si era prima verificato in conseguenza del passaggio del gas. Naturalmente si può supporre che nei casi in cui prima di ottenere i  $\Delta_i$  si ottengono dei lievi abbassamenti, avvenga, in un primo tempo, soluzione regolare del gas nel liquido; la quale però potrebbe anche sussistere in parte nel secondo tempo in cui si verifica il  $\Delta_i$ .

(1) Zeit. f. phys. Chem., 1901, 37, 359.

Risulta quindi evidente che la nota equazione  $c = \frac{m \cdot A}{k}$  è applicabile, secondo queste esperienze soltanto nei seguenti casi:

| SOLVENTE      | GAS SCIOLTO              | $c = \frac{m \cdot A}{k}$ |
|---------------|--------------------------|---------------------------|
| Acqua         | Ossido di carbonio. . .  | 0,0222                    |
| Acido formico | Idrogeno . . . . .       | 0,0064                    |
| "             | Ossigeno . . . . .       | 0,2057                    |
| "             | Azoto . . . . .          | 0,495                     |
| "             | Ossido di carbonio . . . | 0,0600                    |
| "             | Metano. . . . .          | 0,2285                    |
| Acido acetico | Idrogeno . . . . .       | 0,0041                    |
| "             | Ossigeno . . . . .       | 0,164                     |
| "             | Azoto . . . . .          | 0,1153                    |
| "             | Metano. . . . .          | 0,0328                    |
| "             | Protossido d'azoto . . . | 0,891                     |
| Benzolo       | Metano. . . . .          | 0,2286                    |
| Nitrobenzolo  | Protossido d'azoto . . . | 0,2926                    |

Naturalmente il metodo crioscopico non è sufficientemente esatto per determinazioni rigorose di solubilità; infatti questa non è calcolata nel caso che sia piccolissima come è per esempio per l'ossigeno, l'idrogeno, l'azoto in acqua.

Quello che adunque rimane fin qui accertato è il fatto che molti gas, gorgogliando, attraverso il solvente, ne innalzano il punto di congelazione. In questi casi non sembra si tratti di azione chimica perchè gl'innalzamenti, in massima, tendono a scomparire col riscaldamento del solvente o col tempo. In base alla teoria generale delle soluzioni, questo fenomeno interessante condurrebbe ad ammettere che parte del gas rimanga aderente al solvente e si separi con essa allo stato solido. Forse si tratta qui di speciale assorbimento che i gas subiscono per parte dei cristalli del solvente. Si rientrerebbe quindi in questo caso nella teoria delle soluzioni solide delle quali gli *assorbimenti* (adsorptionen) sembrano essere un caso particolare.

Continuerò, addentrandomi in maggiori particolari, queste esperienze che sembrano molto interessanti per lo studio degli equilibri chimici eterogenei, estendendolo ad altri gas.

**Chimica.** — *Decomposizione elettrolitica di acidi organici bicarbossilici (acido pimelico)* <sup>(1)</sup>. Nota del dott. B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. KOERNER.

Nel pubblicare i risultati di ricerche eseguite precedentemente sull'azione della corrente elettrica sui sali neutri degli acidi della serie ossalica a catena normale (glutarico, adipico, suberico) <sup>(2)</sup>, ho avuto occasione di mettere in evidenza il fatto che per l'allungarsi della catena carbonica si rendono sempre più complessi i fenomeni secondari dell'ossidazione anodica e si avverano interessanti casi di sintesi, in conseguenza della demolizione dell'anione organico all'atto in cui avviene la sua scarica all'anodo, con formazione di alcoli e di acidi non saturi, dei loro prodotti di eterificazione, di ossiacidi e di lattoni, e di sostanze contenenti il carbonile aldeico e chetonico formatosi in seguito all'azione dell'ossigeno anodico.

Dimostrai allora che mentre per l'acido succinico si ha, secondo le classiche ricerche di Kekulé, formazione di idrocarburo non saturo (etilene) in quantità notevole — il che si interpreta ammettendo la decomposizione della anione  $\cdot\text{OOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}\cdot$ , con la perdita contemporanea dei due  $\text{COO}\cdot$  e formazione di un doppio legame —, un fenomeno analogo, o per meglio dire la formazione di idrocarburi non saturi, si ha molto più difficilmente dagli omologhi superiori, e tanto più difficilmente quanto più si allunga la catena degli atomi di carbonio. Cosicché, mentre in condizioni analoghe l'acido glutarico  $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  dà poco propilene, l'adipico  $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  dà piccolissime quantità dei due idrocarburi butileni a catena normale e l'acido suberico  $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  non dà idrocarburi in quantità apprezzabile.

Potei accertare inoltre che, anche variando le condizioni della elettrolisi, non si ha mai formazione di idrocarburi delle serie alicicliche, vale a dire dei corrispondenti tri-, tetra-, esametilene, la cui formazione si renderebbe verosimile quando i due  $\text{COO}$  dell'anione uscissero contemporaneamente.

Restava ancora da studiare il caso dell'acido *pimelico*  $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ , per il quale la chiusura dell'anello aliciclico (penta-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica della R. scuola super. di agricoltura di Milano.

<sup>(2)</sup> Rend. Accad. Lincei, vol. XIII, 2° sem. 1904, f. 2.

metilene) dovrebbe presentare il massimo di probabilità. Risulta invece dalle presenti esperienze che neanche in questo caso si ha la formazione dell'anello carbonico, e si separano invece, vicino a piccolissime quantità di idrocarburi non saturi più complessi, l'*etilene* ed il *propilene* ordinario in quantità pressochè eguali.

La decomposizione dell'acido pimelico si fece in cellula speciale, in cui spazio anodico e spazio catodico erano divisi da una membrana di pergamena vegetale: la concentrazione primitiva del sale era di circa 30 %. Il massimo di produzione di idrocarburi non saturi si potè avere con una corrente di densità 0,6-0,7 (agli elettrodi 15 V, temperatura media 35°). In questa reazione dimostra però molta attività l'ossigeno anodico, il quale resta completamente fissato. Si forma anche una certa quantità di CO.

L'assenza assoluta di pentametilene e di idrocarburi isomeri della serie delle olefine, tra i prodotti gassosi della reazione fu accertata con ogni cura, facendo passare il gas in recipienti circondati da miscele frigorifere (ghiaccio e sale, anidride carbonica ed acetone), e, per i liquidi, sottoponendoli a distillazione frazionata (l'olio, che galleggia sulla soluzione a decomposizione inoltrata, lascia distillare le prime gocce sopra 150°, mentre gli idrocarburi in questione dovrebbero bollire a temperature inferiori a 60°).

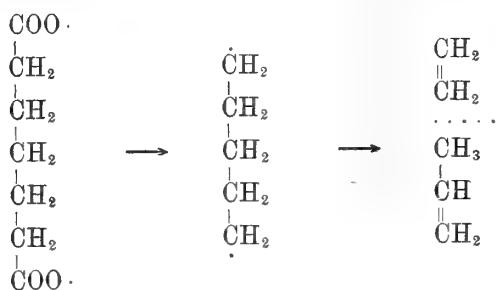
L'*etilene* ed il *propilene* furono tratti facendoli assorbire dal bromo. Se ne ottennero i bromuri corrispondenti, i quali furono separati abbastanza facilmente ed identificati per il punto di ebollizione, per il peso specifico e per il loro contenuto in bromo.

Quanto alla composizione della soluzione dopo l'elettrolisi e dell'olio formatosi, si dimostra analogia completa con quelli ottenuti dalla elettrolisi del suberato; anche qui si tratta essenzialmente di sostanze appartenenti a serie non sature, che hanno una analoga origine<sup>1)</sup>. Il liquido riduce già a freddo ed istantaneamente le soluzioni permanganiche, e riduce pure a freddo, ma più lentamente, la soluzione ammoniacale di argento ed il liquido di Fehling; alcoli ed acidi si lasciano facilmente separare con operazioni successive (saponificazione, distillazione in vapor d'acqua, estrazione con etere), una parte si resinifica in soluzione alcalina a caldo, una piccola quantità di sostanza neutra passa in combinazione col bisolfito alcalino.

Se ora tentiamo di dare una spiegazione del modo come si formino *etilene* e *propilene*, ci si presenta come prima e più semplice ipotesi la demolizione in due parti del residuo pentametileno proveniente dalla decomposizione dell'anione all'anodo, nel momento in cui quel resto di molecola cerca di assumere un assetto stabile, che risponda alle esigenze della valenza; in questo caso bisogna ammettere la dissociazione ternaria della molecola e la

<sup>1)</sup> Vedi loc. cit

fuoruscita contemporanea dei due COO :



Riesce però difficile in questo caso capire perchè le due valenze libere estreme del gruppo pentametilico non si uniscano tra loro a formare il pentamilene. Si potrebbe allora pensare che la dissociazione avvenga in due fasi, che si seguirebbero rapidamente, lasciando tuttavia il tempo al prodotto della prima fase di avviarsi verso la stabilità. Ciò sarebbe, del resto, in armonia col comportamento degli acidi bibasici i quali, a una certa concentrazione, somigliano agli elettroliti binari, tanto che vale per essi la formola :

$$\frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = K \text{ (costante di dissociazione)}$$

ricavata dalla applicazione della legge delle masse alle sostanze, che in soluzione forniscono due sole specie di ioni. Ne risulta dunque, che se la presenza del secondo carbossile rafforza l'acidità e rende quindi più profonda la dissociazione del primo, la carica negativa che l'anione formatosi così riceve, si oppone alla dissociazione del secondo. Si sa inoltre che sul fenomeno della dissociazione ternaria ha grande influenza la posizione reciproca dei due carbossili, e precisamente la vicinanza dei carbossili tra loro difficoltà la dissociazione ternaria. Ed è appunto negli acidi a 5-6 e più acidi di carbonio che i carbossili possono raggiungere la massima vicinanza, come dimostra la loro tendenza alla formazione di anidride. Si sarebbe così tratti ad ammettere che in questi casi la formazione degli idrocarburi segua un processo molto più complicato ed essi traggano origine da sostanze secondarie formatesi nella dissociazione parziale.

**Agronomia e Chimica agraria** — *Intorno ai vecchi ed ai nuovi concimi azotati: calciocianamide, nitrato di calcio, solfato ammonico e nitrato di sodio.* Nota del dott. VITTORIO NAZARI, presentata dal Socio B. PIROTTA.

Intorno all'uso della calciocianamide e del nitrato di calcio sono state fatte e si continuano numerosissime esperienze. Da tempo si conosceva l'influenza dell'azoto nitrico quando è unito al calcio, e le nuove ricerche, posteriori al trovato dei norvergesi Birkeland ed Heyde, non hanno avuto e non potranno avere altro compito essenziale, che quello di determinare, per mezzo di esperienze (particolarmente di campo), quale valore devesi attribuire all'unità di azoto contenuto nel nitrato di calcio, in confronto a quello del nitrato di sodio. La calciocianamide, invece, ha costituito e costituisce tuttora oggetto di interessanti e numerose prove. Infatti, sin dai primi studi eseguiti sulla azione dell'azoto contenuto nella cianamide, si è assodato che esso non è direttamente assimilabile dai vegetali; che, anzi, malgrado alcune prove in contrario, è indubbia un'azione venefica della cianamide stessa, esercitantesi sui tessuti delle piante. Ond'è che rendesi necessario che la cianamide si trasformi nel suolo e, sino a tal punto, da poter costituire una sorgente di azoto utilizzabile dalle coltivazioni.

Ora, quantunque parecchi sperimentatori si siano occupati, durante questi ultimi anni, a ricercare quali trasformazioni la calciocianamide è capace di subire nel suolo, si sa assai poco di preciso al riguardo.

Le difficoltà originano, specialmente, dal fatto che si tratta di sostanze di aggruppamento molecolare tale da risentire fortemente, non solo l'influenza degli agenti chimici che nel terreno spiegano la loro azione, ma anche, e più, quella degli agenti biologici. E siccome, quando entrano in azione le fermentazioni, quando cioè si ha a che fare con organismi viventi, debbonsi tenere presenti tutte quelle condizioni di ambiente le quali possono far variare l'attività delle cellule vitali, le questioni che si riferiscono alla trasformazione della calciocianamide diventano complesse e, pertanto, meritevoli di ulteriori ricerche. Si aggiunga che, sin da quando la Società che si occupa della fabbricazione della cianamide mise in vendita il suo prodotto, oltrechè gli scienziati, si occuparono di sperimentarlo anche molti agricoltori più o meno istruiti. Ne derivarono giudizi contraddittorî sulla efficacia del nuovo concime, giacchè, come abbiamo detto, la cianamide è sostanza la quale, essendo subordinata all'attività dei fermenti che vivono nel suolo, presenta, nei suoi effetti sulle piante, variazioni notevolissime da caso a caso. Ne consegue che tutte quelle esperienze, nelle quali non si tenga conto delle singole condizioni in cui esse sono state condotte, anzi che a favorire l'uso del nuovo concime, aumen-

tando le discordanze di opinioni, già assai numerose, non riescono che ad ingarbugliare sempre più la questione e ad intralciare, poco o molto, il lavoro di coloro i quali, mentre possiedono l'attitudine a sperimentare e non mirano se non alla ricerca del vero, tendono a stabilire tutte le condizioni dalle quali si può, in pratica, trarre il massimo beneficio possibile dall'uso della cianamide di calcio.

Molte sono le cause, che possono far variare il coefficiente di utilizzazione dell'azoto della calciocianamide, ma le principali sono le seguenti:

- a) natura del terreno;
- b) clima, specialmente in riguardo alle condizioni pluviometriche;
- c) tempo e modo di somministrazione del concime.

La natura del suolo spiega una influenza assai notevole: ciò è stato facile stabilire dal momento che, se da una parte le ricerche di Löhnis, di Ashby e di Kappen, assodarono che la cianamide di calcio vien trasformata principalmente dai microrganismi del suolo, dall'altra era noto quanta influenza avessero su tutte le fermentazioni, la maggiore o minore compattezza del terreno, la ricchezza in materia organica, tutte le proprietà fisiche e chimiche e, in special modo, il potere assorbente.

Il grado di umidità del terreno ha ancora grande importanza, poichè in esso hanno vita i microrganismi di fermentazione. La temperatura, oltre certi limiti, può riuscir dannosa, giacchè è noto come, tra le condizioni che inducono la polimerizzazione della cianamide in dicianodiamide, vi è quella di un riscaldamento a circa 40°.

Queste le principali questioni concernenti l'uso del nuovo concime. Ma hanno ancora importanza per la sua efficacia: la reazione dei concimi con i quali si associa; la possibilità di usare, nelle concimazioni, delle mescolanze di cianamide e di perfosfato, di cianamide e scorie, e così via; la convenienza di accompagnare il nuovo concime con una somministrazione di una certa quantità di letame, atto a favorire l'iniziarsi e lo svolgersi delle non poche trasformazioni che la cianamide deve compiere prima di venire utilizzata dalle piante.

Non staremo a ripetere, infine, ciò che riguardo al tempo e al modo di somministrare la cianamide si è detto e si è stabilito. Quello che occorre tener presente in proposito, è che molte controversie esistono ancora, e che perciò si rendono necessarie nuove esperienze.

*A) Influenza del contenuto del terreno in materia organica, sull'azione concimante della calciocianamide.*

Già alcuni sperimentatori, in diverse prove colturali, hanno potuto accertare che la calciocianamide riesce di maggiore utilità quando, contemporaneamente ad essa, venga somministrata al suolo una certa quantità di stallatico. Tale benefica influenza deve spiegarsi col fatto che i microrganismi

preposti alla trasformazione della cianamide, trovando nel terreno abbondante ed ottimo substrato nella materia organica del letame, spiegano una maggiore attività e conducono, in ultima analisi, ad una più rapida e più completa ammonificazione e nitrificazione dell'azoto della calciocianamide.

Ora, con le esperienze che noi abbiamo creduto opportuno istituire in proposito, ci siamo proposti di ottenere, anzitutto, una conferma dei fatti osservati da Haselhoff e da Hardt, ed anche di determinare sino a qual punto la quantità di materia organica somministrata, può esercitare detta influenza benefica.

Si sono scelte dieci aiuole di terreno sabbio-calcareo, della estensione di 100 mq. ognuna; di esse, due non hanno ricevuto stallatico, le altre otto ne hanno ricevuto le quantità indicate nella tabella che facciamo seguire.

La calciocianamide è stata somministrata a tutte le aiuole nella proporzione di ql. 2 per ettaro, spargendola sullo stallatico e sotterrandola insieme a questo, con unico lavoro di vangatura, a 25 centimetri circa di profondità.

La semina del frumento, a righe, distanti fra loro 20 centimetri circa, venne eseguita dopo 13 giorni dal detto lavoro di vangatura.

Per brevità non accenniamo ai lavori di coltivazione successivi, quali le scerbature, la mietitura, la trebbiatura, ecc. Si fa notare, peraltro, che detti lavori furono eseguiti in modo identico per tutte le aiuole.

| QUANTITÀ<br>di letame per Ha | PRODOTTO PER AIUOLA DI MQ. 100 |             |                                          |                       |             |                                          |
|------------------------------|--------------------------------|-------------|------------------------------------------|-----------------------|-------------|------------------------------------------|
|                              | Con calciocianamide            |             |                                          | Senza calciocianamide |             |                                          |
|                              | Totale<br>Kg.                  | Semi<br>Kg. | Paglia e pule<br>(per differenza)<br>Kg. | Totale<br>Kg.         | Semi<br>Kg. | Paglia e pule<br>(per differenza)<br>Kg. |
| 0                            | 40,2                           | 13,5        | 26,7                                     | 30,0                  | 9,3         | 20,7                                     |
| 100                          | 49,5                           | 17,9        | 31,6                                     | 38,1                  | 12,5        | 25,6                                     |
| 300                          | 72,5                           | 22,7        | 49,8                                     | 56,9                  | 16,8        | 40,1                                     |
| 600                          | 87,3                           | 25,0        | 62,3                                     | 68,7                  | 20,2        | 48,5                                     |
| 1000                         | 90,5                           | 27,2        | 53,3                                     | 71,4                  | 17,4        | 54,0                                     |

Tali risultati inducono a far pensare come veramente proficua possa riuscire la presenza di materia organica, nelle concimazioni con la calciocianamide. Essi confermano le osservazioni dei suaccennati sperimentatori e mostrano, per di più, come influisca la quantità del letame.

Invero, mentre i prodotti sono stati tanto più alti quanto maggiore è stata la quantità dello stallatico, gli aumenti si sono verificati in molto maggiore misura nelle aiuole concimate con calciocianamide anzichè, nelle



altre non concimate; il che val quanto dire che, quanto maggiore è stata la quantità di materia organica che la cianamide ha trovato nel terreno, e tanto più grande è stata la utilizzazione dell'azoto in essa contenuto.

Nelle esperienze degli anni venturi, cercheremo di paragonare gli effetti del sovescio a quelli dello stallatico. Abbiamo ragione di supporre che col primo, anzi che col secondo, si debbano avere migliori risultati stante che il letame deve essere, in genere, meno atto del sovescio, a favorire lo sviluppo dei piccoli organismi, ai quali devesi la trasformazione e la mineralizzazione dell'azoto della calciocianamide.

B) *Sulla profondità alla quale conviene sotterrare la calciocianamide.*

A queste esperienze abbiamo destinato sei aiuole di mq. 100 ognuna, tre delle quali poste in un appezzamento a terreno sabbio-calcare e tre in terreno argillo-calcare.

La quantità di concime somministrato è stata, anche in questo caso, in ragione di due quintali per ettaro.

Il sotterramento della calciocianamide fu dovunque eseguito 10 giorni prima della semina, alla profondità di centimetri 5 in un caso, di centimetri 20 in un altro, di centimetri 35 nel terzo.

Le variazioni eventuali dei risultati che saremmo stati per ottenere in tali condizioni, però, non si sarebbero potute attribuire solamente alla influenza della profondità alla quale era stato sotterrato il concime mentre si sarebbe potuto obiettare che in quei casi in cui il sotterramento si era eseguito superficialmente, il terreno era stato più scarsamente lavorato e quindi reso meno atto a fornire un buon prodotto. Per eliminare quindi tale causa di irregolarità delle esperienze, siamo ricorsi al seguente espediente. Prima di spargere il concime e di eseguire i detti lavori di sotterramento, abbiamo fatto subire alle aiuole tre vangature successive, accuratamente eseguite, per mezzo delle quali si venne ad operare un perfetto rivolgimento e rimescolamento della terra per uno spessore di circa 30 centimetri, tale da far ritenere pressochè uniforme in tutti i suoi punti il terreno di detto strato.

In queste condizioni potemmo esser sicuri che un lavoro immediatamente successivo, diversamente profondo da aiuola ad aiuola, non avrebbe condotto ad alcuna variazione di risultati, se non a quella che, eventualmente, sarebbe dipesa dalla profondità, diversa da caso a caso, alla quale il concime si era sotterrato.

La pianta scelta per queste prove è stato il frumento marzuolo.

Tralasciamo, anche a proposito di queste esperienze, di accennare ai lavori colturali e a quelli di raccolta, i quali tutti furono identici per le sei aiuole. Indichiamo, senz'altro, i prodotti ottenuti:

| N. delle<br>aiuole | Profondità<br>alla quale<br>venne interrata<br>la calciocianamide | SU TERRENO SABBIO-CALCARE |      |                                | SU TERRENO ARGILLO-CALCARE |      |                                |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------|------|--------------------------------|----------------------------|------|--------------------------------|
|                    |                                                                   | Prodotto                  |      |                                | Prodotto                   |      |                                |
|                    |                                                                   | Totale                    | Semi | Paglia e pule<br>(per differ.) | Totale                     | Semi | Paglia e pule<br>(per differ.) |
| 1-4                | cm. 5 . . .                                                       | 39,5                      | 14,8 | 24,7                           | 46,0                       | 18,0 | 28,0                           |
| 2-5                | ” 10 . . .                                                        | 48,3                      | 18,1 | 30,2                           | 59,0                       | 20,9 | 38,1                           |
| 3-6                | ” 35 . . .                                                        | 42,4                      | 16,8 | 25,6                           | 52,4                       | 19,0 | 33,4                           |

Differenze relativamente piccole si notano fra i risultati ottenuti nel terreno sabbioso e quelli forniti dall'argilloso. Questo fatto non coincide con quanto *a priori* si sarebbe potuto credere, anche perchè un ben diverso comportamento ha la calciocianamide nei singoli tipi di terreno, specialmente quando si tratta, come nel caso nostro, di paragonare un terreno sabbioso ad uno argilloso. Nessuna deduzione, però, da ciò si può trarre, che intacchi lo spirito informatore delle presenti esperienze, poichè differenze sensibilissime si sono avute nei prodotti delle parcelle, a seconda della profondità alla quale il concime era stato sotterrato.

I migliori risultati sono stati dati dal sotterramento a 20 centimetri; i peggiori dal sotterramento più superficiale.

Ora, quanto fino ad oggi è noto circa le trasformazioni che subisce la calciocianamide nel terreno, ci fornisce le ragioni atte a spiegare i fatti da noi accertati.

L'azoto della cianamide di calcio, trascorso un periodo di tempo più o meno breve, dopo il suo spargimento, trasformasi in ammoniaca, ed è sotto questa forma che vien trattenuto dal terreno. Posto ciò, se, come è il caso delle nostre aiuole 1 e 4 il concime trovasi incorporato ad un piccolo strato di terreno superficiale, ci sembra non si possa dubitare che delle perdite di ammoniaca (sotto tale forma, oppure sotto quella di carbonato ammonico), possano verificarsi. Che se, per contrario, la produzione di tale ammoniaca fosse avvenuta in seno ad un sufficiente volume di terreno, l'alcali man mano liberantesi, non sarebbe potuto pervenire alla superficie del suolo e disperdersi, senza attraversare un maggiore strato di terra, la quale, pel suo potere assorbente, l'avrebbe trattenuto.

Ma oltre a ciò, qualche altra causa ha dovuto determinare le accennate differenze nei nostri risultati. Com'è noto, la calciocianamide, per azione dell'acqua, si sdoppia in cianamide e idrato di calcio: la cianamide poi, se si trova in soluzione sufficientemente diluita, subisce quelle trasformazioni operate da microrganismi, le quali fanno passare il suo azoto allo stato

ammoniacale; mentre, se la soluzione che la contiene è relativamente concentrata, può aver luogo la formazione di dicianodiamide, sostanza la quale è eminentemente velenosa per le piante secondo alcuni, e che, ad ogni modo, a queste ultime non è utile. Ora, nelle aiuole 1 e 4, dove, cioè, il sotterramento troppo superficiale del concime ha posto questo in uno strato di terreno poco umido, abbiamo ragione di dubitare che il fatto accennato della formazione di dicianodiamide si sia potuto verificare; tanto più che, dopo eseguito il sotterramento, per ben otto giorni non è caduta alcuna pioggia, e perciò il terreno, già poco umido, si è reso ancora più asciutto. Che l'interramento, infine, alla massima profondità (35 centimetri), sia riuscito meno efficace di quello medio (20 centimetri), ci sembra si possa spiegare: in primo luogo, col fatto che il concime interrato troppo profondamente ha potuto subire delle perdite in cianamide (la quale è molto solubile in acqua), perdite più notevoli di quelle che, eventualmente, si sono verificate nelle aiuole 2 e 5; e, in secondo luogo, con le maggiori perdite che poteronsi verificare anche per l'azoto nitrico, a suo tempo prodottosi a spese dell'azoto della cianamide.

Infine è da tener presente che, trattandosi di un concime il quale, per rendersi utile alle piante, deve necessariamente subire trasformazioni operate da agenti organizzati viventi, un interramento troppo profondo è da ritenersi, in genere, dannoso, se non al coefficiente di utilizzazione del concime stesso, almeno alla prontezza della sua efficacia.

*C) Influenza di alcuni concimi fosfatici, potassici e calcari, sull'azione concimante della calciocianamide.*

Il quesito che ci siamo proposti di risolvere con queste altre esperienze, è stato quello di determinare, per alcune coltivazioni, per questo primo anno pel frumento, se e come varia la utilità di una concimazione azotata fatta con calciocianamide, a seconda che con essa si associa una concimazione fosfatica di scorie, di perfosfati minerali o di perfosfati d'ossa; con una concimazione potassica di solfato potassico o di leucite; ovvero con una somministrazione di calce o di gesso.

Riteniamo superfluo far rilevare di quanta importanza sia tale argomento, poichè è noto quale differenza di comportamento abbia l'uno di tali concimi di fronte ad un altro della stessa categoria, sia per la diversa composizione chimica, sia per la differente suscettibilità a subire trasformazioni chimiche e chimico-biologiche. Gli studi del Janusensky sulla influenza della reazione del suolo e dei concimi ai quali si associa la calciocianamide, riguardano per l'appunto gran parte dell'argomento che con queste esperienze colturali abbiamo impreso a trattare; e i risultati ottenuti da questo studioso giapponese, sono tali da incoraggiare la istituzione di estesi saggi di coltivazione, aventi di mira la ricerca di quest'altra causa di variazione dei prodotti, la reazione, cioè, del suolo e dei concimi in genere.

Per queste prove, che ci proponiamo di ripetere per vari anni consecutivi, abbiamo scelto un appezzamento posto su di una parte del campo a suolo argilloso.

Nella tabella che facciamo seguire, vennero raccolti quei dati che sono necessari od utili, alla interpretazione dei risultati conseguiti.

Le cure di coltivazione furono identiche a quelle prodigate per le precedenti esperienze.

| Numero delle aiuole | CONCIMI: LORO QUALITÀ' E QUANTITÀ' PER ETTARO |                           |                             |                  |                      |         |                      |       |       | PRODOTTI DI OGNI AIUOLA |      |                                           |
|---------------------|-----------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|------------------|----------------------|---------|----------------------|-------|-------|-------------------------|------|-------------------------------------------|
|                     | Calcio-<br>ciana-<br>mide alla<br>semina      | Perfo-<br>sfato<br>d'ossa | Perfo-<br>sfato<br>minerale | Scorie<br>Thomas | Solfato<br>potassico | Leucite | Cloruro<br>potassico | Gesso | Calce | Totale                  | Semi | Paglia<br>e pule<br>(per dif-<br>ferenza) |
| 1                   | 200                                           | —                         | —                           | —                | —                    | —       | —                    | —     | —     | 68,4                    | 15,7 | 52,7                                      |
| 2                   | 200                                           | 300                       | —                           | —                | —                    | —       | —                    | —     | —     | 87,2                    | 18,9 | 68,3                                      |
| 3                   | 200                                           | —                         | 300                         | —                | —                    | —       | —                    | —     | —     | 82,0                    | 18,8 | 63,2                                      |
| 4                   | 200                                           | —                         | —                           | 300              | —                    | —       | —                    | —     | —     | 78,7                    | 16,2 | 62,5                                      |
| 5                   | 200                                           | —                         | —                           | —                | 100                  | —       | —                    | —     | —     | 92,0                    | 19,4 | 72,6                                      |
| 6                   | 200                                           | —                         | —                           | —                | —                    | 400     | —                    | —     | —     | 98,3                    | 21,1 | 77,2                                      |
| 7                   | 200                                           | —                         | —                           | —                | —                    | —       | 80                   | —     | —     | 73,5                    | 17,0 | 56,5                                      |
| 8                   | 200                                           | —                         | —                           | —                | —                    | —       | —                    | 400   | —     | 73,5                    | 16,0 | 57,5                                      |
| 9                   | 200                                           | —                         | —                           | —                | —                    | —       | —                    | —     | 300   | 76,9                    | 17,5 | 59,4                                      |
| 10                  | 200                                           | 300                       | —                           | —                | 100                  | —       | —                    | —     | —     | 89,4                    | 24,3 | 65,1                                      |
| 11                  | 200                                           | —                         | 300                         | —                | 100                  | —       | —                    | —     | —     | 88,3                    | 22,1 | 66,2                                      |
| 12                  | 200                                           | —                         | —                           | 300              | 100                  | —       | —                    | —     | —     | 79,7                    | 23,8 | 55,9                                      |
| 13                  | 200                                           | 300                       | —                           | —                | —                    | 400     | —                    | —     | —     | 80,8                    | 20,0 | 60,8                                      |
| 14                  | 200                                           | —                         | 300                         | —                | —                    | 400     | —                    | —     | —     | 84,2                    | 18,8 | 65,4                                      |
| 15                  | 200                                           | —                         | —                           | 300              | —                    | 400     | —                    | —     | —     | 83,5                    | 19,7 | 63,8                                      |
| 16                  | 200                                           | —                         | 300                         | —                | —                    | —       | —                    | 400   | —     | 78,0                    | 15,7 | 63,1                                      |
| 17                  | 200                                           | —                         | 300                         | —                | —                    | —       | —                    | —     | 300   | 90,1                    | 16,2 | 73,9                                      |

Premesso che, secondo quanto abbiamo più innanzi accennato, stante la ristrettezza dello spazio disponibile, queste esperienze debbono ritenersi, per varie ragioni, non del tutto complete, e rammentato ancora una volta che i saggi colturali in piena terra, vogliono essere ripetuti parecchi anni, prima che ai risultati da essi forniti si possa dare un valore assoluto, possiamo, tuttavia, dalle prime esperienze di questo anno, trarre alcune deduzioni generali.

Delle tre concimazioni fosfatiche, ha dato migliori risultati quella con perfosfato d'ossa; dei tre concimi potassici, si sono dimostrati pressochè egualmente utili la leucite e il solfato potassico e, di quelli calcici, il gesso è stato meno efficace della calce.

Ora a noi sembra che tali risultati, nel loro complesso, stiano a dimostrare che la calciocianamide si è resa maggiormente utile in quei casi in cui, le condizioni dell'ambiente suolo, si sono trovate le più favorevoli alla prosperità dei microrganismi.

Senza entrare, per ora, nei particolari, accenniamo solo al fatto che il perfosfato d'ossa deve riuscire, come concime da associarsi alla calciocianamide, più efficace di quello minerale, oltre che per altre ragioni, anche perchè contiene una certa quantità di sostanza facilmente fermentescibile, che può servire assai bene alla vitalità dei microrganismi.

Finalmente il gesso dovrebbe tornare più utile della calce, oltre che per la sua influenza sui materiali del terreno contenenti potassa insolubile, anche per l'azione stimolante che esso esercita su molte specie vegetali inferiori.

#### D) *Paragone fra vecchi e nuovi concimi azotati.*

Così come in alcune parti d'Italia e fuori molti si occupano di stabilire, mediante multiformi esperienze, il valore da attribuirsi all'uno o all'altro dei nuovi concimi azotati, paragonati ai vecchi, anche noi, per quel che ci è stato possibile, abbiamo iniziate alcune prove in proposito. Nelle quali prove le quantità dei concimi somministrati sono state tali, che ognuno di questi ha apportato al suolo una quantità di azoto costante: 30 chilogrammi, cioè, in ragione di un ettaro.

A tutte le aiuole inoltre si è dato del perfosfato minerale (16/18), nella quantità di 300 chilogrammi per ettaro; mentre non si è ritenuta utile, considerata la natura del terreno scelto, alcuna somministrazione di concimi potassici o calcari.

Le esperienze sono state eseguite su terreno argillo-calcareo. Il contenuto in azoto dei concimi usati è indicato dalle seguenti cifre:

|                   |          |           |       |
|-------------------|----------|-----------|-------|
| Nitrato sodico    | N. per % | . . . . . | 14,80 |
| Solfato ammonico  | " " "    | . . . . . | 19,70 |
| Nitrato di calcio | " " "    | . . . . . | 12,47 |
| Calciocianamide   | " " "    | . . . . . | 15,10 |

Le esperienze vennero eseguite sul frumento.

I due nitrati furono sparsi in tre volte nel corso della primavera; il solfato ammonico fu dato: in un caso, tutto alla semina; in un altro, tutto in copertura; in un terzo, metà alla semina e metà in copertura. Per la calciocianamide si seguirono gli stessi periodi di somministrazione che per il solfato ammonico: soltanto si ebbe cura di somministrare la cianamide alla semina 15 giorni prima che quest'ultima venisse fatta, mentre il solfato si è sparso soltanto un giorno avanti.

| Numero<br>delle<br>aiuole | CONCIMAZIONE AZOTATA                                                | PRODOTTO DI OGNI AIUOLA DI MQ. 100 |          |                                |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------|--------------------------------|
|                           |                                                                     | Totale                             | Granella | Paglia e pule<br>(per differ.) |
| 1                         | Nitrato sodico . . . . .                                            | 108,0                              | 27,5     | 70,5                           |
| 2                         | ” di calcio . . . . .                                               | 100,0                              | 26,8     | 73,2                           |
| 3                         | Solfato ammonico: tutto alla semina . . . . .                       | 92,2                               | 25,9     | 66,3                           |
| 4                         | Solfato ammonico: 1/2 alla semina e 1/2 in co-<br>pertura . . . . . | 112,0                              | 32,1     | 79,9                           |
| 5                         | Solfato ammonico: tutto in copertura . . . . .                      | 97,6                               | 26,4     | 71,2                           |
| 6                         | Calciocianamide: tutta alla semina . . . . .                        | 90,0                               | 22,3     | 67,7                           |
| 7                         | Calciocianamide: 1/2 alla semina e 1/2 in copertura . . . . .       | 78,9                               | 20,3     | 58,6                           |
| 8                         | Calciocianamide: tutta in copertura . . . . .                       | 67,3                               | 16,0     | 50,5                           |
| 9                         | Senza azoto . . . . .                                               | 59,6                               | 15,9     | 33,7                           |

Dalle cifre della tabella risulta, anzitutto, che differenze non molto grandi si sono avute con l'uso dei due nitrati e del solfato ammonico: quest'ultimo però ha dato una produzione in granella sensibilmente più alta, forse per l'andamento della stagione singolarmente favorevole.

Dei tre tempi di somministrazione scelti, per il solfato ammonico, è riuscito più efficace quello frazionato: mezzo alla semina e mezzo in copertura; per la calciocianamide, la somministrazione alla semina è stata la più vantaggiosa, mentre quella in copertura non ha dato luogo che ad un piccolo aumento di prodotto, in confronto all'aiuola che non ricevette alcun concime azotato.

Il cattivo risultato fornito dalla calciocianamide data in copertura, deve certamente attribuirsi all'andamento della stagione, che non ha favorito la trasformazione di esso concime in un tempo così breve, da potersi rendere utile alla coltivazione del frumento. Infatti, dal giorno in cui venne fatto lo spargimento della cianamide, trascorse un periodo di più di un mese senza che una sola pioggia venisse a disciogliere il concime o a diluirne le soluzioni: e abbiamo detto più innanzi quale inconveniente costituisca un periodo di siccità, per la buona riuscita di una concimazione in copertura con calciocianamide.

La somministrazione alla semina, invece, è riuscita quasi della stessa efficacia di quella del solfato ammoniaco, e di poco inferiore a quella dei nitrati. Il prodotto avuto nel caso dello spargimento frazionato, conferma le deduzioni che dai risultati ottenuti negli altri due casi si sono tratte: si è avuta, cioè, una mediocre utilizzazione dell'azoto del concime (1).

(1) Queste esperienze vennero eseguite nel Campo sperimentale del Presidio di Roma.

Patologia vegetale — *Intorno alla Cuscuta Gronovii*, Wild. Nota del dott. VITTORIO PEGLION, presentata dal Socio G. CUBONI.

Pochi anni or sono una comunicazione dello Schribaux, circa la comparsa e la diffusione di cuscute esotiche nei medicai del mezzogiorno della Francia, suscitò gravi apprensioni nel mondo agrario; trattandosi di specie dotate di seme notevolmente più voluminoso di quel che non sia il seme della *Cuscuta* più diffusa da noi (*Cuscuta epithimum*, *C. Trifolii*), il metodo di difesa, cioè la selezione delle semenzine di medica o di trifoglio praticata coi decuscutatori, veniva a perdere ogni efficacia, onde l'allarme suscitato dall'eminente agronomo francese era pienamente giustificato.

Anche da noi, e specialmente in queste provincie della Bassa Valle del Po, ove le leguminose foraggere formano il caposaldo dell'economia dell'azienda, ed è tradizionale ed altamente remunerativa la produzione di pregiate semenzine di erba medica e di trifoglio pratense, il pericolo segnalato dallo Schribaux ha determinato i più progrediti agricoltori ad usare maggiori cautele ogniqualvolta per contingenze speciali essi fossero costretti a ricorrere al commercio per la provvista delle semenzine. Tanto più che sino dal 1901, l'egregio prof. Todaro riscontrava campioni di seme di medica, inviati in esame alla R. Stazione agraria di Modena, inquinati da semi di *Cuscuta arvensis*.

Rientra questa specie fra le cuscute esotiche, di importazione americana, fornita di semi il cui diametro in media è superiore al millimetro. Non mi consta che le altre cuscute di origine americana, indicate tra le specie acclimatatesi in Italia da varî autori, abbiano sinora dato origine a danni praticamente degni di nota; ma non è da escludersi che spesso si considerino dai pratici come grongo comune anche infezioni dovute a specie differenti di *Cuscuta*. Neppure mi consta che sia stata segnalata sinora la presenza in Italia della *Cuscuta Gronovii*, la specie che, secondo le osservazioni di Schribaux, comparve nel 1892 nelle semenzine del mezzogiorno della Francia e contro la quale furono adottati energici provvedimenti.

In questi ultimi giorni (luglio) in alcune località della provincia di Ferrara mi è stata segnalata la presenza di un grongo diverso dal consueto sviluppatosi in modo impressionante in mezzo ad appezzamenti di trifoglio destinati alla produzione del seme.

Lo studio di questo paranita mi indusse a riferirlo alla *Cuscuta Gronovii* Wild., specialmente tenendo presenti la frase diagnostica datane di recente

dallo Schribaux <sup>(1)</sup> e lo studio delle Scaglie fiorali delle cuscute nord americane di W. D. Matthew <sup>(2)</sup>. Tuttavia, per precisare la diagnosi, mi sono rivolto al chiarissimo prof. Baccarini, che colla consueta cortesia studiò il materiale, e, paragonandolo con esemplari esistenti nel ricco erbario fiorentino, ha espresso il parere che si tratti proprio di *Cuscuta Gronovii* Wild. Analoga conferma ebbi dal prof. Lecomte del Muséum di Parigi.

Nel sopralluogo compiuto in una delle località ove era stata avvertita l'infezione, ho raccolto questa *Cuscuta* parassita sulle seguenti specie coltivate o spontanee. *Trifolium pratense*, *Medicago sativa*, *Medicago lupulina*, *Melilotus officinalis*, *Ononis spinosa*, *Lotus corniculatus*, *Agropyrum glaucum*, *Setaria verticillata*, *Triticum sativum*, *Cynodon dactylon*, *Beta vulgaris*, *Chenopodium urbicum*, *Cannabis sativa*, *Parietaria officinalis*, *Mercurialis annua*, *Carduus nutans*, *Cersium arvense*, *Sonchus oleaceus*, *Matricaria camomilla*, *Lappa communis*, *Picris hieracioides*, *Artemisia vulgaris*, *Cichorium intybus*, *Anthemis vulgaris*, *Centaurea nigra*, *Heliotropium europaeum*, *Anagallis arvensis*, *Convolvulus arvensis*, *Verbena officinalis*, *Stachys annua*, *Plantago lanceolata*, *Solanum tuberosum*, *Passerina annua*, *Ammi majus*, *Daucus carota*, *Polygonum amphibium*, *P. aviculare*, *Linaria elatine*, *Rapistrum rugosum*, *Equisetum arvense*.

Preiscindiamo ora dalle erbacce capaci di albergare il parassita, che possono interessare soltanto nel senso della estrema attitudine polifagica di questo grongo; la stessa presenza di esso su alcune piante di frumento casualmente cresciute in mezzo al trifoglio e sicuramente penetrate dagli austerii, non può avere importanza pratica, perchè il parassita non trova all'evidenza condizioni favorevoli di nutrizione, come indicano il limitato sviluppo vegetativo e le scarsissime fruttificazioni. Gravissima invece dal punto di vista pratico è l'infezione dei medicai e trifogliai, e minacciosa quella presentata dalle bietole, dalla canape, dalla patata e dal pomodoro.

Negli erbai lasciati per la produzione del seme, la *C. Gronovii* stende un'inestricabile rete formata da filamenti gialli, aranciati, che si ricoprono di caratteristiche infiorescenze o cime con fiori brevemente pedunculati o subsessili. Ora, mentre sotto l'azione della *C. epithimum* la medica ed il trifoglio sono rapidamente esauriti, cosicchè i cespi disseccano allorquando il parassita è in piena fioritura, le piante allacciate dalla *Cuscuta Gronovii* si mantengono lungamente vegete, fioriscono normalmente ed apparentemente fruttificano in modo regolare. Ma in realtà legumi o capolini riescono vacui, mentre la fioritura e la fruttificazione del parassita avvengono indisturbate, ed è impressionante il quantitativo di capsule, misuranti da 3 o 4 mm. di diametro, tri-tetraspermi, che maturano lungo gli steli dell'ospite. Ciò non

<sup>(1)</sup> Scriboux, Journ. Agr. prat.

<sup>(2)</sup> Matthew W. D., Torrey Bot. Club XX, 1893.



accade colla *C. epythimum*, che mostrasi assai più virulenta verso l'ospite stesso, tanto che il rapido e talora fulmineo deperimento di questo sorprende il parassita allo stato puramente vegetativo od a fioritura appena iniziata, cosicchè la granigione dello stesso resta ridotta a minimi termini.

Epperò anche una limitatissima infezione in un erbaio di trifoglio, se trascurata o trattata alla stregua del comune grongo, porta come conseguenza un gravissimo inquinamento di una ingente massa di sementa: se si tien conto che il diametro del seme della *Cuscuta Gronovii* può oltrepassare persino mm. 1,50 di diametro, si comprende agevolmente che i consueti decuscutatori, pure eliminando una certa parte dei semi di cuscuta compiono verso di questa un lavoro di selezione analogo a quello che subisce il trifoglio o la medica: resteranno cioè accomunati i migliori semi dell'ospite e del parassita, donde infezioni diffuse e spesso irreparabili nei terreni investiti con questa semente. È questa certamente l'origine di una delle infezioni più diffuse che ho avuto occasione di accertare in questi ultimi tempi.

I semi di *C. Gronovii* sono di color giallo, volgente al rosso-scuro quando perfettamente maturi: è questo un carattere su cui conviene insistere, poichè i nostri agricoltori, avvezzi a riconoscere il seme di *Cuscuta epythimum* dalla colorazione nerastra oltrechè dalle dimensioni assai ridotte, sono restii ad ammettere che i semi voluminosi, gialli, predetti possano dar origine a una infezione di cuscuta più pericolosa del consueto. Avendo avuto sott'occhio campioni di semi di diverse specie di Cuscute esotiche, mi sono convinto che non sempre è agevole distinguere una specie dall'altra in base ai caratteri che i semi stessi offrono, poichè il colore e le dimensioni variano in una stessa specie entro limiti piuttosto ampi. Così, un campione di seme di *Cuscuta Gronovii* non ancora perfettamente maturo, vagliato con una serie di stacci Röber, si è così composto:

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| Trattenuto dal vaglio n. 2 (mm. 1,50) | gr. 0,063 |
| "      "      "      n. 3 (mm. 1,25)  | gr. 3.840 |
| Sottocrivello . . . . .               | gr. 9.150 |

Sulle bietole e sulla canapa l'infezione è molto vistosa, ma non mi è dato ancora di esprimere con cifre quale possa essere l'entità del danno. Per analogia con quanto è stato osservato qualche anno fa dallo Stiff, in casi di parassitismo della *C. europea* sulla bietola, c'è da prevedere che le bietole colpite presentino un sensibile arresto di sviluppo della radice ed un corrispettivo deprezzamento delle qualità industriali. Ho visto quest'anno — come anche due anni or sono — bietole arrestate nello sviluppo di fronte alle circostanti immuni; e la stessa canapa, il cui rigoglio vegetativo riesce ormai a sopraffare l'antica e temuta orobanca, può essere siffattamente avvolta dalla *Cuscuta Gronovii* da rimanerne strozzata. Tuttavia, pur facendo le

debite riserve per l'avvenire, sono propenso a ritenere che queste coltivazioni industriali non siano minacciate così seriamente come gli erbai. Ciò che rende gravi ed oggetto di preoccupazione queste infezioni, si è il fatto che esse contribuiscono potentemente a conservare e diffondere il parassita: questi matura miriadi di capsule fruttifere entro il luglio, cioè prima che si proceda al taglio dei canepai o alla scavatura delle bietole, ed i semi maturi vanno ad inquinare il terreno sottostante e le capezzagne ove non difettano certo le piante suscettibili di albergare la cuscuta.

Le infezioni avvertite su altre piante coltivate — patate, pomodoro, cicoria, od ornamentali — *Pelargonium* — meritano di essere segnalate per le stesse ragioni delle precedenti: con questa differenza, che trattandosi di colture molto più ristrette, almeno per ora, esse possono destare preoccupazioni minori per ciò che riflette sia i danni diretti, sia la propagazione del parassita.

\* \* \*

Ho fatto qualche indagine nella speranza di riescire a chiarire l'origine di quest'infezione: tutto concorre a far ritenere che essa debba ricercarsi nella incauta importazione di semi di trifoglio o di medica inquinati, come purtroppo non mancano ormai sul mercato italiano.

Ad evitare la propagazione dell'infezione, sarebbe necessario che venissero adottati anche da noi i metodi radicali, che per merito dello Schribaux vennero messi in opera in Francia ed in altre nazioni d'Europa: distruzione obbligatoria della cuscuta e divieto d'importazione di semi di leguminose cuscutate. Da noi ciò, può tutt'al più formare oggetto di un consiglio da dare a chi abbia la disgrazia di possedere erbai infestati. Ma se è tollerabile questa libertà d'azione finchè si tratti di *Cuscuta epithimum*, essa diventa colposa di fronte a questi altri parassiti che, se non sieno soffocati sul nascere, non solo danneggiano coloro che incautamente portano i germi nei propri poderi, ma gettano il discredito e la diffidenza su intere regioni, nelle quali la produzione delle semenzine rappresenta una delle più proficue sorgenti di ricchezza.

Note presentate all'Accademia sino al 4 ottobre 1908.

**Chimica.** — *Sopra alcuni composti di addizione dell'anidride seleniosa.* Nota di F. CARNEVALI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

**Matematica.** — *Sopra alcune formole fondamentali relative alle equazioni integrali.* Nota di TOMMASO BOGGIO, presentata dal Corrispondente LEVI-CIVITA.

**Fisica.** — *Il fenomeno di Zeeman e il secondo principio della termodinamica.* Nota di MARIA TENARI, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

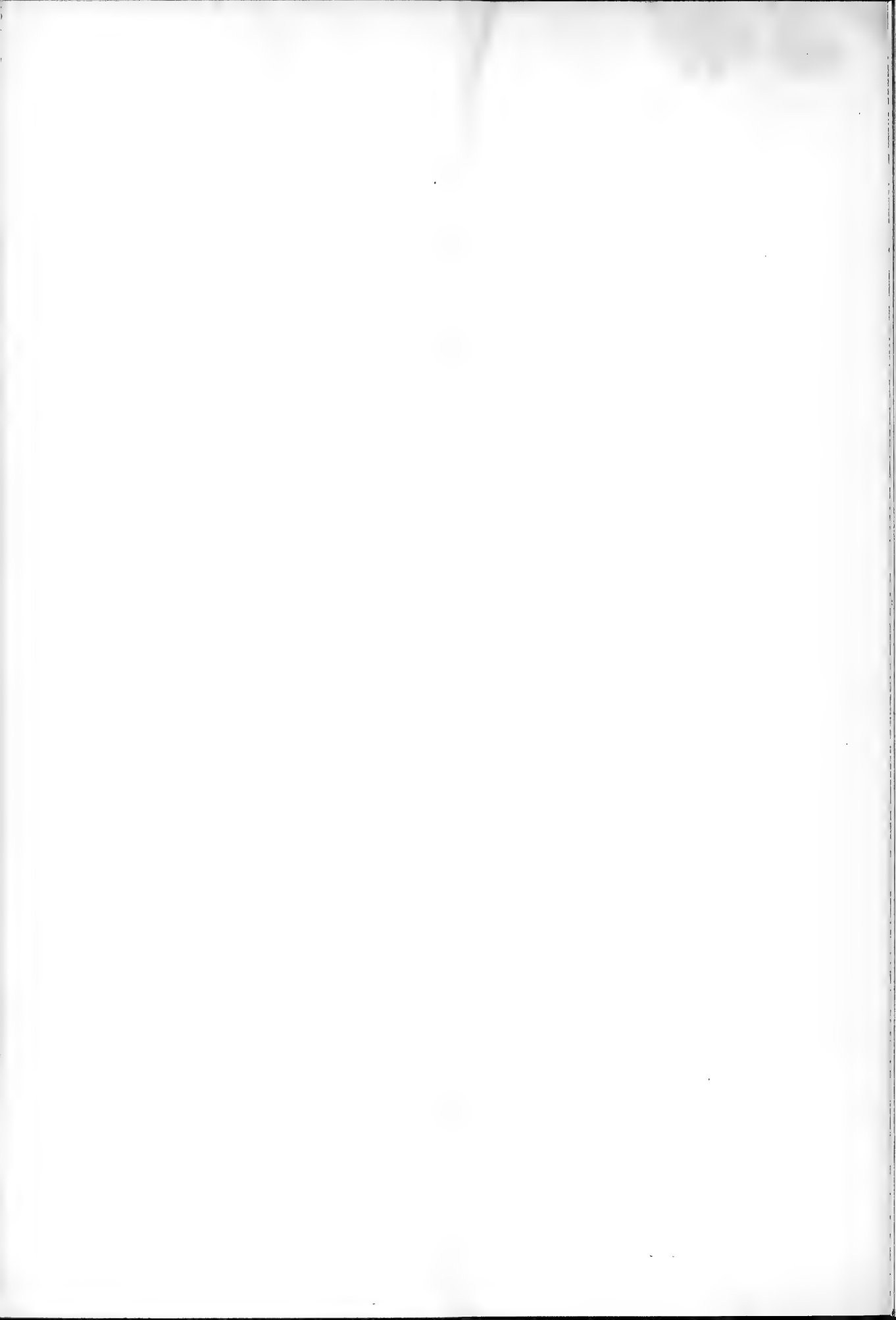
**Patologia vegetale.** — *Sulla propagazione della Sclerospora macrospora per mezzo della sementa di frumento.* Nota del dott. VITTORIO PEGLION, presentata dal Socio C. CUBONI.

**Chimica.** — *Ricerche sopra alcuni composti aldeidici.* Nota del Corrispondente A. ANGELI e G. MARCHETTI.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

E. M.

---



## Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

- Serie 1<sup>a</sup> — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.  
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.
- Serie 2<sup>a</sup> — Vol. I. (1873-74).  
Vol. II. (1874-75).  
Vol. III. (1875-76). Parte 1<sup>a</sup> TRANSUNTI.  
2<sup>a</sup> MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
3<sup>a</sup> MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
- Vol. IV. V. VI. VII. VIII.
- Serie 3<sup>a</sup> — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.  
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XIII.
- Serie 4<sup>a</sup> — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-VII.  
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-X.
- Serie 5<sup>a</sup> — RENDICONTI della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-XVII. (1892-1908). 2° Sem. Fasc. 7°.  
RENDICONTI della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XVI. (1892-1908). Fasc. 3°.  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-VI. Fasc. 1°-17°.  
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XII. Fasc. 7°.

---

### CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI  
DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.<sup>o</sup> — Roma, Torino e Firenze.

ULRICO HOEPLI. — Milano, Pisa e Napoli.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 4 ottobre 1908.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

|                                                                                                                                                                         |          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <i>Bottazzi e Scalinci</i> . Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina                                                                                           | Pag. 305 |
| <i>Piòla</i> . L'interruttore di Wehnelt con corrente alternata (pres. dal Socio <i>Blaserna</i> )                                                                      | 316      |
| <i>Falciola</i> . Nuove ricerche crioscopiche sopra soluzioni di gas in liquidi (pres. dal Socio <i>Pasternò</i> )                                                      | 324      |
| <i>Vanzetti</i> . Decomposizione elettrolitica di acidi organici bicarbosilici (acido pimelico) (pres. dal Socio <i>Körner</i> )                                        | 331      |
| <i>Nazari</i> . Intorno ai vecchi ed ai nuovi concimi azotati: calciocianamide, nitrato di calcio, solfato ammonico e nitrato di sodio (pres. dal Socio <i>Pardta</i> ) | 334      |
| <i>Peglion</i> . Intorno alla <i>Cuscuta Gronovii</i> Willd. (pres. dal Socio <i>Cuboni</i> )                                                                           | 343      |
| <i>Carnevali</i> . Sopra alcuni effetti di addizione del triossido di selenio (pres. dal Socio <i>Cannizzaro</i> ) (*)                                                  | 346      |
| <i>Boggio</i> . Sopra alcune formole fondamentali relative alle equazioni integrali (pres. dal corrisp. <i>Levi-Civita</i> ) (*)                                        | "        |
| <i>Tenari</i> . Il fenomeno di Zeeman e il secondo principio della termodinamica (pres. dal corrisp. <i>Battelli</i> ) (*)                                              | 347      |
| <i>Peglion</i> . Sulla propagazione della <i>Sclerospora macrospora</i> per mezzo della semente di frumento (pres. dal Socio <i>Cuboni</i> ) (*)                        | "        |
| <i>Angeli e Marchetti</i> . Ricerche sopra alcuni composti aldeidici (*)                                                                                                | "        |

(\*) Questa Nota verrà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

Pubblicazione bimensile.

Roma 18 ottobre 1908.

N. 8.

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO MCCCVI

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Volume XVIII. — Fascicolo 8.

2.<sup>o</sup> SEMESTRE.

*Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 18 ottobre 1908.*



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

NOV 23 1908  
National Museum

## ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

### PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

#### I.

Col. 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonché il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

#### II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci e da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. — a) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. — b) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. — c) Con un ringraziamento all'autore. — d) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.



# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 18 ottobre 1908.*

Zoologia — *Ulteriori ricerche sulla fillossera della vite (fino al 1° ottobre 1908) (¹). I. Ancora a proposito delle galle prodotte dalle radicolle. - II. Lunghezza del rostro delle neonate. - III. Le punture della fillossera. - IV. Madri radicolle con caratteri ninfali. - V. Quattro sole mite per arrivare all'alata. - VI. Differenziazione delle madri attere e delle alate.* Nota preliminare del Socio B. GRASSI e di A. FOÀ.

I. Dopo la nostra ultima Nota abbiamo continuato le nostre ricerche, alle quali fortunatamente potè dedicare tutta intiera la sua attività uno di noi, la dott.<sup>a</sup> Anna Foà, che così ha fatto la maggior parte delle osservazioni contenute in questa nostra comunicazione.

Le generazioni gallicole prodotte direttamente dalle radicolle, di cui ci siamo precedentemente occupati, benchè sempre in piccola quantità e limitate a pochissime piante in vaso, tenute in serra, o in altro ambiente chiuso, continuarono e continuano ancora.

A tutta prima sorprende che queste gallicole siansi tanto poco moltiplicate, ma ogni meraviglia cessa quando si tien conto dell'ambiente sfavorevole, in cui si trovavano. Invece meritano speciale menzione due fatti che valgono ancora oggi a distinguere di primo acchito le neogallicole-gallicole dirette, cioè prodotte direttamente dalle radicolle, da quelle indirette, cioè prodotte indirettamente attraverso le uova d'inverno. Infatti: 1° non siamo riusciti colle neogallicole-gallicole dirette a infettare gli ibridi americano  $\times$  americani (*Riparia*  $\times$  *Rupestrìs* 3306 e 3309), che tanto facilmente si infettano di galle, per le quali

(¹) Dal R. Osservatorio Antifillosserico di Fauglia.

anzi si direbbe che hanno la massima predisposizione, quando si usano per l'infezione le gallicole indirette; 2° il rostro nelle neogallicole-gallicole dirette non si è mai accorciato fino alla minima lunghezza che riscontrasi in quelle indirette.

II. Il rostro delle neoradicicole che, come si disse in una Nota precedente, nella prima generazione primaverile era molto più corto che in quelle d'autunno avanzato e nelle ibernanti, è andato aumentando di lunghezza. L'aumento non è avvenuto gradualmente col succedersi delle generazioni, invece esso sembra collegato colla natura della radice su cui vive la fillosera, perchè le neonate con rostro più lungo si sono trovate dapprima sulle radici non capillari. Però l'allungarsi del rostro non deve dipendere esclusivamente da questa condizione della radice, perchè in primavera sulle radici grosse nessuna neonata aveva rostro di lunghezza eguale o poco diversa da quella delle neonate di tardo autunno, e in estate su queste radici se ne trovava appena qualcuna col rostro lungo insieme a molte altre con rostro più corto. D'altra parte, durante l'estate, sulle radici capillari nessuna aveva il rostro eguale a quelle dell'autunno avanzato, ma la maggior parte lo avevano più lungo che nella prima generazione primaverile. Adesso poi troviamo che tanto sulle radici grosse, quanto sulle capillari, le neonate nella grandissima maggioranza hanno un rostro di lunghezza uguale a quella che riscontravamo l'anno scorso in autunno avanzato. Solo una minima percentuale di neoradicicole ha il rostro un po' più corto, ma sempre più lungo che nella prima generazione primaverile. Abbiamo per un momento supposto, a somiglianza di quanto si ammette per certi Chermidi, che le forme con rostro più lungo fossero tutte destinate all'ibernamento e che senza di esso non potessero ulteriormente svilupparsi; ma l'esame delle spoglie ci ha persuasi che la nostra ipotesi non era fondata.

È infine degno di nota che le neonate figlie di una stessa madre, possono avere il rostro di lunghezza alquanto differente.

Esistono però le suddette differenze di lunghezza nel rostro delle neoradicicole riferibili alla stagione: ciò sembra, come fu già detto altra volta, accennare, benchè lontanamente, a distinzioni che riscontransi nei Chermidi (<sup>1</sup>).

III. Abbiamo ripetutamente richiamato l'attenzione sulle macchiette specifiche prodotte dalle neogallicole-gallicole sulle foglie della *Rupestris du Lot*. In certi casi si producono galle regolari, e di queste non ci occupiamo; in altri, piuttosto rari, si inizia una galla che subito viene abbandonata; in altri infine le gallicole s'allontanano senza che siasi iniziata alcuna galla, tranne un leggero avvallamento, di spesso non rilevabile. I tre casi possono verificarsi

(<sup>1</sup>) La lunghezza dell'antenna della madre attera è molto variabile, e finora non sappiamo che esistano leggi, che regolino questa variabilità, all'infuori di un'indiscutibile proporzione diretta tra la lunghezza dell'antenna e le dimensioni della madre (le madri sono più piccole sulle radici grosse che sui capillari).

sopra una stessa pianta contemporaneamente. È appunto nel secondo e nel terzo caso che troviamo le macchioline caratteristiche. Esse delimitano un cerchietto più o meno regolare e completo, che abbiamo attribuito alla serie circolare di punture alla pagina superiore della foglia, di cui si fa cenno nel *Corso di Viticoltura* del Foëx.

Riflettendo sulla questione, ci sono nati dei dubbî, specialmente derivati dalla considerazione che, se veramente le neogallicole gallicole hanno la facoltà di fare sulla foglia una serie circolare di punture, le neoradicole per adattarsi a viver sulle foglie producendo galle, avrebbero dovuto mettere in giuoco un nuovo istinto, il che non è facile ad ammettersi. Abbiamo perciò tentato di fare altre più particolareggiate osservazioni, che riassumiamo brevemente.

Di solito la fillossera resta sul posto uno o due giorni.

Le macchiette si producono in un tempo breve. Esse possono comparire già circa dodici o ventiquattro ore dopo che la fillossera si è allontanata, ovvero iniziarsi prima che essa si allontani, oppure, ma molto meno frequentemente, si può trovare il cerchietto completo colla fillossera ancora ferma nel mezzo. Qualche volta si trova una galla iniziata con un cerchietto scuro, che la delimita.

Il cerchietto varia molto di ampiezza in guisa da essere o così piccolo da non poter contenere la fillossera, o appena più grande del contorno di essa. Talvolta anche nel centro del cerchietto notasi una macchiolina nera. Altre volte due fillossere, stando vicine, producono una figura composta di due archi di cerchio, che s'incontrano, maggiori ciascuno di mezza circonferenza. Qualche volta la fillossera si trova morta sul posto, e il Grandori ha appunto trovato una fillossera morta col rostro infisso in una macchiolina del cerchietto che stava producendosi.

Avendo poi cercato di seguire il fenomeno più da vicino, abbiamo constatato che la fillossera, fermatasi in un luogo dove poi si produrrà il cerchietto di macchioline o la galla, non sta immobile; se determiniamo la posizione della testa, constatiamo che ad intervalli di ore essa muta, in modo da poter far ritenere fondatamente che la fillossera giri intorno a se stessa, appena spostandosi, per produrre quella serie circolare di punture, di cui ci occupiamo.

Abbiamo sospettato che, invece che dal rostro, il cerchietto potesse esser prodotto dalle unghie; ma oltre all'inverosimiglianza di questa ipotesi, i casi in cui è molto stretto, non si potrebbero con essa spiegare. Per avere una dimostrazione più evidente, abbiamo ricorso ad un espediente, che consiste nell'allontanare artificialmente la fillossera poche ore dopo che si era fissata. Le prove fatte son poche e devono essere ripetute; però da quanto abbiamo veduto finora, com'era da aspettarsi, è risultato che la rimozione artificiale della fillossera ha per conseguenza la comparsa di un sol puntino nero, o di

un arco di cerchio invece del cerchio completo. Queste osservazioni sono state fatte soltanto con quelle neogallicole, che sopra abbiamo detto dirette.

Aggiungasi che in parecchi casi, sezionando galle abbiamo trovato nel punto dove stava infisso il rostro di una spoglia, una macchiolina nerastra simile ad una di quelle che costituiscono il cerchietto.

A questo proposito ci si permetta qui di intercalare che non è difficile trovare nelle galle, spoglie col rostro infitto; qualche volta ciò si verifica anche sulle radici. Quivi poi abbiamo osservato che l'animale si aiuta colle zampe a liberarsi dalla spoglia e a volte la lancia abbastanza lontana dal punto, in cui è avvenuta la muta.

Il complesso delle osservazioni tende a confermare la possibilità delle punture in cerchio; abbiamo perciò cominciato a dubitare che punture simili vengano fatte anche dalla fillossera radicecola, e abbiamo tentato osservazioni in proposito, rimaste finora senza risultato sicuro. In un caso però abbiamo potuto seguire per un po' di tempo una fillossera radicecola appena uscita dalla muta (2<sup>a</sup> o 3<sup>a</sup>) e abbiamo veduto che, nello spazio di circa tre quarti d'ora, dopo essersi fissata una prima volta, si è sollevata e rifissata altre quattro volte, mantenendosi sempre nella piega della nodosità in cui stava da principio, ma avendo la testa ogni volta in un punto differente. Dopo questi movimenti è rimasta immobile per tutto il giorno e per quello seguente.

IV. Le osservazioni che esponiamo in questo paragrafo ci hanno profondamente meravigliati e dimostrano come, non ostante le ormai innumerevoli ricerche fatte sulla fillossera, siano potuti sfuggire fatti comuni.

Il Moritz nel 1892 aveva notato due ninfe anomale, aventi, cioè, l'accento delle ali molto più corto di quello delle ninfe ordinarie. Questi fatti da lui riferiti insieme alla descrizione di una ninfa con un'antenna evidentemente mutilata, non potevano destare alcun interesse e restarono isolati. Noi ce ne sovvenimmo soltanto dopo di aver osservato che la *Ph. Danesii* (delle radici delle quercie) molto frequentemente produce uova di sessuate, avendo gli occhi di ninfa (sempre?), però di solito senza traccia di ali.

A questo riguardo ci permettiamo una piccola digressione. Nelle nostre osservazioni fatte dopo la metà d'agosto sulle radici di quercia, abbiamo trovato numerosi questi individui, ciascuno dei quali faceva un mucchietto d'uova in parte grandi (di femmina) e in parte piccole (di maschio), mentre erano molto rare le femmine attere, riconoscibili (sempre?) dagli occhi larvali, le quali deponivano uova tutte simili, da cui si sviluppavano neonate col rostro. In due casi la madre sessupara aveva moncherini, di ali, meno sviluppati che nelle ninfe, press'a poco come nelle suddette ninfe anomale della vite (1).

(1) Aggiungiamo alcune altre notizie sul ciclo di sviluppo della *Ph. Danesii*. Sulle radici della quercia in settembre le neonate col rostro erano molto più scarse dei maschi e delle femmine. Poche ninfe si trovavano qua e là. Le alate che ne derivavano, erano sessupare. Se esistano alate virgopare anche nella *Ph. Danesii*, resta da dimostrare.

Sulle foglie della quercia, purtroppo a cominciare soltanto dal mese di settembre, abbiamo inoltre trovata una fillossera che sembra corrispondere alla *Ph. punctata*, Lichtenstein (non ne abbiamo ancora potuto dimostrare con tutta sicurezza l'indipendenza dalla *Ph. quercus*), della quale abbiamo solo riscontrato femmine attere sessupare e sessuati. Queste femmine per lo più avevano occhio di sole tre faccette, ossia di attera ordinaria; soltanto qualcuna presentava occhi di ninfa. Abbiamo ragione di sospettare che la forma attera sessupara da noi una volta trovata sulle foglie della vite appartenga a queste forme delle foglie di quercia.

Le attere sessupare del resto, non sono una novità nel ciclo evolutivo di parecchie altre specie di fillossere (Balbiani, Pergande ecc.) viventi su varie piante.

Nei Chermidi poi sono note forme intermedie tra le attere e le alate, ma non se ne conosce il destino.

A tutti questi fatti si deve aggiungere l'osservazione del Balbiani rimasta isolata, di femmine senza rostro, trovate sulle radici delle viti una volta sola. Questo caso potrebbe spiegarsi, o colla circostanza che l'alata può svilupparsi nel suolo e quindi, molto eccezionalmente, deporvi uova, oppure col fatto da noi osservato una volta, di un'alata di *Ph. quercus*, la quale non essendo riuscita a liberarsi completamente, dall'involucro di ninfa, rimase immobile sulla carta che copriva il fondo della capsula di Petri, e vi depose un uovo di sessuato che si sviluppò regolarmente. Ma oltre a queste e altre simili spiegazioni, ragionando per analogia, si poteva supporre che forme simili a quelle anomale osservate dal Moritz avessero generato le femmine senza rostro, trovate dal Balbiani. Abbiamo perciò rivolto anche a questo punto la nostra attenzione e con nostro non poco stupore abbiamo trovato che individui simili a quelli osservati dal Moritz in soli due esemplari e da lui ritenuti anomali, nel mese di settembre, qui a Fauglia si riscontrano in proporzioni tali, che parlare di anomalia diventa assurdo: essi infatti si rinvengono in ragione dell'1, 2 % fino all'8-10 % rispetto alle madri ordinarie, sì nei vasi da esperimenti che liberamente in aperta campagna, tanto sulle viti europee quanto sulle varie viti americane; sulle viti europee, però, soltanto quando vi sono anche ninfe.

Riguardo ai caratteri di queste forme si può dire che la maggior parte di esse rassomiglia perfettamente alle due descritte dal Moritz, in certi casi però la loro differenza dalle ordinarie madri attere consiste solamente nell'aver l'occhio con più di tre faccette e nell'essere l'antenna più lunga. In altre invece, oltre a questi caratteri, vi è l'accenno delle ali molto più sviluppato (1).

(1) Una forma presentava anche il castone prossimale del terzo articolo dell'antenna. Qualche volta si trovano madri attere con antenne lunghe, come nelle forme suddette, ma con occhi larvali e senza traccia di ali.

Alcune di queste forme hanno la vulva aperta, in altre invece si apre soltanto dopo una muta, dalla quale escono col moncone d'ali poco più sviluppato di quello che si riscontra nella spoglia. Alcune, evidentemente, hanno già deposte le uova, altre ne sono piene, altre ne hanno deposte appena alcune, che stanno loro vicine. Opportunamente tenendole vive si può assistere alla muta suddetta e alla deposizione delle uova (una ne depose 27). In queste forme, in complesso, il corpo ricorda quello delle madri attere ordinarie sia per gli ornamenti della cuticola che per la sua forma allargata.

La cosa più singolare è che, contrariamente a qualunque prevenzione deducibile per analogia, dalle uova di queste femmine nascono, o, più esattamente, finora ci sono nati individui rostrati (circa ottanta) e non sessuati.

*Esistono perciò normalmente nella legione ipogea della fillossera della vite, peculiari forme, con occhi di più di tre faccette (occhi ninfali) e con moncherini di ali, le quali, per quanto risulta fino ad oggi dai nostri sperimenti, ovificano come le attere ordinarie (1).*

V. Prima di passare ad altre considerazioni intorno a queste forme occorre accennare al numero delle mute delle alate. Il Cornu le riteneva cinque, mentre fissava a tre il numero delle mute della madre attera. Già l'anno scorso uno di noi dimostrava che nelle madri attere gallicole le mute invece erano quattro, e lo stesso fatto verificava in un caso sulle radici (2). Questa circostanza ci fece supporre che alla madre alata si giungesse con sei mute invece che con cinque. Nell'anno corrente con estese osservazioni si confermò definitivamente il risultato dell'anno scorso rispetto alle madri attere delle radici, di più in sei casi si è potuto verificare che anche per giungere alla madre alata occorrono solo quattro mute (3). Resta così confermato quanto il Dreyfus (1889) ammetteva per altre specie di fillossere che, cioè, si giunge all'alata con quattro mute, mentre non è giusta la sua asserzione che le madri attere ne compiano solo tre.

Il tempo che passa dall'uscita della fillossera dall'uovo alla prima muta è variabilissimo (basta ricordare le ibernanti in cui la prima muta avviene parecchi mesi dopo la fissazione); le altre mute della madre attera avvengono ad intervalli press'a poco eguali tra loro, variabili un po' nei vari mesi; in agosto avveniva una muta ogni trentasei o quarantotto ore, in settembre

(1) Da certi sperimenti ci sarebbe risultato che da una stessa alata virgopara di *Ph. quercus* e di *Ph. spinulosa* possono eccezionalmente venire deposte tanto uova di sessuate quanto virgopare. Trattandosi di questione molto interessante dal punto di vista biologico, noi ci riserbiamo di ritentare le prove per escludere qualunque errore.

(2) Il Kessler, nel 1888, pubblicava d'aver constatato una volta quattro mute per una madre attera radicecola, ma la sua osservazione, oltrechè unica, non andava del tutto esente da obiezioni.

(3) Aggiungasi che l'embrione ad un certo momento nell'uovo si mostra in una sorta di muta, forse in rapporto con quella osservata nei sessuati dal Grandori. S'intende che la muta in discorso non è compresa nelle quattro sopra numerate.

circa ogni tre giorni (1). Nelle forme che diventano alate, le prime tre mute, che danno luogo alla ninfa, avvengono anch'esse ad intervalli presso a poco eguali di due o tre giorni ciascuno, ma la trasformazione della ninfa in alata richiede sei o sette giorni, ed a volte di più, nel qual tempo la ninfa aumenta notevolmente di dimensioni, modifica il colore, la forma del corpo, mentre l'occhio, che dapprima presentava solo tre ommatidi pigmentati, ne va acquistando altri e prende l'aspetto definitivo a tutti noto.

Probabilmente anche le forme ovificatrici col moncone di ali, di cui sopra si è parlato, avranno subito quattro mute.

VI. Passiamo ora ad una questione che ci ha molto preoccupati senza che abbiamo avuto la fortuna di giungere ad una conclusione pienamente soddisfacente. Si tratta di determinare se le uova di una madre attera possano indifferentemente dar luogo ad alate, o a madri attere, ovvero se siano già predestinate a dar luogo ad una di queste due forme piuttosto che all'altra. L'argomento è di grande interesse perchè è fuori dubbio che la fillossera resta frenata nella sua moltiplicazione sul ceppo su cui trovasi (s'intende, non tenendo conto dell'uovo d'inverno), quando le alate predominano notabilmente, e d'altra parte la fuoriuscita delle neonate dal terreno avrebbe minore o maggiore importanza se esse fossero capaci o no di trasformarsi in alate. A questo riguardo, facendo una breve digressione, aggiungiamo di aver quest'anno ripetute le osservazioni con esito positivo; però, se la presenza delle neonate uscenti dal terreno si è dimostrata costante nelle vigne di viti europee, la loro quantità è stata relativamente tanto scarsa da lasciar àdito al dubbio che salgano alla superficie solo le forme destinate a diventar alate. Questa supposizione sembrerebbe corroborata dalla circostanza che dai vasi con viti americane, sulle cui radici si trovano facilmente molto abbondanti le ninfe, escon fuori numerosissime neonate e dal fatto che le ricerche del Faucon, il quale osservò molte migranti, furono compite in vigne di viti europee, che producevano anche molte ninfe, a differenza di quanto accade in Toscana.

Si ammette per i Chermidi che il formarsi di un'alata piuttosto che di una madre attera dipenda dalle condizioni dell'ambiente (temperatura, umidità, ecc.), ma le prove sperimentali esatte, per quanto noi sappiamo, fanno difetto, senza dire che una conclusione valevole per i Chermidi a rigore di termini non potrebbe essere applicata alla fillossera della vite.

Volendo noi tentare esperimenti intorno all'argomento in discussione, abbiamo anzitutto ritenuto necessario di determinare se dalle uova di una madre potessero derivare madri attere e alate. Il fenomeno s'ammette per i Chermidi, ma noi non sappiamo quanto siano stati rigorosi gli esperimenti per dimostrarlo.

Fa ritenere che uno stesso fenomeno si verifichi anche per le fillossere, il modo di distribuzione delle madri attere e delle ninfe sulle radici delle

(1) Negli ultimi giorni abbiamo avuto ancora una spoglia ogni 48 ore circa.

viti e sulle foglie delle quercie. Noi però non ci siamo contentati di questa osservazione, e abbiamo rigorosamente dimostrato che sul leccio, da una sola madre attera di *Ph. quercus*, in luglio si sviluppano tanto altre madri attere, quanto alate sessupare.

Conseguentemente sembrerebbe che per istudiare la predestinazione o meno delle neonate, basterebbe limitarsi allo studio della prole di un'unica madre, sottoponendola in parte a certe condizioni e in parte a certe altre, ma questa sorta di esperimento, apparentemente tanto facile, finora non ci è riuscito perchè non basta mettere le fillosere neonate a contatto delle radici per ottenere che si fissino; le neonate infatti sono portate dal loro istinto a una vita randagia, che può prolungarsi per molti giorni e conduce spesso alla perdita, se non di tutte, di moltissime di esse.

Non avendo, dunque, ottenuto risultati soddisfacenti colla prole isolata di una madre, abbiamo fatto queste altre prove complessive:

a). Neonate di viti americane, le quali certamente se fossero rimaste sulla pianta ove si erano prodotte, in gran maggioranza si sarebbero trasformate in ninfe, furono portate in parte su viti nostrali e in parte su altre viti americane: sulle nostrali dettero luogo soltanto a madri attere; sulle americane, tanto a madri attere che ad alate.

b). Neogallicole dirette, con carattere di radichicole, alla fine d'agosto furono messe su viti europee e su viti americane: come nel caso precedente, sulle europee si trasformarono solo in madri attere, sulle americane tanto in madri attere che in alate.

Questi esperimenti sarebbero decisivi in favore della mancanza di predestinazione se in tutti i casi, per la ragione precedentemente esposta, non fosse andato perduto un grandissimo numero di neonate.

Le asserzioni di Morgan e di Keller riguardanti l'influenza del nutrimento insufficiente, che condurrebbe ad una maggiore produzione di alate, sono state ripetutamente confutate. Se nei primi tempi noi potevamo nutrire in proposito qualche incertezza, oggi senz'altro le dichiariamo infondate.

Sta il fatto che sulla vite europea si produce un numero di ninfe notevolmente minore che sulla vite americana anche nelle condizioni più favorevoli al loro sviluppo. Precisiamo ulteriormente queste circostanze.

È sulle radichette (capillari) che le ninfe, a gran preferenza, si sviluppano. Quando si tratta di viti americane, se le fillosere si stabiliscono sulle altre radici, le ninfe non mancano quasi mai, ma sono di gran lunga meno abbondanti che sulle radichette, dove talvolta invece non è tanto facile trovare una madre. Scavando viti europee qui a Fauglia (Toscana) nel triennio 1905-1907, a Trani nel 1907 e nel 1908, a Cellatica (presso Brescia) nel 1907, sulle radichette le ninfe erano scarsissime (scarsissime erano anche le nodosità!), e sulle radici meno giovani era un caso fortunato trovarne una. L'unica eccezione da noi riscontrata a Fauglia, si verificò nei dintorni della villa



Gioli, dove la fillossera sulle viti europee si comportava presso a poco come in vari luoghi dell'Italia settentrionale: le ninfe si presentavano abbastanza frequenti, ma sempre in proporzioni molto minori che sulle viti americane. Uguale frequenza nelle ninfe si verificò a Cellatica, presso Brescia, nel 1908. Sembrerebbe di dover mettere in rapporto questa differenza di reperto tra il 1907 e il 1908 colla siccità dell'anno scorso, che invece quest'anno non si ebbe a deplorare.

Nell'anno corrente qui a Fauglia si sono avute piogge fino al principio di settembre, mentre nelle annate precedenti si era lamentato un grande asciuttore; in rapporto con questo fatto nell'anno corrente sulle radichette delle viti europee le ninfe fino al settembre sono state meno rare che negli anni antecedenti (naturalmente anche le nodosità furono del pari più frequenti). Incliniamo perciò ancora a ritenere che la siccità sia sfavorevole alla produzione delle ninfe sulle viti europee, ma non deve essere il solo fattore, che ne regola la produzione. È indubitato che l'abbondante concime favorisce la produzione delle radichette e quindi delle nodosità e delle ninfe; durante la siccità attuale è appunto in mezzo al concime che troviamo nodosità e ninfe sulle viti europee. Tuttavia neanche il concime basta a spiegare interamente il fenomeno. Ciò diciamo, tenendo presente l'esito non nettamente positivo degli esperimenti, da noi fatti, di innaffiamento artificiale associato a concimazione. Comunque, è degno di nota il fatto che a seconda delle differenze di ambiente, delle sorta di viti, dell'età delle radici, si possono produrre, o molte ninfe, o poche, o nessuna.

In tutti questi casi però non è possibile scindere l'influenza esercitata dai vari fattori sulla madre, da quella esercitata sulle uova già deposte; con altre parole i fatti detti non risolvono la questione della predestinazione delle neonate, che è quella che c'interessa.

Passiamo a parlare delle osservazioni fatte allevando in capsule di Petri le fillossere provenienti dalle viti americane.

Mettendo in capsula di Petri pezzetti di radici di viti americane con molte fillossere, si ottennero alcune madri attere e moltissime ninfe, come nelle viti da cui erano state tolte. Invece, allevando le neonate separatamente, ciascuna sul pezzetto di radice di vite americana, su cui era fissata, e dal quale era stata tolta ogni altra fillossera, si ebbero in complesso più madri attere che ninfe, mentre contemporaneamente sulle altre radici della vite, da cui era stato staccato il frammento suddetto, si sviluppava un numero molto maggiore di ninfe che di madri attere. Questo fatto ci sembra solo spiegabile, ammettendo la possibilità che la neonata si orienti in un modo piuttosto che in un altro. Esso, collegato cogli altri or ora esposti, potrebbe condurre a pensare che il trovarsi molte fillossere riunite in un piccolo spazio favorisse la produzione di ninfe, se altri fatti non fossero contrari a questa ipotesi, come p. es., la presenza di molte madri attere addossate le une alle

altre, che si riscontra spesso sulle viti europee, e quella di ninfe isolate su nodosità, che si verifica a volte su viti americane.

Nè le forme sessupare attere delle fillosere delle quercie, nè quelle virgopare con caratteri ninfali della fillossera della vite, possono fornire un argomento decisivo nella questione, di cui ci occupiamo. I casi di attere sessupare si comprendono fino ad un certo punto interpretandoli come fenomeni di progenesi, non così facile è l'immaginare una spiegazione per i casi di virgopare con accenno di ali.

Può sembrare che essi trovino riscontro nelle generazioni di alate virgopare che esistono in altre fillosere, ma quest'interpretazione presenta però una difficoltà nel fatto che tali generazioni di alate virgopare sono state da noi finora ottenute soltanto in primavera, mentre le forme in discorso della fillossera della vite sono state da noi trovate soltanto in settembre (dal Moritz in agosto, o in settembre).

Noi non escludiamo che possano esistere in tutti i mesi in cui si sviluppano ninfe, ma fin d'ora crediamo di poter negare che esistano già in primavera, prima della comparsa delle ninfe. Si tenga presente che non abbiamo potuto trovarne alcuna sulle viti europee che non presentano ninfe, mentre se fossero forme intermedie destinate tardivamente a diventar madri attere piuttosto che madri sessupare, sembrerebbe che dovessero trovarsi a preferenza appunto sulle viti europee, che non portano ninfe.

Abbiamo cercato di affrontare l'argomento per un'altra via, studiando minutamente i caratteri esterni delle forme. Nelle neoradicicole, non abbiamo potuto trovare differenze che potessero alludere alla trasformazione in madri attere piuttosto che in alate. Il Börner ammette che dopo la prima muta si possano già distinguere dalla lunghezza delle zampe e delle antenne, le future alate sessupare dalle future madri attere; riconosce però che si hanno anche forme miste. Dagli allevamenti isolati da noi fatti, avendo cura di conservare separatamente tutte le spoglie, è risultato confermato che si possono distinguere le preninfe, ossia le forme destinate a diventar ninfe, prima della muta da cui esce la ninfa; più esattamente, abbiamo dimostrato che dopo la seconda muta si può stabilire se una fillossera diventerà ninfa, tenendo conto della maggiore lunghezza della antenna, del colore più oscuro e della forma più cilindrica di essa, del notevole sviluppo dei tubercoli e qualche volta anche della maggiore mobilità dell'animale. È però l'insieme di questi caratteri che ci permette di far la diagnosi, mentre presi isolatamente uno per uno potrebbero trarci in inganno; così talvolta la lunghezza dell'antenna dopo la seconda muta può essere superiore in una forma, la quale diventa madre, che in una forma, la quale diventa ninfa.

Invece dopo la prima muta non si riesce a presagire con sicurezza se una forma resterà attera o diventerà alata. Ci parve dapprima che nelle forme destinate a diventar madri l'antenna dopo la prima muta si accor-

ciasse, mentre in quelle destinate a diventar ninfe si mantenesse presso a poco eguale o si allungasse un pochino, e ciò inducevamo dalle misure della seconda spoglia; se non che prontamente abbiamo trovato eccezioni, tanto per le ninfe che per le madri. Come si vedrà dal lavoro in esteso, abbiamo finora invano cercato buoni caratteri differenziali nei peli dell'estremità posteriore dell'addome, nelle sculture della cuticola, nella struttura dei tubercoli, nell'apparato respiratorio ecc. (1).

Tenendo calcolo della circostanza che le alate mancano nelle due prime generazioni primaverili e cominciano solo alla terza, abbiamo voluto indagare se la lunghezza del rostro delle neonate avesse o no un'influenza sulla trasformazione in ninfe, e abbiamo dovuto escluderlo, avendo constatato che si trasformarono in ninfe neonate con rostro di differenti lunghezze.

Tutto ben ponderato, è molto verosimile che le neonate non siano predestinate a diventar madri attere piuttosto che alate, ma la dimostrazione assoluta non è ancora data.

Mancandoci questa dimostrazione, abbiamo almeno cercato di vedere se le forme suddette che fuoriescono all'aperto, potessero diventare madri attere. Di ciò abbiamo infatti avuto la prova, producendo l'infezione di viti europee con neonate uscite da bicchieri, nei quali erano collocate radici di viti americane con terra.

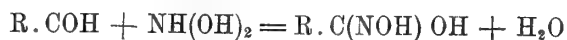
Tornando alla questione dell'orientamento delle fillosere verso la forma attera o la forma alata, dobbiamo dire che è difficile formulare un'ipotesi sulle ragioni che lo determinerebbero. Come ipotesi di lavoro abbiamo pensato che possa influire il digiuno più o meno prolungato delle neonate prima della fissazione, la durata del tempo che precede la prima muta ecc. Vedremo se gli esperimenti confermeranno l'una o l'altra di queste supposizioni.

*Aggiunta* — Furono ripetuti dal Grandori a Palermo alcuni esperimenti rivolti a determinare se le neogallicole-radicecole indirette, discese alle radici, potessero diventare esse stesse alate. L'esperimento riuscì affermativo usando neogallicole-radicecole di 9<sup>a</sup>. generazione (uscite da 8<sup>a</sup>. galle); ma la stessa prova tentata sul finire di maggio, con neogallicole-radicecole di 3<sup>a</sup>. generazione, dette invece risultato negativo: non diventarono ninfe neppure le figlie degli individui discesi alle radici.

(1) A questo riguardo notiamo che gli stigmi addominali della *Phylloxera vastatrix* sono cinque paia: finora era sfuggito il paio anteriore evidentemente più piccolo nelle forme grosse.

Chimica. — *Ricerche sopra alcuni composti aldeidici* <sup>(1)</sup>. Nota del Corrispondente A. ANGELI e di G. MARCHETTI.

Le numerose esperienze che finora abbiamo eseguite sopra questo argomento ci hanno condotto a stabilire che tutte le *vere aldeidi* reagiscono con la biossiammoniaca per fornire gli acidi idrossammici:



e sopra questa reazione abbiamo fondato un metodo che permette di riconoscere anche piccolissime quantità di aldeidi, di separarle dai chetoni ed anche di trasformarle nei corrispondenti acidi carbossilici <sup>(2)</sup>.

Come però a suo tempo abbiamo accennato, vi sono non poche sostanze, che di solito vengono del pari considerate come aldeidi perchè forniscono ossime, idrazoni, ecc., ma che si mostrano indifferenti rispetto al nuovo reattivo: e per questa ragione noi abbiamo intrapreso una serie di ricerche sistematiche allo scopo di determinare a quali fatti sono da attribuirsi le eccezioni da noi osservate.

Le esperienze, delle quali in questa Nota giudichiamo opportuno dare un breve riassunto, sono state molto laboriose soprattutto in causa delle difficoltà che si incontrano nel procurarsi alcuni prodotti di partenza; ma a superare tali difficoltà ci venne in aiuto la cortesia di alcuni colleghi, i quali gentilmente ci inviarono alcuni campioni originali delle sostanze da loro scoperte.

Dagli esempî che seguono, come si vedrà, risulta che alcune delle sostanze da noi prese in esame sono senza dubbio da considerarsi come vere aldeidi, mentre invece altre con tutta probabilità non contengono intatto il residuo caratteristico:

— COH

il quale perciò ha dovuto prendere parte alla formazione di qualche altro aggruppamento; man mano accenneremo alla nuova forma più probabile che avrà assunta la molecola.

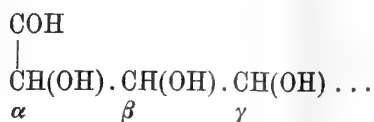
Il metodo di operare è quello che abbiamo più volte descritto.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

<sup>(2)</sup> A. Angeli, *Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs*. Stuttgart, 1908.

OSSIALDEIDI.

Ancora parecchi anni or sono noi avevamo osservato che il glucosio non forniva la nuova reazione; d'altra parte il dott. Ciusa <sup>(1)</sup> ha trovato che l'aldeide glicolica reagisce con tutta facilità, e per questa ragione abbiamo sottoposta all'indagine la serie dell'aldeidi ossidrilate:



allo scopo di determinare con sicurezza quale è la posizione dell'ossidrile che impedisce il compiersi della reazione; come si vedrà in seguito, la reazione incomincia a diventare negativa a partire dall'eritrosio, e da ciò si deve arguire che in questi casi l'ossidrile in posizione  $\gamma$  è quello che ostacola l'azione della biossiammoniaca.

*Aldeide glicolica.*  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{COH}$ . — L'azione della biossiammoniaca sopra questa sostanza, come si è detto, è stata studiata lo scorso anno dal dott. Ciusa; il prodotto che si forma presenta le reazioni degli acidi idrossammici e perciò essa si deve considerare come una vera aldeide.

*Aldeide glicerica.*  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH(OH)}. \text{COH}$ . — Ancora qualche anno addietro uno di noi aveva osservato che la biossiammoniaca reagisce sopra il liquido che si ottiene per diretta ossidazione della glicerina; siccome però in questo caso si ottiene un miscuglio complesso nel quale potevano essere contenute anche altre aldeidi diverse dalla glicerica, così abbiamo giudicato opportuno ripetere l'esperienza sopra un prodotto che presentasse tutte le garanzie di purezza volute. E perciò siamo partiti dall'aldeide glicerica preparata decomponendo l'acetale:



e noi porgiamo i più sentiti ringraziamenti al *chrmo* prof. A Wohl che ha messa a nostra disposizione una piccola quantità di questa costosa sostanza da lui scoperta.

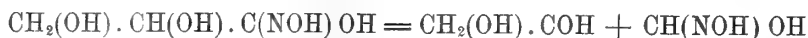
Seguendo le norme date da questo autore, l'acetale venne decomposto con acido solforico diluito e così si ottenne una soluzione acquosa dell'aldeide libera sopra la quale facemmo reagire l'acido benzolsolfoidrossammico <sup>(2)</sup> in presenza di idrato sodico. Il liquido, acidificato con acido acetico, venne in seguito trattato con soluzione di acetato di rame, il quale determina la formazione di un voluminoso precipitato di colore verde erba. Raccolto sopra

<sup>(1)</sup> Gazzetta Chimica, 38 (1907), vol. II, pag. 538.

<sup>(2)</sup> Questo prodotto viene fabbricato dalla casa Th. Schuchardt, Görlitz.

filtro e lavato abbondantemente con acqua, per successiva aggiunta di una goccia di acido solforico diluito e di percloruro di ferro, dà un liquido intensamente colorato in rosso violetto; segno non dubbio che si è formato l'acido idrossammico.

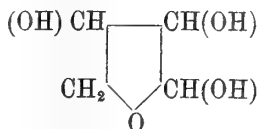
Siccome il precipitato del sale ramico tratteneva molta acqua e noi operavamo nella stagione invernale, per asciugarlo più presto lo ponemmo in una stufa la cui temperatura non poteva superare certamente 50°; ma dopo poco tempo avvertimmo che il sale, dapprima inodoro, sviluppava un odore che ricordava quello di alcune aldeidi alifatiche. In seguito lo decomponemmo egualmente con idrogeno solforato, ed il liquido, separato dal solfuro di rame, venne evaporato nel vuoto. Si ottenne così un prodotto incolore, cristallino che possiede i caratteri e la composizione dell'acido formidrossammico. Esso rappresenta senza dubbio un prodotto di idrolisi che ha subito l'acido glicerinidrossammico per azione del calore:



Non si è potuta ripetere l'esperienza perchè avevamo esaurita la provvista di acetale; ma il risultato dimostra egualmente ed in modo non dubbio che l'aldeide glicerica contiene nella sua molecola il residuo — COH.

Venne in seguito presa in esame una triossialdeide, e come tale scegliemmo un aldotetrosio, il

*d-Eritrosio*.  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COH}$ . — Venne preparato seguendo il metodo descritto da Otto Ruff, per azione dell'acqua ossigenata, in presenza di acetato ferrico, sopra l'arabonato di bario (1). Il prodotto così ottenuto si trattò nel solito modo con acido benzolsolfidrossammico in presenza di alcali: ma il liquido non presentava le reazioni caratteristiche degli acidi idrossammici e perciò la sostanza, contrariamente a quanto si ammette, molto probabilmente non contiene più intatto il residuo aldeidico; a differenza dei due casi precedentemente studiati, l'ossidrilile in posizione  $\gamma$  determina la formazione di un nuovo assetto che potrebbe avere la seguente forma:

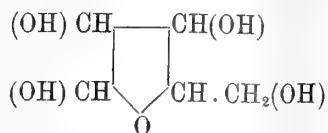


nel quale, come naturalmente anche in quelli che seguono, non si tiene conto della configurazione.

Reazione negativa si ebbe pure con un aldopentoso, il

(1) Berliner Berichte, XXXII, 3674.

*l-Arabinosio*.  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COH}$  e perciò anche a questa sostanza si è condotti ad attribuire una formola analoga alla precedente;



la quale giustificherebbe anche la facilità con cui queste sostanze forniscono furfurolo.

La soluzione dell'arabinosio, trattata nel solido modo con acido benzolsolfoidrossammico in presenza di alcali, ed in seguito acidificata con acido acetico, per aggiunta di acetato di rame dà un lieve precipitato; ma da gr. 0,70 di arabinosio si ebbero solamente gr. 0,07 di sale di rame, dovuto probabilmente a prodotti aldeidici formati per azione degli alcali ovvero contenuti come impurezze nel prodotto di partenza. Ad ogni modo, per assicurarci che l'arabinosio non viene modificato, prendemmo un gr. di questa sostanza, proveniente da Kahlbaum, e lo trattammo con gr. 1,5 di acido benzolsolfoidrossammico; reso alcalino con potassa si riscaldò lievemente a b. m. Il liquido ottenuto venne trattato con soluzione acetica di p-bromofenilidrazina, secondo le prescrizioni di Emilio Fischer <sup>(1)</sup>; si ebbe così un abbondante precipitato costituito del p-bromofenilidrazone mescolato con benzolsolfinato di p-bromofenilidrazina. Per separare l'idrazone da questo sale, si trattò il precipitato con soda: si raccoglie sopra filtro, si lava con acqua e poi si ricristallizza dall'alcool. Il prodotto così ottenuto è perfettamente identico a quello che per il confronto preparammo direttamente dall'arabinosio e p-bromofenilidrazina.

*Glucosio*.  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COH}$ . — Per le nostre esperienze ci servimmo di un magnifico prodotto proveniente da Kahlbaum. Il risultato anche in questo caso fu negativo, sia operando sopra soluzioni recenti, come anche sopra quelle preparate da parecchi giorni. Con il percloruro non si ha la caratteristica colorazione violetta e con acetato di rame si nota appena un lieve intorbidamento; dobbiamo però subito avvertire che lo stesso intorbidamento si osserva anche quando invece di glucosio si adopera levulosio cristallizzato di Kahlbaum. Nel dubbio che avesse potuto formarsi egualmente un acido idrossammico, ma che per la particolare struttura del prodotto non presentasse le solite reazioni che sono caratteristiche di questi acidi, giudicammo opportuno stabilire che il glucosio rimane realmente inalterato. A tale scopo un grammo di glucosio venne trattato con gr. 1,2 di acido benzolsolfoidrossammico, c. c. di acqua e c. c. 5

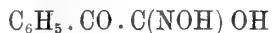
<sup>(1)</sup> Berliner Berichte, XXVII, 2491.

di soluzione di potassa al 50 %; dopo un'ora, si tratta nel solito modo con acido acetico e fenilidrazina e si ricavarono gr. 1,6 di fenilglucosazone. Ciò dimostra che il glucosio non prende parte alla reazione e rende probabile che anche a questa sostanza sia da attribuirsi una costituzione analoga a quella stabilita per i composti precedenti; tal fatto giustificherebbe la formula di struttura proposta da Tollens.

CHETOALDEIDI.

Naturalmente anche per questo gruppo di sostanze, abbiamo impiegato composti nei quali il residuo chetonico è situato in differenti posizioni rispetto al gruppo aldeidico ed anche in questo caso i risultati sono stati molto diversi fra di loro.

*Fenilgliossal.*  $C_6H_5 \cdot CO \cdot COH$ . — Lo preparammo secondo le indicazioni di Pechmann, partendo dall'isonitrosoacetofenone. Venne trattato in presenza di acqua con le quantità calcolate di acido benzolsolfoidrossammico e soda caustica, operando sopra piccole porzioni per volta. Dopo aggiunta di acido acetico, il liquido si colora intensamente in violetto; con percloruro di ferro e con acetato di rame fornisce un abbondante precipitato verde giallognolo che venne lavato con molta acqua. Per avere l'acido libero si fa passare una corrente di idrogeno solforato nel sale sospeso in acqua, ed il liquido separato dal solfuro di rame si evapora nel vuoto. Si ottiene così uno sciroppo impregnato di cristalli che vennero purificati dal benzolo bollente in cui sono pochissimo solubili; i cristalli più belli fondono verso  $128^\circ$ , danno in modo marcatissimo con percloruro di ferro la reazione degli acidi idrossammici e con acetato di rame forniscono un precipitato giallo verde. Ma l'acido è oltremodo alterabile e per quanto si purifichi dal benzolo ovvero da poca acqua, si ottiene sempre inquinato da una piccola quantità di resina che non ci permise di avere dati analitici perfettamente soddisfacenti; tuttavia non v'ha dubbio che si tratti dell'acido idrossammico:



e perciò le chetoaldeidi che contengono il carbonile chetonico in posizione  $\alpha$  si devono riguardare come vere aldeidi.

*Formilacetofenone.*  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COH$  ovvero  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH = CH(OH)$ . — Ottenuto dall'acetofenone e formiato di amile. Non fornisce le reazioni degli acidi idrossammici e questo fatto costituisce un'altra prova che queste sostanze sono da considerarsi come derivati ossimetilenici conformemente alla seconda formula.

*Aldeide levulinica.*  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COH$ . — Un campione di questa interessante sostanza ci venne gentilmente regalato dal suo scopritore, il prof. Harries dell'Università di Kiel. Anche questa sostanza sottoposta al solito trattamento non fornì la reazione degli acidi idrossammici;



ciò rende probabile che il residuo aldeidico abbia concorso a dare alla molecola un nuovo assetto.

*Glucosone.*  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{COH}$ . — La soluzione di questo composto, ottenuto dal corrispondente glucosazone col metodo descritto da Emilio Fischer, ha fornito del pari reazione negativa. E siccome, come prima si è visto, il carbonile prossimo al gruppo aldeidico non impedisce l'addizione della biossiammoniaca, ne viene di conseguenza che anche in questo caso la reazione è ostacolata da un ossidrile, e probabilmente da quello in posizione  $\gamma$ .

#### ALDEIDI CONTENENTI AZOTO.

Le sostanze di queste serie sono ancora note in piccolo numero, e perciò le nostre esperienze hanno dovuto limitarsi a pochi esempî scelti fra i più facilmente accessibili. E dobbiamo subito avvertire che, in questi casi, sembra che le ordinarie reazioni che servono a caratterizzare gli acidi idrossammici che dovrebbero formarsi vengano turbate dall'azoto che contengono; così p. e. finora non ci fu possibile avere i sali di rame; ciò può dipendere dal fatto che l'azoto rende ancora più debole il carattere acido già per conto proprio debolissimo di questi composti, ovvero dalla formazione di prodotti complessi che non presentano più i caratteri degli ordinari sali di rame.

*Amminoacetaldeide.*  $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{COH}$ . — La soluzione del cloridrato di questa base venne preparata dal corrispondente acetale seguendo le prescrizioni date da Emilio Fischer, e si trattò nel solito modo con la quantità calcolata di acido benzolsolfidrossammico ed operando rapidamente con eccesso di soda al 10 %. Si forma tosto un precipitato bianco caseoso che si ridiscioglie completamente per riscaldamento a b. m. Il liquido acidificato con acido acetico venne trattato con acido picrico e così si ottiene un abbondante precipitato giallo che fonde verso  $108^\circ$  con decomposizione. All'analisi diede numeri che concordano con quelli richiesti dal picrato:

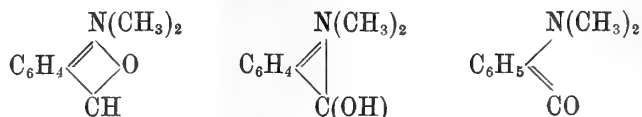


*Aldeide  $\delta$ -amminovalerianica.*  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ . — Anche questa sostanza reagisce con la biossiammoniaca, come ha trovato Rimini <sup>(1)</sup> ancora parecchi anni or sono.

*p-Dimetilamminobenzaldeide.*  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COH}$ . — Anche questa sostanza non presenta le reazioni degli acidi idrossammici, e, dopo averla trattata nel solito modo con acido benzolsolfidrossammico si riottiene inalterata. Questa è la prova più sicura che la sostanza non prende parte alla reazione. Ciò renderebbe dunque probabile che anche questo composto non contenga intatto il residuo — COH; ma in questo caso riesce alquanto diffi-

<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti, 10 (1901), 1° sem., pag. 355.

cile l'indagare quale sia il nuovo assetto che avrà assunto la molecola. Le possibilità sono numerose, come p. e. le seguenti:

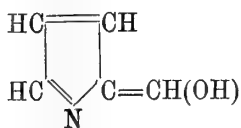


nel residuo aromatico delle quali sarebbero contenuti due doppi legami come nei chinoni. Bisogna però subito notare che secondo la terza formola, la sostanza dovrebbe presentare talune delle reazioni che sono proprie dei chetoni, e che in questi ultimi anni sono state studiate sopra tutto per opera di Standinger.

Come gentilmente mi comunica il prof. Franz Sachs di Berlino, farò notare che questa aldeide purificata per cristallizzazione si presenta sempre giallognola e che conserva lo stesso colore anche quando si distilla nel vuoto.

A questo riguardo crediamo opportuno di porre in rilievo che, in generale, non presentano la nuova reazione nessuna delle aldeidi che si preparano col metodo di Reiner e Tiemann, vale a dire per azione del cloroformio in presenza di alcali. Reazione negativa si ebbe infatti anche con le ossialdeidi aromatiche, mentre invece reagiscono gli eteri corrispondenti. Non è quindi escluso che, almeno nelle condizioni in cui si opera, anche queste sostanze non contengano più il residuo aldeidico intatto.

*Aldeidi pirroliche ed indoliche*, che del pari vengono preparate per azione del cloroformio e potassa sopra gli indoli e pirroli. Anche queste sostanze non reagiscono con la biossiammoniaca, ed ancora lo scorso anno <sup>(1)</sup> abbiamo dimostrato che tali composti sono con tutta probabilità da riguardarsi come derivati ossimetilenici, p. e.



perchè si possono preparare anche per azione degli eteri formici in presenza di sodio metallico.

Continueremo lo studio di queste reazioni.

(1) Questi Rendiconti 16 (1907), 1° sem., pag. 382.

**Matematica.** — *Sulla formula integrale di Fourier* <sup>(1)</sup>. Nota di LUCIANO ORLANDO, presentata dal Corrispondente T. LEVI-CIVITA.

Nel classico trattato di fisica matematica di Riemann-Weber <sup>(2)</sup> è contenuto quanto basta per asserire che la formula integrale di Fourier si può considerare stabilita quando sia stabilita la formula preliminare

$$(1) \quad \int_0^\infty d\alpha \int_c^\infty \psi(\lambda) \cos \alpha\lambda d\lambda = 0 \quad (c > 0).$$

Il numero positivo fisso  $c$ , che figura in questa formula, si può ritenere arbitrariamente alto, per virtù di quest'altra relazione

$$\int_0^\infty d\alpha \int_b^c \psi(\lambda) \cos \alpha\lambda d\lambda = 0 \quad (b > 0),$$

chiaramente e rigorosamente dimostrata nel medesimo libro.

Per la validità della (1) sono ivi imposte alcune condizioni alla funzione  $\psi(\lambda)$ . Accettando senz'altro quelle che non hanno relazione col limite infinito dell'integrale che figura a destra nella (1), fissiamo invece l'attenzione sulle tre seguenti:

I. Esiste un numero fisso  $c$ , tale che per  $\lambda \geq c$  la funzione  $\psi(\lambda)$  non cresca mai o non decresca mai col crescere di  $\lambda$  (qui la considereremo, per esempio, non crescente).

II. La funzione  $\psi(\lambda)$  tende a zero per  $\lambda$  infinito (supporremo dunque che  $\psi(\lambda)$  per  $\lambda \geq c$  non sia negativa).

III. L'integrale  $\int_0^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} d\lambda$  è convergente.

La dimostrazione contenuta nel Riemann-Weber è, come ha recentemente osservato il Pringsheim <sup>(3)</sup>, fondata sopra un equivoco. Il Pringsheim

<sup>(1)</sup> Nota pervenuta all'Accademia il 16 settembre 1908.

<sup>(2)</sup> Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik. V. il secondo capitolo del primo volume.

<sup>(3)</sup> In un articolo sull'integrale di Fourier, inserito nei Jahresberichte der deutschen Mathematiker-vereinigung (B. XVII, 1907), il Pringsheim osserva che il Weber scrive abusivamente la formula

$$\int_0^\mu d\alpha \int_c^\infty \psi(\lambda) \cos \alpha\lambda d\lambda = \int_0^\infty \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin \lambda\mu d\lambda,$$

dalla quale poi si deduce la (1). Questi punti poco chiari del Riemann-Weber costituiscono una rarissima singolarità nella limpida eleganza dell'ottimo libro.

afferma che, ciò nonostante, il teorema è valido, e che anzi bastano le sole condizioni I e II, fra le tre che qui abbiamo scritte, perchè si possa rigorosamente stabilirlo. Aspettando che l'illustre Autore abbia reso nota la sua dimostrazione, noi non crediamo, intanto, inutile darne una, rigorosa e semplice.

Poniamo

$$f(\alpha) = \int_c^\infty \psi(\lambda) \cos \alpha \lambda \, d\lambda,$$

e vediamo di provare che  $f(\alpha)$  è, per ogni  $\alpha > 0$ , una funzione continua di  $\alpha$ . Che, intanto, per ogni  $\alpha > 0$ , l'integrale converga, si deduce agevolmente dal § 7 del primo volume del Riemann-Weber.

Se ora  $\gamma$  e  $\nu$  sono due numeri positivi non inferiori a  $c$ , il secondo teorema della media ci permette di scrivere

$$(2) \quad \int_\gamma^\nu \psi(\lambda) \cos \alpha \lambda \, d\lambda = \psi(\gamma) \frac{\sin \alpha \xi - \sin \alpha \gamma}{\alpha} + \psi(\nu) \frac{\sin \alpha \nu - \sin \alpha \xi}{\alpha}$$

dove  $\xi$  è un numero intermedio fra  $\gamma$  e  $\nu$ . La convergenza dell'integrale  $f(\alpha)$  assicura che il secondo membro ha, per  $\nu$  infinito, un limite ben preciso.

Ma  $\psi(\nu)$  tende a zero, il suo coefficiente non supera  $\frac{2}{\alpha}$ , come il coefficiente di  $\psi(\gamma)$ , dunque possiamo scrivere la formula

$$\left| \int_\gamma^\infty \psi(\lambda) \cos \alpha \lambda \, d\lambda \right| \leq \frac{2\psi(\gamma)}{\alpha}.$$

Per  $\gamma$  abbastanza grande, il secondo membro è una quantità arbitrariamente piccola. Se facciamo variare  $\alpha$ , in modo che, nel variare, non diventi più piccolo di un numero positivo fisso  $\varepsilon$ , allora l'oscillazione di quest'integrale si può considerare arbitrariamente piccola, per  $\gamma$  abbastanza grande.

Fissato ad arbitrio un numero positivo  $\omega$ , piccolo quanto si voglia, esisterà dunque un numero fisso  $\gamma$  tale che l'oscillazione di quest'integrale non passi  $\frac{\omega}{2}$ .

Ma, se facciamo variare  $\alpha$  abbastanza poco, anche l'integrale

$$\int_c^\gamma \psi(\lambda) \cos \alpha \lambda \, d\lambda$$

oscillerà meno di  $\frac{\omega}{2}$ . Infatti si può scrivere

$$\left| \int_c^\gamma \psi(\lambda) [\cos (\alpha + h) \lambda - \cos \alpha \lambda] \, d\lambda \right| = 2 \left| \int_c^\gamma \psi(\lambda) \sin \frac{h\lambda}{2} \sin \left( \alpha + \frac{h}{2} \right) \lambda \, d\lambda \right|.$$

Ora, il modulo di  $\sin\left(\alpha + \frac{h}{2}\right)\lambda$  non oltrepassa 1, il modulo di  $\sin\frac{h\lambda}{2}$  non oltrepassa  $\frac{h\lambda}{2}$ , dunque l'oscillazione dell'integrale che stiamo esaminando non oltrepassa  $|h| \int_c^\gamma \lambda \psi(\lambda) d\lambda$ , e, come tale, si può, per  $h$  abbastanza vicino a zero, ridurre  $< \frac{\omega}{2}$ .

Ricomponendo  $f(\alpha)$  come segue:

$$f(\alpha) = \int_c^\gamma \psi(\lambda) \cos \alpha \lambda d\lambda + \int_\gamma^\infty \psi(\lambda) \cos \alpha \lambda d\lambda,$$

noi vediamo che, se  $\alpha > 0$  varia abbastanza poco, la funzione  $f(\alpha)$  oscilla meno di  $\omega$ ; ciò significa che  $f(\alpha)$  è una funzione continua di  $\alpha$  per ogni  $\alpha > 0$ .

Notiamo che dalla (2) si ricava

$$(3) \quad \int_\gamma^\infty \psi(\lambda) \cos \alpha \lambda d\lambda = \psi(\gamma) \frac{\sin \alpha \varrho - \sin \alpha \gamma}{\alpha}$$

dove  $\varrho$  è una funzione di  $\alpha$ , sulla quale non possiamo dire nulla di preciso; ma invece  $\sin \alpha \varrho$  è una funzione continua di ogni  $\alpha > 0$ , la quale non esce mai dall'intervallo  $(-1, 1)$ .

La formula (3) è valida per ogni  $\gamma \geq c$ ; col variare di  $\gamma$ , varia generalmente anche  $\sin \alpha \varrho$ , ma sempre fra  $-1$  e  $1$ ; e il coefficiente di  $\psi(\gamma)$  non supera  $\frac{2}{\alpha}$ .

La funzione  $f(\alpha)$ , essendo continua, è integrabile in ogni intervallo  $(\varepsilon, \mu)$ , limitato da due arbitrari numeri positivi  $\varepsilon, \mu$ .

Supponendo dunque che  $\varepsilon < 1$  e  $\mu > \varepsilon$  siano due numeri positivi fissi, noi possiamo scrivere

$$(4) \quad \int_\varepsilon^\mu d\alpha \int_c^\nu \psi(\lambda) \cos \alpha \lambda d\lambda = \int_c^\nu \psi(\lambda) d\lambda \int_\varepsilon^\mu \cos \alpha \lambda d\alpha \\ = \int_c^\nu \psi(\lambda) \frac{\sin \mu \lambda - \sin \varepsilon \lambda}{\lambda} d\lambda.$$

Ma la convergenza dell'integrale  $f(\alpha)$  mostra che, fissato ad arbitrio un numero positivo  $\omega$ , quanto si voglia piccolo, si può, per  $\nu$  abbastanza alto, porre

$$\left| \int_\nu^\infty \psi(\lambda) \cos \alpha \lambda d\lambda \right| < \frac{\omega}{\mu - \varepsilon}.$$

Si deduce che il primo membro di (4) ha un limite ben preciso per  $\nu$  infinito, e si può scrivere

$$(5) \quad \int_{\varepsilon}^{\mu} d\alpha \int_c^{\infty} \psi(\lambda) \cos \alpha \lambda d\lambda = \int_c^{\infty} \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin \mu \lambda d\lambda - \\ - \int_c^{\infty} \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin \varepsilon \lambda d\lambda .$$

Ora noi applichiamo alle due funzioni  $\frac{\psi(\lambda)}{\lambda}$  e  $\sin \mu \lambda$  una formula come la (3), la quale è invece relativa alle due funzioni  $\psi(\lambda)$  e  $\cos \lambda$ . Otteniamo

$$\left| \int_c^{\infty} \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin \mu \lambda d\lambda \right| \leq \frac{2\psi(c)}{\mu c}$$

o anche

$$(6) \quad \lim_{\mu \rightarrow \infty} \int_c^{\infty} \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin \mu \lambda d\lambda = 0 .$$

Esaminiamo poi l'altro integrale che figura nel secondo membro della (5). Esso si può decomporre come segue:

$$(7) \quad \int_c^{\infty} \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin \varepsilon \lambda d\lambda = \int_c^{\gamma} \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin \varepsilon \lambda d\lambda \\ + \int_{\gamma}^{\infty} \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin \varepsilon \lambda d\lambda .$$

Ora, qualunque siano i due numeri positivi  $l$  ed  $L$ , e comunque  $L$  cresca, l'integrale  $\int_l^L \frac{\sin \lambda}{\lambda} d\lambda$  resta sempre entro limiti fissi. Tenendo presente ciò, noi possiamo nel secondo integrale del secondo membro di (7) operare la sostituzione  $\lambda' = \varepsilon \lambda$ , dove  $\lambda'$  è la nuova variabile d'integrazione. Sopprimendo l'accento, otteniamo

$$\int_{\gamma \varepsilon}^{\infty} \psi \left( \frac{\lambda}{\varepsilon} \right) \frac{\sin \lambda}{\lambda} d\lambda .$$

Ma, scrivendo

$$\int_{\gamma \varepsilon}^{\nu} \psi \left( \frac{\lambda}{\varepsilon} \right) \frac{\sin \lambda}{\lambda} d\lambda = \psi(\gamma) \int_{\gamma \varepsilon}^{\xi} \frac{\sin \lambda}{\lambda} d\lambda + \psi \left( \frac{\nu}{\varepsilon} \right) \int_{\xi}^{\nu} \frac{\sin \lambda}{\lambda} d\lambda ,$$

dove  $\xi$  è un numero fra  $\gamma \varepsilon$  e  $\nu > \gamma$ , noi vediamo che si può fissare  $\gamma$  così alto, che, qualunque sia  $\varepsilon < 1$ , e qualunque sia  $\nu > \gamma$ , quest'espressione diventi vicina a zero più del numero arbitrario fisso  $\frac{\omega}{2}$ . Fissato in tal modo

$\gamma$ , basterà ora assumere  $\varepsilon$  abbastanza piccolo perchè anche la funzione di  $\varepsilon$

$$\int_c^\gamma \frac{\psi(\lambda)}{\lambda} \sin \varepsilon \lambda d\lambda$$

risulti vicina a zero più di  $\frac{\omega}{2}$ .

Con ciò, il primo membro di (7) risulterà vicino a zero più di  $\omega$ ; dunque possiamo dire che esso tende a zero per  $\varepsilon = 0$ . Ma la (6) già indica che anche il primo integrale del secondo membro di (5) tende a zero per  $\mu$  infinito; dunque risulta senz'altro dimostrata la (1), che volevamo stabilire.

Come si vede, non abbiamo adoperato la condizione III relativa alla funzione  $\psi(\lambda)$ , ma soltanto la I e la II. La I si potrebbe alquanto ampliare, ma ciò complicherebbe la dimostrazione. Comunque sia, la condizione III è superflua, come aveva già asserito il Pringsheim.

**Matematica.** — *Sui criterii d'integrabilità finita di una equazione di Riccati.* Nota del dott. CARMINE AJELLO, presentata dal Corrispondente E. PASCAL.

Ultimamente il prof. Pascal, in due Note <sup>(1)</sup>, ha considerato i casi di integrabilità finita di una equazione di Riccati del tipo

$$(1) \quad y' + y^2 = S$$

con  $S = Ax^{2\lambda-2} + Bx^{\lambda-2} + Cx^{-2}$ , già considerata da Eulero, e comprendente i casi considerati da Malmstèn, da Brioschi e da Siacci.

Ora io mi propogo in questa Nota di studiare i casi d'integrabilità della equazione del medesimo tipo, dove però S abbia la forma più generale

$$S = a_0 x^{m\lambda-2} + a_1 x^{(m-1)\lambda-2} + \dots + a_{m-1} x^{\lambda-2} + a_m x^{-2}.$$

In questa ricerca mi avvalgo dei risultati ottenuti dal Liouville nella sua *Mémoire sur l'intégration d'une classe d'équations différentielles du second ordre en quantités finies explicites* e nelle sue *Remarques nouvelles sur l'équation de Riccati* <sup>(2)</sup>, e poi dal Genocchi nei suoi *Studi intorno ai casi di integrazione finita* <sup>(3)</sup>.

Con la solita nota trasformazione la (1) si riduce alla equazione di 2° ordine

$$(2) \quad z'' = Sz,$$

e poi con l'altra trasformazione

$$x = t^{\frac{1}{\lambda}}, \quad z = vt^{\frac{1-\lambda}{2\lambda}},$$

<sup>(1)</sup> Rendiconti dell'Accademia delle Scienze di Napoli, 1903 e 1908.

<sup>(2)</sup> Journal de Mathématiques, 1<sup>er</sup> sér., t. IV, VI,

<sup>(3)</sup> Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino, tomi XXIII e XXVIII.

abbiamo la

$$(3) \quad v'' = \left[ M_1 t^{m-2} + M_2 t^{m-3} + \dots + M_{m-2} t + A + \frac{B}{t} + \frac{C}{t^2} \right] v,$$

dove

$$C = \frac{4a_m + 1 - \lambda^2}{4\lambda^2},$$

e tutti gli altri coefficienti sono rispettivamente quelli della (2) divisi per  $\lambda^2$ , e propriamente

$$M_1 = \frac{a_0}{\lambda^2}, \quad M_2 = \frac{a_1}{\lambda^2}, \quad \dots, \quad A = \frac{a_{m-2}}{\lambda^2}, \quad B = \frac{a_{m-1}}{\lambda^2}.$$

Dal numero 7 della prima Memoria del Genocchi, si deduce che se C non è della forma  $\beta(\beta + 1)$ , essendo  $\beta$  un numero commensurabile e positivo, la (3) non ammette integrale algebrico. E siccome è

$$C = \frac{4a_m + 1 - \lambda^2}{4\lambda^2},$$

ponendo

$$l = \sqrt{1 + 4a_m},$$

si avrà che dovrà essere commensurabile la frazione  $\frac{l}{\lambda}$ , ed almeno una delle due quantità  $1 + \frac{l}{\lambda}$ ,  $1 - \frac{l}{\lambda}$  dovrà essere positiva.

Se poi C od  $\frac{l}{\lambda}$  non soddisfano a queste condizioni, ed è certo perciò che non esiste integrale algebrico per la (3), dobbiamo, seguendo il criterio del Liouville, ricercare se la equazione

$$(4) \quad \frac{du}{dt} + u^2 = \left[ M_1 t^{m-2} + M_2 t^{m-3} + \dots + A + \frac{B}{t} + \frac{C}{t^2} \right],$$

che si ottiene ponendo nella (3)

$$v = e^{\int u dt},$$

ammetta o pur no integrali razionali.

Ora, con un ragionamento analogo a quello adoperato dal Liouville e poi dal Genocchi nelle citate Memorie e per casi simili, si riconosce che se la (4) ammette un integrale razionale, esso non potrà avere altra forma che

$$(5) \quad u = \pm Q + \frac{h}{t} + h \left[ \frac{1}{t - a_1} + \frac{1}{t - a_2} + \dots + \frac{1}{t - a_i} \right],$$



$h$  potendo essere solo zero od uno,  $k$  essendo radice della  $k(k-1) = C$ , e  $Q$  essendo la parte intera della radice quadrata di

$$M_1 t^{m-2} + M_2 t^{m-3} + \dots + A + \frac{B}{t} + \frac{C}{t^2}$$

ordinata secondo le potenze decrescenti di  $t$ .

Se  $m$  è dispari,  $Q$  non potrà essere mai razionale, e quindi ricaviamo da ciò il primo risultato che: *la (2) non è mai integrabile con un numero finito di segni algebrici, esponenziali e logaritmici quando  $m$  è dispari e maggiore di 1.*

Consideriamo ora il caso di  $m$  pari; ponendo

$$m = 2\varrho$$

$$\begin{aligned} Q &= A_0 t^{\varrho-1} + A_1 t^{\varrho-2} + \dots + A_{\varrho-2} t + A_{\varrho-1}, \\ Q^2 &= [M_1 t^{2\varrho-2} + M_2 t^{2\varrho-3} + \dots + M_{2\varrho-2} t + A] = \\ &= P_0 t^{\varrho-2} + P_1 t^{\varrho-3} + \dots + P_{\varrho-3} t + P_{\varrho-2}; \end{aligned}$$

e tenendo conto della (5), la (4) si trasforma in

$$\begin{aligned} (6) \quad & P_0 t^{\varrho-2} + P_1 t^{\varrho-3} + \dots + P_{\varrho-2} - \frac{B}{t} \pm \frac{dQ}{dt} \pm 2Q \frac{k}{t} \pm \\ & \pm 2Qh \left[ \frac{1}{t-a_1} + \frac{1}{t-a_2} + \dots + \frac{1}{t-a_i} \right] + \\ & + \frac{2kh}{t} \left[ \frac{1}{t-a_1} + \frac{1}{t-a_2} + \dots + \frac{1}{t-a_i} \right] + \\ & + \frac{2h^2}{t-a_1} \left[ \frac{1}{t-a_2} + \frac{1}{t-a_3} + \dots + \frac{1}{t-a_i} \right] + \dots = 0. \end{aligned}$$

Ed eguagliando a zero prima di tutto il coefficiente della potenza più elevata di  $t$ , abbiamo la duplice condizione

$$\pm P_0 - (\varrho - 1) A_0 - 2kA_0 - 2iA_0 = 0,$$

dove  $i$  indica il numero delle  $a_1, a_2, \dots, a_i$ .

Se ne deduce che deve essere

$$(7) \quad \pm \frac{P_0}{2A_0} - \frac{2k + \varrho - 1}{2} = i$$

con  $i$  intero nullo o positivo.

Se una di queste condizioni si avvera, la (3) può essere soddisfatta da un valore

$$(8) \quad v = e^{\pm \int Q dt} \cdot t^k \cdot Z^h,$$

prendendo dei due segni quello che deve prendersi per  $P_0$  nella (7), ed essendo

$$Z = (t - a_1)(t - a_2) \dots (t - a_i)$$

un polinomio di grado  $i$ , ed  $i$  precisamente quel numero intero nullo o positivo trovato sopra.

Eguagliando a zero gli altri coefficienti della (6) si otterrebbero, oltre le (7), altre  $i + \varrho - 1$  equazioni, tenendo conto di un sol segno, mentre le  $a$  da determinare sono  $i$ . Si hanno dunque  $\varrho - 1$  condizioni per la esistenza di un integrale particolare e  $2(\varrho - 1)$  per quella dell' integrale generale della (2) in forma finita esplicita; bene inteso, oltre le (7).

Ma noi preferiamo di sostituire nella (3) il valore di  $v$  dato dalla (8), dopo di aver posto

$$Z = t^i + h_1 t^{i-1} + h_2 t^{i-2} + \dots + h_{i-1} t + h_i, \quad (\text{supposto } h = 1).$$

Così facendo, si ottiene il sistema:

$$(9) \left\{ \begin{array}{l} (\alpha) \left\{ \begin{array}{l} (\pm 2k A_{\varrho-1} - B) h_i \pm 2k h_{i-1} = 0 \\ [P_{\varrho-2} \pm (2k + 1) A_{\varrho-2}] h_i + [\pm (2k + 2) A_{\varrho-1} - B] h_{i-1} + \\ \qquad \qquad \qquad + 2(1 \pm 2k) h_{i-2} = 0 \\ \dots \dots \dots \\ [P_{\varrho-i} \pm (2k + i - 1) A_{\varrho-i}] h_i + \\ \qquad \qquad \qquad + [P_{\varrho-(i-1)} \pm (2k + i) A_{\varrho-(i-1)}] h_{i-1} + \dots \\ \dots + [P_{\varrho-2} \pm (2k + 2(i - 2) + 1) A_{\varrho-2}] h_2 + \\ \qquad + [\pm 2k A_{\varrho-1} - B \pm 2(i - 1) A_{\varrho-1}] h_1 = -[\pm 2k + i - 1] i \end{array} \right. \\ \\ (\beta) \left\{ \begin{array}{l} P_1 \pm (2k + \varrho - 2) A_1 \pm 2i A_1 + \\ \qquad \qquad \qquad + [P_0 \pm (2k + \varrho - 1) A_0 \pm 2(i - 1) A_0] h_1 = 0 \\ P_2 \pm (2k + \varrho - 3) A_2 \pm 2i A_2 + \\ \qquad \qquad \qquad + [P_1 \pm (2k + \varrho - 2) A_1 \pm 2(i - 1) A_1] h_1 + \\ \qquad \qquad \qquad + [P_0 \pm (2k + \varrho - 1) A_0 \pm 2(i - 2) A_0] h_2 = 0 \\ \dots \dots \dots \\ \pm 2i A_{\varrho-1} - B \pm 2k A_{\varrho-1} + \\ \qquad \qquad \qquad + [P_{\varrho-2} \pm (2k + 1) A_{\varrho-2} \pm 2(i - 1) A_{\varrho-2}] h_1 + \dots = 0. \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Prendendo una volta i segni superiori, un'altra volta quelli inferiori, secondo che delle (7) si avvera quella col segno + o quella col segno - per  $P_0$ , si ottiene un sistema nel quale le  $(\alpha)$ , che sono  $i$ , servono a determinare le  $h$  e quindi la  $Z$ , e le  $(\beta)$  forniscono le  $\varrho - 1$  condizioni che insieme alla (7), si debbono avverare per l'esistenza di un integrale parti-

colare. Se si avverano entrambe le (7), è chiaro che si hanno dalle (9) due sistemi corrispondenti  $(\alpha)$  e  $(\beta)$  ed  $(\alpha')$  e  $(\beta')$ , quindi  $2(q-1)$  condizioni, oltre le due (7), per l'esistenza dell'integrale generale. Può dirsi più brevemente che le condizioni per la integrabilità sono le stesse che occorrono per la compatibilità di ognuno dei due sistemi  $(\alpha)$ ,  $(\beta)$  ed  $(\alpha')$ ,  $(\beta')$  nelle incognite  $h$ . Se la compatibilità sussiste per uno solo di essi, si ha un integrale particolare; se per tutti e due, separatamente considerati, se ne hanno due e quindi l'integrale generale.

Fermiamoci ora a considerare un poco più profondamente le (7), ed osserviamo anzitutto che la somma dei loro primi membri è eguale ad

$$(10) \quad 1 - q - 2k.$$

Ciò posto è evidente che se  $C \leq 0$ , non potendo essere  $k < 0$ , quella somma sarà certamente negativa, e perciò in quel caso le (7) non potranno coesistere, ossia: *la (2) non potrà ammettere integrale generale finito se  $C \leq 0$ .*

Ma se  $C > 0$ , esiste un valore negativo di  $k$ , e se questo è tale da rendere positiva o nulla quella somma, allora è possibile la esistenza dello integrale generale finito nel senso sopra detto.

Per avverarsi ciò dev'essere

$$C \geq \frac{q^2 - 1}{4};$$

ma per l'esistenza dell'integrale generale, quella somma espressa dalla (10) deve essere anche intera: dunque

$$2k = 1 - \sqrt{1 + 4C}$$

dev'essere intero, e perciò deve aversi

$$\sqrt{1 + 4C} = n \quad (n \text{ intero positivo})$$

ossia

$$C = \frac{n^2 - 1}{4}, \quad \text{con } n \geq q.$$

Ora, ricordando che

$$C = \frac{4a_m + 1 - \lambda^2}{4\lambda^2},$$

e ponendo  $l = \sqrt{1 + 4a_m}$ , si ricava

$$(11) \quad \frac{l}{\lambda} = \pm n, \quad \text{con } n \geq q.$$

In conclusione la (11) è condizione necessaria per la esistenza dello integrale generale della (2) in forma finita esplicita. Se essa non si verifica,

allora è possibile che si verifichi una sola delle (7), ossia che esista un solo integrale particolare della (2) di tal forma, ed in questo caso si può dire che l'integrale generale è ancora esprimibile sotto forma finita se ai segni algebrici, esponenziali e logaritmici si aggiunge anche il segno di integrale indefinito.

Facciamo ora qualche applicazione.

Si debba integrare l'equazione:

$$(12) \quad y'' - \left[ \lambda^2 x^{4\lambda-2} + \lambda^2 \sqrt{2} x^{3\lambda-2} + \frac{3\lambda^2}{2} x^{2\lambda-2} + \lambda^2 \sqrt{2} x^{\lambda-2} + \frac{9\lambda^2 - 1}{4} x^{-2} \right] y = 0.$$

Qui si ha

$$\frac{l}{\lambda} = 3$$

e  $3 > \rho$ , essendo  $\rho = 2$ .

Per la determinazione delle A è facile vedere che si hanno le seguenti equazioni:

$$\frac{a_{s-1}}{\lambda^2} = M_s = \sum_{r=0}^{s-1} A_r A_{s-(r+1)}, \quad (s = 1, 2, 3, \dots, \rho);$$

e per la determinazione di  $P_0$  si ha la formola

$$P_0 = \sum_{r=1}^{\rho-1} A_r A_{\rho-r} - M_{\rho+1}.$$

Nel caso della (12) si ha

$$A_0 = 1, \quad A_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad Q = x + \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad 2k = -2, \quad P_0 = A_1^2 - A = -1$$

e per  $i$  si hanno i due valori uno e zero.

Dalle (9) relative al caso attuale si ricava

$$h_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}},$$

e perciò l'integrale generale della equazione proposta è

$$y = C_1 e^{\frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{\sqrt{2}}x} \cdot x^{-1} \left( x - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) + C_2 e^{-\frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{\sqrt{2}}x} \cdot x^{-1}.$$

Vediamo, terminando, come dalle cose su esposte si possano dedurre le condizioni per la integrabilità pel caso di  $m = 2$ , già considerato dal prof. Pascal (1).

(1) Vedi Note citate.

Per  $m = 2$  deve aversi

$$\frac{l}{\lambda} = \pm n \quad (n \text{ intero } > 1).$$

Poi si ha

$$P_0 = B = \frac{a\lambda}{\lambda^2} = \frac{a}{\lambda} \quad \text{ed} \quad A_0 = \frac{1}{\lambda},$$

cosicchè le (7) in questo caso, notando che

$$k = \frac{\lambda \pm l}{2\lambda},$$

diventano:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{(a-1)\lambda \pm l}{2\lambda} = \text{intero nullo o positivo} \\ \frac{-(a+1)\lambda \pm l}{2\lambda} = \text{ " " " " } \end{array} \right.$$

Sono queste le condizioni trovate dal prof. Pascal come *sufficienti*; ma ora, in conseguenza dei risultati di questa Nota, resta assodato che esse sono anche *necessarie*.

### Chimica — Sui composti del piombo con l'acido nitroso (1).

Nota di ALBERTO CHILESOTTI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

5. *Scomposizione idrolitica del sale*  $\text{Pb(OH)}_2 \cdot \text{Pb(NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Come si disse in una precedente Comunicazione, la regola delle fasi permette di stabilire se e quali tra i prodotti della scomposizione idrolitica di un sale si devono considerare come individui chimici. Il Cox (2) per es. ha utilizzato con successo questo principio per determinare quali sali basici di mercurio siano composti chimici definiti. Qualche cosa di simile parve si potesse tentare anche per i nitriti basici di piombo. Il principio del metodo si può spiegare come segue.

Si abbia un sale  $\text{M} \cdot \text{A}_2$  che per idrolisi dia origine ad un sale basico secondo l'equazione schematica:  $n \text{M} \cdot \text{A}_2 + m \text{H}_2\text{O} = m \text{AH} + \text{M}_n \text{A}_{2n-m} \text{OH}_m$ . Se si tratta con acqua una quantità tale di  $\text{M} \cdot \text{A}_2$  da avere ad una data temperatura e pressione un eccesso del sale  $\text{M} \cdot \text{A}_2$  indisciolto insieme ad una certa quantità del sale basico formato (generalmente meno solubile) e supposto raggiunto l'equilibrio, si avrà un sistema monovariante. Infatti il sistema è formato di tre componenti  $\text{AH}$ ,  $\text{M(OH)}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , di due fasi solide

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Elettrochimica del R. Politecnico di Torino.

(2) Zft. f. anorg. Chem. 40 (1904), pag. 146.

(i due sali  $M \cdot A_2$  e  $M_n A_{2n-m} (OH)_m$ ), una fase liquida (la soluzione satura a quella temperatura e pressione) e la fase gassosa (il vapore): ossia in tutto quattro fasi e due varianti indipendenti, temperatura e pressione.

Per la regola delle fasi <sup>(1)</sup> la varianza del sistema è  $F = 3 + 2 - 4 = 1$ , cioè il sistema è monovariante. Ossia ad ogni data temperatura corrisponde una pressione ed una concentrazione determinata, il sistema restando in equilibrio. Se quindi si agita con acqua il sale da scomporre fino ad avere il sistema in equilibrio, e, restando fisse la temperatura e la pressione, si tolgono successivamente delle porzioni di soluzione e si sostituiscono con altrettanta acqua, l'equilibrio tornerà ogni volta a stabilirsi, e la concentrazione della soluzione riprenderà sempre lo stesso valore, finchè si avrà ancora sale  $M \cdot A_2$  nella fase solida. Ma quando per successiva aggiunta di acqua tutto il sale  $M \cdot A_2$  sarà scomparso dalla fase solida e questa sarà costituita unicamente dal sale basico formato, meno solubile, allora il sistema diventa divariante non essendo presenti che tre fasi, formate da tre componenti. Il sistema resterà quindi in equilibrio ad una data temperatura anche variando la concentrazione della soluzione. E cioè, sostituendo successivamente una parte della soluzione con egual volume d'acqua, varierà la composizione della soluzione, mentre resterà fissa quella della fase solida.

Se noi quindi possiamo determinare la composizione della fase solida nel punto in cui comincia a variare la concentrazione di equilibrio della soluzione, sappiamo qual'è il sale basico formato e possiamo asserire che si tratta di un composto chimico definito e non di un miscuglio, poichè in tal caso la sostanza indisciolta sarebbe costituita di più d'una fase, e si potrà anche escludere l'esistenza di sali basici compresi tra  $M \cdot A_2$  e  $M_n A_{2n-m} (OH)_m$ . Continuando ad estrarre soluzione ed a sostituirla con acqua, si arriverà nuovamente ad una soluzione a composizione costante. Se infatti il sale solido si trasformerà in un altro più basico, il sistema diventerà monovariante, appena nella fase solida sia comparso il nuovo prodotto della idrolisi: ed anche qui, dato che questo prodotto sia un composto chimico definito, la concentrazione della soluzione comincerà a variare nuovamente mentre la composizione della fase solida resterà fissa quando tutto il primo sale basico sarà scomparso e la fase solida sarà esclusivamente costituita dal nuovo sale formato; e così di seguito.

Nel caso che il sale basico formato non si scomponga ulteriormente, si arriverà ugualmente ad una concentrazione costante che corrisponderà alla solubilità del sale a quella temperatura; la composizione della fase solida resterà tuttavia costante.

Questo metodo non era applicabile al nitrito neutro di piombo, che,

<sup>(1)</sup> Gibbs, *Trans. of the Connecticut. Acad.* III, 108-343 (1874-78); Nernst, *Theoretische Chemie*, 5<sup>a</sup> ediz., pag. 605; J. Meyer, *Einführung in die Thermodynamik* Knapp. Halle, 1906.

come s'è visto, nella idrolisi sviluppa NO e dà origine a nitrato formando un sistema pel quale non valgono le considerazioni più sopra esposte. Il sale che pareva meglio prestarsi era quindi il nitrito basico  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  che da esperienze preliminari era risultato abbastanza solubile a  $25^\circ$  e che a questa temperatura viene scomposto idroliticamente dando una soluzione in cui, nelle condizioni sperimentali, il rapporto  $\text{Pb} : \text{NO}_2$  era 1 : 1,44 circa.

È facile vedere che anche a questo caso è applicabile quanto si disse per la scomposizione di un sale neutro.

Le esperienze si condussero nel modo seguente.

Una quantità pesata di sostanza analizzata veniva agitata, per mezzo di un agitatore ad elica mosso da una turbina ad acqua, con un volume noto d'acqua distillata per la conducibilità. La provetta restava chiusa da un tappo di gomma attraverso il quale passava l'agitatore a chiusura a mercurio ed un tubo dal quale si estraevano i campioni di soluzione da analizzare ed introduceva l'acqua.

Per estrarre i campioni da analizzare, si lasciava riposare il liquido, dopo raggiunto l'equilibrio, e quando il liquido era chiaro, o meno torbido che fosse possibile, se ne aspirava un volume noto con una pipetta tarata, introducendo tra la pipetta ed il tubo immerso nella soluzione un tubetto di vetro pieno di cotone, che serviva da filtro. Si introduceva poscia un eguale volume di acqua distillata, attraverso il filtro che aveva servito precedentemente, in modo da riportare la soluzione al volume primitivo ed evitare, per quanto possibile, la perdita di sostanza solida e di soluzione. È facile vedere come, essendo nota la quantità e la composizione del sale adoperato, il volume totale, costante della soluzione, i volumi della soluzione estratta e la sua composizione, si poteva anche calcolare quella della fase solida, ogni volta che si estraeva un campione, e si diluiva la soluzione. Questo calcolo indiretto della composizione della fase solida è soggetto però a diverse inesattezze. Anzitutto, nelle successive determinazioni si fanno risentire tutti gli errori delle precedenti analisi della soluzione. Inoltre, nella estrazione e filtrazione dei campioni può andar perduta qualche po' di soluzione o di sale solido. Si è anche osservato che, quantunque si avesse un agitatore a chiusura a mercurio, nelle esperienze di lunga durata (oltre un mese) non si può evitare l'evaporazione del liquido e quindi la diminuzione del volume totale, che dovrebbe restare costante. In molti casi era anche impossibile estrarre un liquido perfettamente limpido. E finalmente, numerosissime determinazioni dell'azoto complessivo della soluzione, confrontate con quella dell'azoto nitroso, ci hanno mostrato, che anche qui, quantunque la soluzione fosse alcalina, una piccola frazione del  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ , formato nella scomposizione, si trasforma in nitrato. Si trovò per es. che in  $100 \text{ cm}^3$  di soluzione erano contenuti gr. 0,1045 di azoto totale, corrispondenti a gr. 0,3427  $\text{NO}'_2$ : mentre la determi-

nazione con permanganato aveva dato gr. 0,3358 di  $\text{NO}'_2$ , da cui risulterebbe che circa 2 % dell'azoto era passato dallo stato nitroso allo stato nitrico. Date tutte queste cause d'errore, non si poteva attendersi di ottenere un andamento del fenomeno esattamente corrispondente a quello previsto dalla teoria; però, se nella scomposizione si formava un nitrito basico definito, si doveva trovare una forte variazione della concentrazione, quando la composizione della fase solida corrispondeva, almeno approssimativamente, ad un rapporto semplice

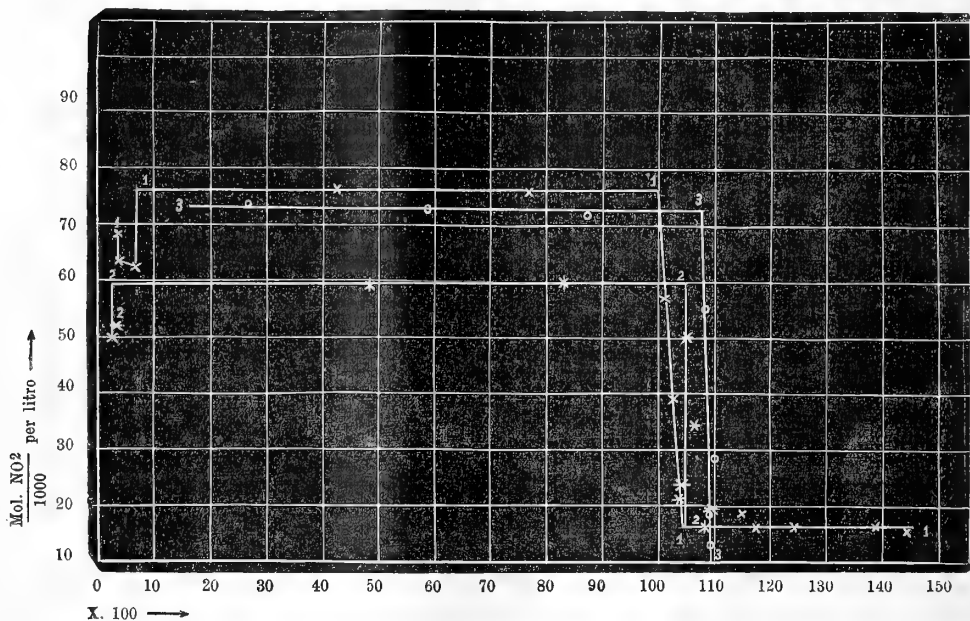


FIG. 1.

$\text{Pb} : \text{NO}_2$ . Questo è infatti quanto si può osservare nelle seguenti tabelle che non hanno bisogno di spiegazioni. Diremo soltanto che nell'ultima colonna i valori di  $x$  rappresentano gli aumenti di basicità nella fase solida  $3[\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] - x \text{N}_2\text{O}_3$ , dove  $x$  si calcola dal rapporto  $\frac{\text{Pb}}{\text{NO}_2} = \frac{1}{y}$  nella fase solida,  $3 - 3y = x$ ). Le curve della figura 1 non sono che le traduzioni grafiche delle rispettive tabelle, e furono ottenute portando come ordinate il numero di milimolecole di  $\text{NO}_2$  sciolte in un litro di soluzione e come ascisse i corrispondenti valori di  $x$ . La curva 1, corrispondente alla tabella I, si riferisce ad una esperienza nella quale furono agitati con  $125 \text{ cm}^3$  di acqua a  $30^\circ$ , 2 gr. 12,48 di  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  contenente 74,69 % Pb e 16,88 %  $\text{NO}_2$ . Ogni volta si estraevano tre campioni da  $25 \text{ cm}^3$  cadauno, e si sostituiva la soluzione estratta con  $75 \text{ cm}^3$  di acqua distillata. Dall'andamento della curva si vede che la solubilità varia rapidamente quando  $x$  diventa eguale ad 1, e, che mentre varia la concentrazione della soluzione,



resta quasi costante la composizione della fase solida e corrispondente alla formola  $3\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ .

Della esattezza della determinazione indiretta della composizione della fase solida è indizio sicuro il fatto che la composizione calcolata per il residuo indisciolto, corrispondeva sufficientemente ai dati dell'analisi diretta. Nella scomposizione idrolitica del sale usato si forma quindi il sale basico con lo stesso rapporto  $3\text{PbO} : 1\text{N}_2\text{O}_3$  di quello già preparato da Bromeis, da Peters e da me, la cui individualità sembrava dubbia. Nella 2<sup>a</sup> esperienza si trattarono gr. 10,0 di nitrito basico  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  con  $200 \text{ cm}^3$  di acqua: si estraevano ogni volta  $75 \text{ cm}^3$  di soluzione che venivano sostituiti con altrettanta acqua.

La curva 2 mostra che anche a  $25^\circ$  la scomposizione del nitrito basico ha luogo allo stesso modo.

Il flesso però non ha luogo per  $x = 1$  ma per  $x = 1,05$ . Che questo dipenda dalle inesattezze del calcolo indiretto delle quali si fece parola più sopra, risulta dal fatto che  $x$  assume successivamente i valori di 1,052, 1,065, 1,035, 1,038 mentre  $x$  non può che aumentare. Anche l'analisi del residuo non s'accordava col calcolo indiretto della composizione (vedi tab. II).

Quantunque però l'andamento complessivo della curva non lasciasse alcun dubbio circa la formazione del sale  $3\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , per avere una conferma diretta di questa deduzione si eseguì un'altra esperienza a  $30^\circ$ - $29^\circ,9$ .

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella III e rappresentati graficamente della curva 3. Si usarono gr. 21,18 del solito nitrito basico, contenente 80,18 % di PbO e 16,44 %  $\text{NO}_2$ , che si agitò con  $150 \text{ cm}^3$  d'acqua. Si estraevano ogni volta  $150 \text{ cm}^3$  di acqua che si sostituivano con altrettanta acqua. Questa volta si interruppe l'esperienza quando l'analisi della soluzione mostrava che la comparizione della fase solida era ancora quasi costante. L'analisi del residuo mostrò che in esso il rapporto  $\text{Pb} : \text{NO}_2 = 1 : 0,649$  (la sostanza conteneva cioè 89,24 % PbO e 11,97 %  $\text{NO}_2$ )  $x = 1,05$ , mentre indirettamente s'era trovato  $x = 1,098$ . Spostando l'asta discendente della curva parallelamente a sè stessa in modo che l'ultimo punto corrisponda a questo valore di  $x$ , il flesso si forma nel punto per il quale  $x$  è eguale ad 1,02, ossia quando nella fase solida il rapporto  $\text{PbO} : \text{N}_2\text{O}_3$  si può considerare eguale a 3 : 1 — tanto di poco ne differisce il valore trovato. Nelle curve 1 e 2, ed anche in altre esperienze qui non riportate, s'era verificato un andamento poco regolare al principio della esperienza. La solubilità da prima si mantiene bassa: essa sembra anzi diminuire, per salire poi rapidamente al valore costante. Ed inoltre sul principio pare non abbia luogo o quasi scomposizione del sale. L'interpretazione più semplice di questo fatto è che forse abbia luogo da prima un lento fenomeno di idratazione, al quale corrisponde infatti anche una variazione d'aspetto della sostanza indisciolta.

La costanza della concentrazione e la più forte scomposizione sarebbero proprie del nuovo idrato formato.

Nella terza esperienza non si verifica questa prima fase, e l'equilibrio si stabilisce subito, quantunque l'agitazione precedente la prima determinazione non fosse durata più che negli altri casi. Si dovrebbe quindi concludere che il sale usato, ad onta della piccola diversità di composizione, presentasse la proprietà di idratarsi più rapidamente, forse per un differente stato di aggregazione.

Per verificare l'ulteriore scomposizione idrolitica del sale  $3\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , che all'ultimo tratto della curva 1 mostra dare origine a due fasi solide, si trattò gr. 6,89 del residuo della esperienza III con  $150\text{ cm}^3$  d'acqua a  $30^\circ,2$ ; si estraevano ogni volta  $50\text{ cm}^3$  di soluzione, che venivano sostituiti con acqua. I dati seguenti mostrano la composizione di campioni della soluzione estratti successivamente.

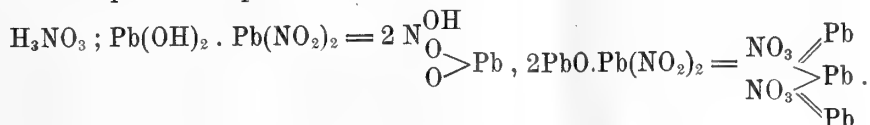
|                                                |       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
|------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| Esp. N° . . . . .                              | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9    | 10   |
| Durata della agitazione in ore                 | 42    | 52    | 71    | 52    | 72    | 71    | 72    | 72    | 72   | 72   |
| $\frac{\text{Mol. NO}'_2}{1000}$ per litro . . | 10,74 | 10,78 | 10,71 | 10,84 | 10,66 | 10,67 | 10,70 | 10,33 | 9,99 | 9,29 |

Da prima cioè la concentrazione della soluzione si mantiene costante; quindi diminuisce lentamente. L'analisi del residuo mostrò che esso conteneva  $78,37\%$  Pb e  $5,18\%$   $\text{NO}_2$ , ossia che il rapporto  $\text{Pb}:\text{NO}'_2$  era  $1:0,32$ ; mentre al principio della esperienza lo stesso era  $1:0,649$ . Quindi nella scomposizione detto rapporto deve aver assunto il valore  $1:0,5$ ; ciò che rende probabile che alla variazione della concentrazione della soluzione corrispondesse la formazione della fase solida unica  $3\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , il sale basico già noto, la cui esistenza pareva già assodata da quanto si disse più sopra. Sfortunatamente però il calcolo indiretto della composizione della fase solida, ha portato ad un valore talmente diverso da quello trovato con l'analisi diretta del residuo indisciolto, da non potersi dedurre quale fosse la composizione della sostanza indisciolta quando la concentrazione cominciava a variare. La causa principale di questa discordanza deve ricercare nella evaporazione della soluzione, per effetto della quale una buona parte della sostanza disciolta s'era depositata sulle pareti del recipiente. Ad ogni modo, almeno qualitativamente, pare confermata la formazione del sale  $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  già accertata per altra via.

La prova di solubilità a  $30,5^\circ$  del sale  $3\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3$  preparato come si disse più sopra, presentò un andamento poco regolare; la concentrazione dell' $\text{NO}'_2$  restava cioè pressochè costante, mentre quella del piombo, dopo la prima esperienza, cominciava a diminuire. Si poteva dubitare che le determinazioni eseguite non corrispondessero allo stato d'equilibrio ad onta che l'agitazione durasse ogni volta circa 90 ore. Non si credette quindi fosse il caso di continuare queste esperienze. Finalmente si sperimentò anche la scomposizione del sale  $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; ma si trovò che anche qui l'equilibrio si stabiliva con estrema lentezza e che la composizione della soluzione

differiva pochissimo da quella del sale, così che anche in questo caso il metodo tentato pareva prestarsi male a determinare quale fosse l'ultimo prodotto della idrolisi. (La soluzione conteneva circa 0,17 gr. PbO in 50 cm<sup>3</sup> a 30°,2).

Ad ogni modo da tutto il complesso delle esperienze eseguite sui nitrati basici, riteniamo potersi considerare come combinazioni definite i seguenti sali basici: Pb(OH)<sub>2</sub> · Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ed il suo idrato con 1 mol. d'acqua, il sale 3PbO · N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o 2PbO · Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> e 4 PbO · N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O. Il primo ed il secondo di questi sali possono considerarsi come derivati dell'acido ortonitroso



Il sale 4PbO · N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O si potrebbe invece far derivare da un acido H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub>; 2NO<sub>4</sub> · Pb<sub>2</sub>H = 4PbO · N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O.

Finalmente si deve notare che le esperienze sulla solubilità del sale Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · Pb(OH)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O hanno insegnato un nuovo metodo per la preparazione del sale 3PbO · N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Trattando cioè il primo di questi composti con quantità crescenti d'acqua, si ottiene da prima una soluzione gialla limpida; ma poi, sostituendo la soluzione con acqua, si arriva ad ottenere un liquido quasi incolore e torbido dal quale si deposita lentissimamente la sostanza in sospensione. A questo punto la sostanza rimasta indisciolta è costituita dal sale 3PbO · N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O.

TABELLA I.

| Durata dell'aggiustazione in ore | Temperatura | COMPOSIZIONE DELLA SOLUZIONE  |                                           |                                      |                      | COMPOSIZIONE DELLA SOSTANZA INDISCIOLTA |         |                     |                      |         |
|----------------------------------|-------------|-------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|-----------------------------------------|---------|---------------------|----------------------|---------|
|                                  |             | gr. PbO in 25 cm <sup>3</sup> | gr. NO <sub>2</sub> in 25 cm <sup>3</sup> | Mol. NO <sub>2</sub> /1000 per litro | Pb : NO <sub>2</sub> | Nella sostanza primit. Dopo l'esp. N.°  | gr. PbO | gr. NO <sub>2</sub> | Pb : NO <sub>2</sub> | x · 100 |
| 48                               | 30°, 2      | 0,3318                        | 0,0788                                    | 68,45                                | 1:1,15               | 1                                       | 8,385   | 1,713               | 1:0,989              | 3,3     |
| 67                               | 30, 2       | 0,3332                        | 0,0731                                    | 63,54                                | 1:1,06               | 2                                       | 7,382   | 1,505               | 1:0,987              | 3,9     |
| 48                               | 30, 2       | 0,3309                        | 0,072                                     | 62,55                                | 1:1,05               | 3                                       | 6,394   | 1,291               | 1:0,977              | 6,9     |
| 48                               | 30, 2       | 0,2863                        | 0,08765                                   | 76,15                                | 1:1,48               | 4                                       | 5,624   | 0,997               | 1:0,858              | 42,6    |
| 48                               | 30,15       | 0,2839                        | 0,0872                                    | 75,76                                | 1:1,48               | 5                                       | 4,777   | 0,734               | 1:0,744              | 76,8    |
| 53                               | 30,15       | 0,2253                        | 0,0661                                    | 57,45                                | 1:1,42               | 6                                       | 4,219   | 0,578               | 1:0,663              | 101,1   |
| 48                               | 30, 1       | 0,1434                        | 0,0346                                    | 39,01                                | 1:1,17               | 7                                       | 3,952   | 0,537               | 1:0,658              | 102,6   |
| 48                               | 30,15       | 0,0956*                       | 0,02553*                                  | 27,73                                | 1:1,29               | 8*                                      | 3,641   | 0,447               | 1:0,594?             | 131,8?  |
| 49                               | 30,15       | 0,1255                        | 0,0218                                    | 18,83                                | 1:0,841              | 9                                       | 3,324   | 0,422               | 1:0,615              | 115,5   |
| 50                               | 30, 2       | 0,1210                        | 0,0186                                    | 16,15                                | 1:0,742              | 10                                      | 2,970   | 0,373               | 1:0,608              | 117,6   |
| 48                               | 30, 2       | 0,1175                        | 0,0186                                    | 16,15                                | 1:0,766              | 11                                      | 2,625   | 0,317               | 1:0,585              | 124,5   |
| 45                               | 30,15       | 0,118                         | 0,0186                                    | 16,15                                | 1:0,763              | 12                                      | 2,270   | 0,260               | 1:0,554              | 133,8   |
| 48                               | 30, 2       | 0,1165                        | 0,0182                                    | 15,83                                | 1:0,709              | 13                                      | 1,924   | 0,206               | 1:0,518              | 144,6   |

(\*) Nella esperienza N. 8 furono estratti 60 cm<sup>3</sup> di soluzione ed aggiunti 60 cm<sup>3</sup> di acqua. Il PbO e l'acido nitroso furono determinati in 20 cm<sup>3</sup>, ed i numeri riportati si riferiscono al contenuto di questo volume.

Il residuo seccato pesava gr. 2,2. Era una polvere amorfa bianco-sporca leggermente giallognola, che fu analizzata.

gr. 0,2654 hanno dato gr. 0,2339 di PbO — 81,80 % Pb }  
 gr. 0,1628 " " gr. 0,1536 PbO<sub>2</sub> — 81,71 % Pb } Il rapporto era quindi  
 gr. 0,2057 contenevano gr. 0,0186 NO<sub>2</sub> — 9,04 % NO<sub>2</sub> } Pb:NO<sub>2</sub> = 1:0,497

TABELLA II.

| Durata dell'aggi-<br>tazione in ore | Temperatura | COMPOSIZIONE DELLA SOLUZIONE     |                                              |                                            |                     | COMPOSIZIONE DELLA SOSTANZA INDISCIOLTA            |         |                     |                    |        |
|-------------------------------------|-------------|----------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------|---------|---------------------|--------------------|--------|
|                                     |             | gr. PbO<br>in 25 cm <sup>3</sup> | gr. NO <sub>2</sub><br>in 25 cm <sup>3</sup> | Mol.<br>NO <sub>2</sub> /1000<br>per litro | Pb: NO <sub>2</sub> | Nella<br>sostanza<br>primit.<br>Dopo<br>l'esp. N.° | gr. PbO | gr. NO <sub>2</sub> | Pb:NO <sub>2</sub> | x. 100 |
| 77                                  | 25°         | 0,2658                           | 0,0597                                       | 51,84                                      | 1:1,09              | 1                                                  | 5,921   | 1,211               | 1:0,990            | 2,94   |
| 72                                  | 24,95       | 0,2665                           | 0,0575                                       | 50,00                                      | 1:1,05              | 2                                                  | 5,118   | 1,049               | 1:0,992            | 2,31   |
| 96                                  | 25,05       | 0,2342                           | 0,0681                                       | 59,20                                      | 1:1,41              | 3                                                  | 4,577   | 0,792               | 1:0,838            | 48,66  |
| 72                                  | 25°         | 0,2326                           | 0,0689                                       | 59,86                                      | 1:1,43              | 4                                                  | 3,887   | 0,581               | 1:0,7237           | 82,89  |
| 72                                  | 24,9        | 0,1959                           | 0,0573                                       | 49,81                                      | 1:1,42              | 5                                                  | 3,483   | 0,467               | 1:0,649            | 105,24 |
| 96                                  | 25°         | 0,1505                           | 0,0395                                       | 34,68                                      | 1:1,28              | 6                                                  | 3,259   | 0,434               | 1:0,645            | 106,5  |
| 72                                  | 25,05       | 0,1178?                          | 0,0273                                       | 23,73                                      | 1:1,12              | 7                                                  | 3,069   | 0,415               | 1:0,655?           | 103,5  |
| 72                                  | 24,95       | 0,1244                           | 0,0239                                       | 20,80                                      | 1:0,93              | 8                                                  | 2,663   | 0,360               | 1:0,654            | 103,8  |
| 72                                  | 25°         | 0,1248                           | 0,0224                                       | 19,46                                      | 1:0,87              | 9                                                  | 2,287   | 0,300               | 1:0,635            | 109,5  |
| 48                                  | 25,05       | 0,1135?                          | 0,0184                                       | 16,0                                       | 1:0,78              | 10                                                 | 2,003   | 0,265               | 1:0,640            | 108,0  |

La sostanza restata indisciolta era una polvere leggermente giallognola, che fu seccata sopra Ca Cl<sub>2</sub> e NaOH, e poscia analizzata:

gr. 0,2090 hanno dato gr. 0,1859 PbO — 82,56 % Pb  
 gr. 0,1504 " " gr. 0,1430 PbO<sub>2</sub> — 82,33 % Pb } Pb:NO<sub>2</sub> = 1:0,572 ossia  
 gr. 0,2503 contenevano gr. 0,02626 NO<sub>2</sub> — 10,49 % NO<sub>2</sub> } x. 100 = 128,4.

TABELLA III.

| Durata dell'aggi-<br>tazione in ore | Temperatura | COMPOSIZIONE DELLA SOLUZIONE     |                                              |                                            |                     | COMPOSIZIONE DELLA SOSTANZA INDISCIOLTA            |         |                     |                     |        |
|-------------------------------------|-------------|----------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------|---------|---------------------|---------------------|--------|
|                                     |             | gr. PbO<br>in 50 cm <sup>3</sup> | gr. NO <sub>2</sub><br>in 50 cm <sup>3</sup> | Mol.<br>NO <sub>2</sub> /1000<br>per litro | Pb: NO <sub>2</sub> | Nella<br>sostanza<br>primit.<br>Dopo<br>l'esp. N.° | gr. PbO | gr. NO <sub>2</sub> | Pb: NO <sub>2</sub> | x. 100 |
| 46                                  | 29°,90      | 0,5916                           | 0,1688                                       | 73,33                                      | 1:1,381             | 1                                                  | 14,024  | 2,638               | 1:0,911             | 26,7   |
| 48                                  | 29,95       | 0,5800                           | 0,1670                                       | 72,55                                      | 1:1,394             | 2                                                  | 12,307  | 2,041               | 1:0,803             | 59,1   |
| 48                                  | 30°         | 0,5777                           | 0,1658                                       | 72,11                                      | 1:1,389             | 3                                                  | 10,579  | 1,546               | 1:0,707             | 87,3   |
| 53                                  | 30,1        | 0,4666                           | 0,1270                                       | 55,17                                      | 1:1,319             | 4                                                  | 9,401   | 1,242               | 1:0,639             | 108,3  |
| 51                                  | 29,95       | 0,2861                           | 0,0668                                       | 29,04                                      | 1:1,031             | 5                                                  | 8,904   | 1,162               | 1:0,632             | 110,4  |
| 48                                  | 30°         | 0,2504                           | 0,0436                                       | 18,95                                      | 1:0,843             | 6                                                  | 8,224   | 1,078               | 1:0,635             | 109,5  |
| 48                                  | 29,95       | 0,2538                           | 0,0376                                       | 12,98                                      | 1:0,718             | 7                                                  | 7,456   | 0,977               | 1:0,634             | 109,8  |

Il residuo raccolto pesava gr. 8,30.

gr. 0,6076 hanno dato gr. 0,5422 PbO — 89,24 % PbO } Pb:NO<sub>2</sub> = 1:0,649  
 gr. 0,7049 contenevano gr. 0,8438 NO<sub>2</sub> — 11,97 % NO<sub>2</sub> } = 3:1,95  
 (9,89 % N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) x = 1,05

Chimica. — *Sopra alcuni composti di addizione dell'anidride seleniosa.* (1) Nota di F. CARNEVALI, presentata dal Socio S. CANIZZARO.

Nel 1893 Muthmann e Schäfer (2), occupandosi di ricerche sul selenio, hanno avuto occasione di descrivere i seguenti composti di addizione dell'anidride seleniosa:



I primi tre composti clorurati sono stati ottenuti in bei cristalli incolori, isomorfi, sciogliendo un forte eccesso di anidride seleniosa in acido cloridrico diluito ed aggiungendo poi i rispettivi cloruri alcalini, mentre quelli bromurati sono stati ricavati dalle acque madri della preparazione dei relativi bromoseleniati  $\text{Se Br}_6 \text{Me}'_2$ .

I composti ora indicati non presentano a prima vista nulla di eccezionale che li discosti dai prodotti di addizione del tutto simili formati dagli ossidi di tanti altri elementi, e rientrano nella categoria di quelle forme miste, alogenate ed ossigenate, che stanno a definire il passaggio fra gli alogenosali puri e gli ossisali puri.

Pur rimanendo infatti nel campo del selenio e dei suoi omologhi, solfo e tellurio, ricordo parimenti che Ditte (3), facendo agire in condizioni diverse gli acidi cloridrico e bromidrico sopra gli acidi selenioso e telluroso, ha ottenuti, derivati dall'anidride seleniosa, i composti:



e dall'anidride tellurosa:



composti che mostrano la più grande parentela con quelli selenioso-alcalini di Muthmann e Schäfer.

Nè va dimenticato che anche l'anidride solforosa appare capace di dare composti di addizione con i sali aloidi; così, ad esempio, Péchard (4) ha ot-

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

(2) Berichte 26. 1008.

(3) Ann. de Chim. et Phys. [5] 10. 82. 1877.

(4) Compt. Rend. 130. 1188.

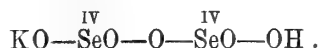
tenuto a bassa temperatura un composto della formola  $\text{SO}_2$ ,  $\text{KI}$  ed altri simili con gli ioduri di sodio, ammonio, bario, calcio, argento; per la qual cosa si ha in questo senso una notevole analogia di comportamento fra le anidridi solforosa, seleniosa e tellurosa.

I composti  $2\text{SeO}_2$ ,  $\text{Me}'\text{Al}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  ottenuti da Muthmann e Schäfer sono solubili in acqua, dalla quale vengono però completamente scissi in acido selenioso e nel sale aloide alcalino, ed è riuscito infatti a questi AA. di titolare nettamente con alcali, in presenza di tornasole, l'acido selenioso che si rende libero; dalla soluzione, neutralizzata in tal modo con potassa, cristallizza poi per evaporazione cloruro e selenito acido di potassio.

Data questa scissione molecolare operata dall'acqua, resta naturalmente esclusa anche la possibilità di effettuare doppi scambi con soluzioni di metalli pesanti, ed è questa la ragione precipua per cui non è stato possibile di ottenere un maggior numero di composti simili del selenio.

Per la completa uniformità che presentano nella composizione e per altre ragioni, a cui ora brevemente accennerò, Muthmann e Schäfer sarebbero indotti a considerare i composti da loro ottenuti non come semplici prodotti di addizione dell'anidride seleniosa, ma da un altro punto di vista che offre notevole interesse teorico.

Trattando una soluzione acquosa del composto  $2\text{SeO}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  con ossido di argento di fresco precipitato, gli AA. suddetti hanno avuto separazione di cloruro di argento, e dal filtrato hanno ricavato allo stato cristallino il tetraselenito  $\text{KHSeO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . Questo ultimo sale, come già aveva provato Nilson <sup>(1)</sup>, dopo otto ore di riscaldamento a  $98^\circ$  perde soltanto  $\frac{2}{3}$  del suo idrogeno sotto forma di acqua, per cui soltanto  $\frac{1}{3}$  della sua acqua sarebbe di costituzione e  $\frac{2}{3}$  di cristallizzazione, e ad esso spetterebbe quindi la formola  $\text{KHSe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ossia:



Immaginando ora in questo ultimo sale il gruppo ossidrilico sostituito dal cloro, si giunge al composto  $\text{KO}—\text{SeO}—\text{O}—\text{SeO}—\text{Cl}$ , ossia  $2\text{SeO}_2$ ,  $\text{KCl}$ . Muthmann e Schäfer sarebbero perciò inclinati ad ammettere che i composti da loro ottenuti a partire dall'anidride seleniosa e da me riferiti in principio di questa Nota, debbano interpretarsi, piuttostochè come prodotti di addizione, come sali alcalini di un monocloruro (o bromuro) dell'acido piroselelenioso  $\text{Se}_2\text{O}_5\text{H}_2$ , ossia come alogeno-piroseleniti.

Gli stessi AA. osservano però giustamente come la formazione del tetraselenito  $\text{SeO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{SeO}_3\text{KH}$ , per azione dell'ossido di argento, possa egualmente spiegarsi, sia che si consideri il composto iniziale come semplice prodotto di addizione ( $2\text{SeO}_2$ ,  $\text{KCl}$ ), ovvero come un cloro-piroselenito  $\left(\text{Se}_2\text{O}_3 \begin{matrix} \text{OK} \\ \text{Cl} \end{matrix}\right)$ ,

(<sup>1</sup>) Nova acta Soc. Scient. Upsal. (III), vol. 9, fascie. 2, p. 13.

giacchè in entrambi i casi l'ossido di argento provoca la formazione di una molecola di potassa di fronte a due di acido selenioso. Malgrado ciò, i composti di Muthmann e Schäfer trovansi senz'altro riportati in molti Trattati di Chimica minerale fra i derivati dell'acido piro-selenioso.

Non è del resto superfluo ricordare che anche tolti i sali di Muthmann e Schäfer dal campo dei composti piro-seleniosi, rimane egualmente e ben accentuata la tendenza dell'acido selenioso, a simiglianza degli acidi solforoso e telluroso, a dare sali peracidi di tipo condensato. Come per lo solfo si conoscono i piro-solfiti, es:  $S_2O_5K_2$  ( $SeO_3K_2, SO_2$ ) preparati da Muspratt <sup>(1)</sup>, e per il tellurio dai bi- e tetra-telluriti, anticamente preparati dal Berzelius, si giunge fino all'esatellurito  $TeO_3K_2, 5TeO_2, 2H_2O$  preparato da Klein e Morel <sup>(2)</sup>, così per il selenio si ha un'intera serie di biseleniti descritti da Nilson <sup>(3)</sup> del tipo  $SeO_3Me'_2, SeO_2$ , ottenuti generalmente sciogliendo i relativi carbonati in eccesso di acido selenioso ed evaporando la soluzione a 60°.

In alcuni tentativi che io ho eseguito per preparare cloro-seleniati del tipo  $SeCl_6Me'_2$ , mi è occorso di ottenere due nuovi composti di addizione dell'anidride seleniosa, e precisamente con i cloruri di tetrametil- e tetraetil-ammonio. In questi due nuovi prodotti i rapporti fra le molecole di anidride seleniosa e quelle dei cloruri alchilammonici non si mantengono identici a quelli che si osservano nei prodotti di addizione descritti da Muthmann e Schäfer. Infatti, mentre i composti preparati da questi AA., come già abbiamo visto, corrispondono tutti alla formola generale  $2SeO_2, Me'Cl$ , quelli da me ottenuti con le basi alchilammoniche, corrispondono invece al rapporto  $SeO_2, 2Me'Cl$ , ed offrono quindi qualche interesse in riguardo alle considerazioni suesposte, tanto da meritare una breve descrizione, come mi sono proposto di fare nella Nota presente.

Si aggiunge ad una soluzione acquosa concentrata di anidride seleniosa, addizionata di una notevole quantità di acido cloridrico, rispettivamente del cloruro di tetrametil- e di tetraetil-ammonio, in modo che l'anidride seleniosa resti in forte eccesso. Si pone la soluzione limpida su bagnomaria fino a raggiungere una consistenza sciropposa, lasciando quindi raffreddare su potassa nel vuoto. Dopo qualche giorno, in seno al liquido denso si formano dei cristalli tabulari ben definiti, nel caso del composto tetrametilico, od aghiformi, sottili, nel caso del composto tetraetilico.

Entrambi i composti cristallini sono trasparenti, colorati molto lievemente in giallo; si mostrano all'aria deliquescenti, tanto che devono essere estratti rapidamente dalle acque madri, asciugati tra carta e posti subito di nuovo nel vuoto su potassa. In soluzione acquosa subiscono completa disso-

<sup>(1)</sup> Ann. d. Phar. 50. 259. 1854.

<sup>(2)</sup> Bl. 45. 714. 1886.

<sup>(3)</sup> Bl. 21. I, 253. 1874; ib. 23. 260-353-494, 1875.

ciazione idrolitica, comunicando all'acqua forte reazione acida. Conservati a lungo in essicatore, sotto l'influenza della luce, si vanno lentamente alterando, mettendosi in libertà a poco a poco piccole quantità di selenio.

*Composto tetrametilico*  $\text{SeO}_2, 2\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ .

L'analisi di questo sale venne eseguita pesando il selenio allo stato metallico, previa riduzione con anidride solforosa; il cloro allo stato di cloruro di argento dopo aver fatto bollire lungamente un dato peso di sostanza con soluzione concentrata di carbonato sodico, e l'azoto col comune metodo delle combustioni organiche, avendo speciali cautele per la volatilità del composto.

|    | Trovato |       |       |       |       |      |      | Calcolato<br>per $\text{SeO}_2, 2\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ |
|----|---------|-------|-------|-------|-------|------|------|--------------------------------------------------------------------|
|    | I       | II    | III   | IV    | V     | VI   | VII  |                                                                    |
| Se | 24,19   | 23,92 | 23,56 | —     | —     | —    | —    | 23,99                                                              |
| Cl | —       | —     | —     | 22,07 | 21,90 | —    | —    | 21,48                                                              |
| N  | —       | —     | —     | —     | —     | 8,37 | 8,14 | 8,49                                                               |

*Composto tetraetilico*  $\text{SeO}_2, 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ .

Tale composto, che si presenta cristallizzato in fini aghi bianco-gialli, è molto deliquescente, e si riesce con difficoltà a privarlo completamente delle acque madri aderenti, per quanto si prosciughi rapidamente e ripetutamente fra carta.

|    | Trovato |       |       |       | Calcolato<br>per $\text{SeO}_2, 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ |
|----|---------|-------|-------|-------|-----------------------------------------------------------------------------|
|    | I       | II    | III   | IV    |                                                                             |
| Se | 17,28   | 17,37 | —     | —     | 17,90                                                                       |
| Cl | —       | —     | 16,64 | 16,40 | 16,02                                                                       |

Prendendo la media dei trovati per il selenio (17,32) e per il cloro (16,52), si ha il rapporto  $\frac{\text{Se}}{\text{Cl}} = \frac{1}{2,13}$ , il quale dimostra, malgrado la non buona concordanza delle percentuali analitiche trovate con quelle calcolate, la giustezza della formola  $\text{SeO}_2, 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ .

Il modo di preparazione dei due composti  $\text{SeO}_2, 2\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  e  $\text{SeO}_2, 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$  è del tutto identico a quello seguito da Muthmann e Schäfer per i loro sali; in entrambi i casi si è trovato infatti presente un eccesso di  $\text{SeO}_2$  di fronte al cloruro basico. È evidente però come i due sali da me ottenuti non possano farsi risalire ad alcuno schema di costituzione, ma debbano essere riguardati come semplici prodotti di addizione: la quale cosa rende molto verosimile che debbano egualmente essere considerati anche i composti di Muthmann e Schäfer.



Troviamo cioè nell'anidride seleniosa la facoltà di addizionarsi in diverse porzioni con gli alogenuri alcalini, così come fanno tante altre anidridi. Basti ricordare, come uno degli esempî più tipici, i composti che l'anidride arseniosa forma con i cloruri alcalini (1), nei quali riscontriamo appunto diversi rapporti fra le rispettive molecole. Es.:



Dall'insieme di quanto sopra si è detto si rende sempre meno verosimile l'ipotesi, avanzata del resto con riserva da Muthmann e Schäfer, che i composti di addizione 2SeO<sub>2</sub>, Me'Cl, 2H<sub>2</sub>O possano interpretarsi come alogenopiroselemiti.

**Chimica.** — *Sul peso molecolare del Selenio* (2). Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

La grandezza molecolare del selenio venne ripetutamente determinata dalla densità di vapore a varie temperaturé (800°-1500°) e trovata oscillare, com'è noto, fra i valori Se<sub>3</sub> ed Se<sub>2</sub> (3). Anche in vicinanza del punto di ebollizione, se deve credersi ai calcoli di Vaubel, la molecola del selenio liquido sarebbe Se<sub>3</sub> (4). Mancano quasi le misure coi metodi osmotici, la cui applicazione non è agevole, data la piccola solubilità del selenio nei comuni solventi: così le soluzioni sature in CS<sub>2</sub> a 46°.6 ne contengono soltanto 0,1 % (Mitscherlich) e quelle in ioduro di metilene a 12°, l'1,3 % (Retgers), proporzione che, secondo Garelli e Bassani (5), dovrebbe essere di molto diminuita.

Rathke (6) sperimentò la solubilità del selenio vetroso nel seleniuro di carbonio, nel seleniuro e solfuro di etile e nel bicloruro di selenio; e più recentemente Saunders (7) trovò che ad alta temperatura molti solventi organici, quali la chinolina, il benzoato etilico, l'anilina e la naftalina, sciol-

(1) Wechler, Anorg., 4. 457, 1893; Rudolf, Berichte 19. 266, 1886.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

(3) Deville e Troost. CR 56, p. 891 [1863]; Vaubel, Ann. Chim. Phys. 58, p. 273 [1860]; Biltz. Z. f. physik. Chem. 19, p. 385 [1896] Szarvasy. Ber 30 p. 1244 [1897].

(4) J. prakt. Chem. 57, p. 337 [1898].

(5) Gazz. Chim. It., I, p. 407 [1901].

(6) J. prakt. Chem. 108 pp. 235 e 321 [1869].

(7) Journ. of phys. Chem. 4, p. 423 [1900].

gono sensibilmente il selenio metallico. Non furono però eseguite determinazioni di peso molecolare.

Le uniche serie di misure si devono a Beckmann <sup>(1)</sup>, il quale scelse per solvente il fosforo già proposto da Helff <sup>(2)</sup>, e trovò per il peso molecolare valori che stanno fra 624 e 581 corrispondenti a molecole  $Se_{7,9}$  e  $Se_{7,4}$  (calcolato per  $Se_8 = 633,6$ ). Il fatto che sono stati descritti vari seleniuri di fosforo non infirma i risultati di Beckmann, perchè anche lo zolfo, di cui son noti i composti col fosforo, sciolto in questo metalloide, ha il peso molecolare  $S_8$ . Si tratta evidentemente di un fenomeno analogo a quello osservato da Tamman <sup>(3)</sup> per alcune leghe in cui la combinazione fra gli elementi avviene per via diretta solo al disopra della loro temperatura di fusione.

Più tardi lo stesso Beckmann comunicò <sup>(4)</sup> alcune misure in ioduro di metilene: per soluzioni all'1 % si hanno abbassamenti che corrispondono alla formola  $Se_{10}$  ma, come l'autore avverte, le piccole depressioni ( $\Delta = 0,05$ ) rendono malsicuri i risultati.

Durante alcune ricerche sul sistema solfo-iodio, che verranno fra poco pubblicate, ho avuto occasione di osservare che il selenio si scioglie abbondantemente in iodio senza formare, come mi è confermato da un recentissimo lavoro di Pellini e Pedrina <sup>(5)</sup>, alcun composto stabile. Io ne ho quindi intrapresa la determinazione del peso molecolare.

Secondo Timmermans <sup>(6)</sup>, l'iodio è un solvente crioscopico facile a maneggiarsi e di una costante elevata ( $K = 253,5$ ); la grandezza della sopra-fusione, l'intensità dell'agitazione e la presenza dell'umidità atmosferica sono senza azione sensibile sul suo punto di fusione.

L'iodio da me ripetutamente purificato col metodo di Fresenius <sup>(7)</sup> fondeva a  $113^{\circ}.9$ : per le esperienze ho adoperato un campione di selenio esistente in laboratorio (1<sup>a</sup> serie) ed uno proveniente dalla fabbrica Th. Schuchardt di Goerlitz (2<sup>a</sup> serie). Nella tabella seguente sono riassunti i miei risultati.

<sup>(1)</sup> Z. f. physik. Chem. 22, p. 614 [1897].

<sup>(2)</sup> Z. f. physik. Chem. 12, p. 219 [1893].

<sup>(3)</sup> Z. f. anorg. Chem. 48, p. 53 [1906].

<sup>(4)</sup> Z. f. physik. Chem. 46, p. 853 [1903].

<sup>(5)</sup> Rend. Acc. Lincei XVII 2, serie 5<sup>a</sup>, fasc. 2<sup>o</sup>, p. 78 [1908].

<sup>(6)</sup> Journ. de Chim. Phys. 4, p. 170 [1906].

<sup>(7)</sup> Analytischen Chem. II, p. 496.

| N.                    | SOLVENTE  | SOSTANZA | CONC   | $\Delta$ | PM    |
|-----------------------|-----------|----------|--------|----------|-------|
| 1 <sup>a</sup> SERIE. |           |          |        |          |       |
| 1                     | gr. 39,58 | 0,2012   | 0,5094 | 0,86     | 150,2 |
| 2                     | "         | 0,4230   | 1,0710 | 1,71     | 158,8 |
| 3                     | "         | 0,6452   | 1,6330 | 2,52     | 164,3 |
| 4                     | "         | 0,8730   | 2,200  | 3,34     | 167,7 |
| 2 <sup>a</sup> SERIE. |           |          |        |          |       |
| 1                     | gr. 40,27 | 0,2088   | 0,5186 | 0,87     | 151,1 |
| 2                     | "         | 0,4234   | 1,052  | 1,68     | 158,7 |
| 3                     | "         | 0,6060   | 1,505  | 2,35     | 162,4 |

Non v'ha dunque alcun dubbio che il peso molecolare del selenio sciolto in iodio corrisponda alla molecola  $\text{Se}_2 = 158.4$ . Devo osservare che anche coi dati ottenuti da Pellini e Pedrina (l. c.) nelle loro esperienze di congelamento sulle miscele Se-I si calcola per il selenio un peso molecolare dell'ordine  $\text{Se}_2$ .

Dal confronto dei miei risultati con quelli di Beckmann, se si annette valore alle esperienze in ioduro di metilene, emergerebbe che già in soluzione la complessità molecolare del selenio è tanto minore quanto a più alta temperatura si fanno le determinazioni, vale a dire quanto più alto fonde il solvente: i pesi molecolari  $\text{Se}_{10}$ ,  $\text{Se}_8$ ,  $\text{Se}_2$  variano infatti in senso inverso del punto di fusione dei solventi in cui furono determinati: ioduro di metilene p. f. + 4°, fosforo p. f. + 42°, iodio p. f. + 113°.9.

Questo risultato è importante, inquantochè per lo zolfo si è sempre trovato in tutti i solventi sperimentati la molecola  $\text{S}_8$  (1).

Mi riservo di rivedere in seguito più dettagliatamente l'esattezza di queste osservazioni, estendendo la determinazione del peso molecolare del selenio ad altri solventi.

**Zoologia — Intorno al ciclo evolutivo della fillossera del cerro.** Nota preliminare della dott<sup>a</sup>. ANNA FÒÀ, presentata dal Socio B. GRASSI.

Le ricerche da me fatte l'anno scorso intorno a questa fillossera mi avevano condotto a determinare un ciclo di sviluppo corrispondente a quello della fillossera della quercia studiata dal Balbiani, e ritenevo perciò che fosse completo. Avendo quest'anno ripreso lo studio dell'argomento per preparare il materiale necessario per il lavoro in esteso, mi sono invece accorta che a questo ciclo si doveva aggiungere un anello molto importante.

(1) Cfr. Gazz. Chim. It. 37, parte 2<sup>a</sup>, p. 227.

L'anno scorso, seguendo il Del Guercio, indicai la specie di cui ora parlo, col nome di *Ph. corticalis*; quest'anno però, avendo trovata una fillossera non ancora segnalata in Italia, che ha molta somiglianza con quella nota come *Ph. corticalis*, sono restata molto incerta nella denominazione della specie. A questo riguardo si noti che in tutta la sistematica delle fillossere regna molta incertezza; e prima di pronunziarci vogliamo mettere a confronto le specie da noi trovate con esemplari di quelle descritte dai varî autori forestieri.

Ora mi limito perciò a dire che la specie del cerro, di cui mi sono occupata, corrisponde senza dubbio alla *Ph. spinulosa* di Targioni, e che il prof. Grassi ed io in Italia abbiamo trovato:

I) la fillossera descritta come *Ph. quercus* dal Lichtenstein e dal Buckton <sup>(1)</sup> ecc.;

II) una fillossera, la cui neonata è caratterizzata da tubercoli con peli biforcati alla punta e che forse deve denominarsi *Ph. corticalis* Kaltenbach;

III) una fillossera, che sembra corrispondere alla *Ph. punctata* Lichtenstein (non ancora segnalata in Italia);

IV) una che non sembra del tutto uguale a quella che il Lichtenstein ed il Buckton denominano *Ph. coccinea*; (se queste due ultime — III e IV — siano o no specie buone, resta da determinarsi);

V) la *Ph. Danesii* Grassi e Foà sulle radici della quercia;

VI) la *Ph. salicis* Lichtenstein (non ancora segnalata in Italia);

VII) una fillossera del gattice, che per ora non abbiamo distinto da quella del salice;

VIII) una fillossera che sembra sia la *Ph. acanthohermes* Kollar;

IX) la *Ph. spinulosa* Targioni, sopra nominata, di cui ora vengo a parlare <sup>(2)</sup>.

Le mie osservazioni dell'anno passato furono cominciate a stagione relativamente inoltrata; quest'anno invece ho assistito alla comparsa, sulle foglie dei cerri, delle prime macchioline prodotte senza dubbio dalle fillossere uscite dall'uovo d'inverno. La località che mi è servita per tali ricerche è stata principalmente una macchia attigua all'Osservatorio antifillosserico di Fauglia; essa quest'anno si prestava molto bene allo scopo, perchè durante l'inverno era stata tagliata, ed in primavera riusciva molto agevole l'esame dei germogli che spuntavano alla base dei vecchi ceppi.

<sup>(1)</sup> Da oltre un mese qui a Fauglia le generazioni sulle foglie della quercia sono esaurite. Lo sono anche a Roma (Bonfigli).

<sup>(2)</sup> Abbiamo avuto il piacere di mostrare queste forme già da noi ben distinte (eccetto la III, la IV e la VII, che non avevamo ancora trovate) al sig. dott. Börner nel luglio scorso.

Le prime foglie apparvero sui cerri verso la metà di aprile, e quasi subito si poterono osservare su alcune piante le prime fillosere. I cerri infetti in principio erano assai scarsi.

Alla fine del mese d'aprile ho cominciato a veder madri attere, che deponevano le uova; solo verso la fine di maggio ho potuto raccogliere le prime alate, le quali si trovavano su cerri, su cui erano anche madri attere ovifiatrici, ninfe e fillosere in tutti gli stadî di sviluppo.

Sembra quindi che dall'uovo d'inverno si originino solo madri attere, e da queste tanto madri attere che alate.

Il primo giugno ho raccolto una per una quaranta alate e le ho messe sulle foglie di un giovane cerro nella macchia, dopo essermi assicurata con un attento esame che esso non era infetto. Ho poi coperto il cerro con una gabbia di garza.

Nello stesso giorno ho messo in capsula di Petri tre alate su foglie di cerro esaminate accuratamente. Dopo circa mezz'ora, sopra una di queste foglie ho visto cinque uova. Molto meravigliata per questa rapida deposizione di uova, ho raccolto altre tre alate e lo ho messo in un'altra capsula di Petri con foglie di cerro osservate prima con grande attenzione. Anche questa volta, dopo una mezz'ora circa, potei constatare la deposizione di due uova.

Il giorno dopo ho esaminato il cerro della macchia, che avevo coperto colla gabbia dopo avervi messo sei alate, e vi ho trovato sulle foglie sei, o sette uova, eguali a quelle osservate nelle capsule.

Il 6 giugno, si sono schiuse alcune delle uova deposte nelle capsule di Petri; con mia meraviglia ne sono uscite neonate bianche, allungate, con un lungo rostro. Evidentemente non erano i sessuati, ma quelle neonate ordinarie, che diventano madri attere o alate.

Sono andata subito a vedere il cerro coperto, ed anche lì ho potuto trovare neonate bianche, allungate, che camminavano sulle giovani foglie. Queste neonate ben presto si fissarono. Dopo quattro giorni, già si vedeva nettamente ad occhio nudo sulle foglie, attorno a ciascuna fillosera, la macchiolina gialla prodotta dalla puntura dell'insetto; dopo otto o nove giorni, tutte quante le neonate erano diventate madri attere e cominciavano a deporre le uova (verso il 15 giugno).

Concorda con quanto è risultato dagli esperimenti, il fatto da me più volte osservato nella macchia, nella prima metà di giugno, di cerri che avevano una sola fillosera, oppure soltanto due o tre fillosere, attere in via di sviluppo, senza presentare sulle foglie tracce di altre punture più o meno recenti. Essendo già passati circa due mesi dalla comparsa dell'infezione sugli altri cerri infetti della stessa macchia, sui quali poi in giugno si trovavano numerosissime le fillosere in tutti gli stadî di sviluppo, non si può pensare che l'infezione scarsissima delle piante da me osservate fosse dovuta a

uova d'inverno schiuse tardi, e, non essendo i cerri a contatto tra loro, è anche poco logico ammettere che fosse derivata da attere passate da una pianta all'altra; si spiega invece in modo naturalissimo colle alate migranti da cerro a cerro, e producenti uova di forme partenogenetiche. È da questo fenomeno che deve dipendere in gran parte il fatto che l'infezione, in principio molto limitata come ho detto più avanti, si è più tardi estesa a quasi tutte le piante della macchia.

Io non so se tutte le alate della prima generazione (figlie delle madri derivate dall'uovo d'inverno) depongano solo uova, da cui derivano forme partenogenetiche. Mi sembra questa la cosa più probabile.

Con alate raccolte nella macchia il 7 giugno, avevo anche infettato un altro cerro; ma poi, per osservare colla lente le giovani foglie, disgraziatamente mi si è rotto il ramo su cui si erano appena fissate le giovani rostrate nate dalle alate, e l'infezione naturalmente si è spenta.

Io ho anche ripetuto parecchie volte gli esperimenti in capsula di Petri, raccogliendo le alate nella macchia. Da prima ho ottenuto soltanto neonate con rostro. Da alcune alate raccolte il 25 giugno su diversi cerri, ho ottenuto ai primi di luglio una trentina di neonate con rostro, e verso il 4 luglio si sono schiusi quattro maschi.

Dopo di allora, ho ottenuto altre due neonate con rostro l'11 luglio; poi, per quanto abbia ripetuto gli esperimenti, ho sempre ottenuto dalle alate solamente dei sessuati. In principio ottenevo soltanto maschi, più tardi ho avuto tanto maschi che femmine.

È ben difficile poter dire a che generazioni appartenessero le alate che hanno dato luogo ai primi sessuati, perchè una madre attera impiega parecchi giorni nella deposizione delle uova, e lo sviluppo delle fillossere è molto rapido, sì che ben presto le generazioni si sovrappongono. Per decidere la questione sarebbero necessari esperimenti di isolamento, che per ora non ho potuto fare, dovendo dedicarmi principalmente allo studio della fillossera della vite.

Sul cerro che ho infettato artificialmente colle prime alate comparse nella macchia, come ho detto, dopo quindici giorni si vedevano già alcune madri attere che deponevano uova (partenogenetiche). Tutte le figlie delle alate si trasformarono in madri attere; nessuna diventò ninfa. Queste madri deposero una quantità enorme di uova. Anche nella macchia, nello stesso tempo, ho trovato un cerro, su cui erano soltanto sette madri attere, che deponevano uova, e che devo ritenere figlie di un'alata migratrice. Non avendo trovato ninfe neanche su altri cerri, la cui infezione era limitata a poche fillossere tutte presumibilmente figlie d'un'alata, ritengo che dalle alate migranti derivino sempre soltanto madri attere; non posso asserirlo in modo definitivo.

Sul cerro da me infettato, alla generazione composta di sole madri attere seguì un'altra generazione mista di madri attere e di alate.

Queste alate, raccolte e messe in capsula di Petri, colle solite cautele, in parte morirono, in parte deposero uova da cui il 17 luglio son nati dei maschi.

Sui cerri intanto l'infezione era così estesa, che non mi è stato più possibile distinguere neanche approssimativamente le varie generazioni.

Verso la metà d'agosto, ho trovato le prime uova d'inverno, in numero piuttosto considerevole; certo ne dovevano esistere già molto prima.

Queste uova si riscontrano alla base dei rami più grossi; essendo la corteccia liscia e senza screpolature, perchè abbiano un certo riparo vengono collocate di solito in quelle pieghe che si formano vicino all'inserzione delle foglie. Una volta ne ho trovato uno anche su di un picciuolo.

Esse somigliano moltissimo alle uova d'inverno della fillossera della vite, tanto per la forma quanto per la maniera con cui stanno attaccate al sostegno, cioè aderenti per mezzo del peduncolo e un po' inclinate. Il loro colore è un po' più scuro di quello delle uova d'inverno della fillossera della vite; le loro dimensioni sono in media forse un pochino maggiori.

Molte questioni restano ancora insolute intorno al ciclo della fillossera del cerro, oltre a quelle che ho prima indicate; tra le altre sarebbe importante sapere se le alate migranti che fanno uova di forme partenogenetiche, siano distinguibili dalle alate sessupare. Con un esame superficiale non ho potuto riscontrare tra le une e le altre nessuna differenza; ma non è impossibile che caratteri differenziali possano risultare da un'osservazione più minuta, a cui per ora non ho potuto dedicarmi <sup>(1)</sup>.

Per quanto queste notizie siano incomplete, ho creduto tuttavia che valesse la pena di comunicarle per due ragioni: *in primo luogo, perchè dimostrano in modo assoluto che anche nella fillossera del cerro si devono distinguere alate sessupare e alate virgopare (più esattamente virginopare), queste primaverili (esclusivamente?), quelle estivo-autunnali (esclusivamente?); in secondo luogo, perchè riguardano un caso di migrazione alquanto diverso da quello finora noto della Ph. quercus, passando le alate da una pianta all'altra della stessa specie o da un ramo all'altro della stessa pianta.*

In ogni modo questo mio contributo serve allo scopo che ci siamo prefisso studiando le fillossere delle quercie, cioè di formarci dei criteri per rischiarare, s'intende indirettamente, il ciclo di sviluppo della fillossera della vite, che è quello che soprattutto c'interessa.

(1) A questo riguardo noto che la distinzione trovata dalla Bonfigli tra le alate sessupare del leccio e quella della quercia per la *Ph. quercus* non è assoluta, avendo io ottenuto più tardi, durante l'ottobre, sessupare con tubercoli rudimentali anche dalle ninfe sviluppatasi dal leccio.

Zoologia. — *Ulteriori ricerche sulla fillossera della vite* (1).  
— Nota preliminare del Dott. REMO GRANDORI, presentata dal Socio  
B. GRASSI.

Nelle Note precedenti fu ripetutamente parlato delle larve gallicole che presentano caratteri intermedi fra quelli di tipica gallicola e quelli di tipica radicecola. Si disse che tali forme sono molto rare nelle generazioni primaverili e vanno facendosi più numerose — specialmente su qualche vitigno americano — col succedersi delle generazioni.

Le ulteriori osservazioni confermano questo fatto. Il numero di forme intermedie che nascono nella sesta, settima e ottava generazione è relativamente assai elevato; ed in base allo studio accurato dei caratteri di queste forme comparativamente a quelli delle forme tipiche, si può stabilire la seguente classificazione delle larve gallicole in generale:

a) *Forme tipiche*, le quali si suddividono nelle due categorie di neogallicole con caratteri di gallicola e neogallicole con caratteri di radicecola. A questi due tipi di larve gallicole corrispondono i caratteri già descritti in una delle note precedenti.

b) *Forme simili alle tipiche*, le quali, pur essendo intermedie fra il tipo di gallicola e quello di radicecola, presentano tuttavia, in tutto o in parte, caratteri che le ravvicinano visibilmente all'uno piuttosto che all'altro dei due tipi. Queste forme si distinguono perciò anch'esse in due categorie, e cioè *larve simili alle tipiche gallicole* e *larve simili alle tipiche radicecole*.

c) *Forme decisamente intermedie*, le quali presentano tutti i caratteri nettamente intermedi fra i due tipi.

Le forme di quest'ultima categoria sono straordinariamente rare, specialmente nelle generazioni primaverili; invece le forme della seconda categoria sono assai meno rare e divengono relativamente numerose nella settima e ottava generazione; infine quelle della prima categoria sono sempre numerosissime, poichè vi appartengono tutti gli individui della prima generazione, quasi tutti quelli della seconda, e la enorme maggioranza di quelli delle generazioni successive.

In una Nota precedente fu espressa una riserva circa il destino delle forme intermedie in generale. Le ricerche ulteriori hanno messo in luce alcuni fatti che permettono di stabilire una conclusione.

(1) Dal R. Laboratorio antifillosserico del Ministero di Agricoltura.



Ricercando la prima spoglia nelle galle di recente formate, nella grandissima maggioranza dei casi si osserva che essa presenta tutti i caratteri di tipica gallicola; non mancano però le galle contenenti la spoglia di una neonata che presenta caratteri intermedi, simili in tutto o in parte a quelli di tipica gallicola.

Per converso, portando a contatto di una vite indenne un enorme numero di galle di *Rupestris du Lot* a stagione inoltrata (agosto), ed osservando tre o quattro giorni dopo l'infezione tutte le larve che son discese alle radici, si osserva che insieme all'enorme numero di neogallicole con caratteri di tipica radicecola, discesero alle radici anche un certo numero di forme che sono simili ma non identiche a questo tipo (peli del tarso un po' più lunghi, ecc.).

Questi fatti, riuniti insieme, permettono di concludere che il destino delle forme intermedie simili alle tipiche può essere la vita aerea o la vita sotterranea, ma non indifferentemente l'una o l'altra: fonderanno una nuova galla quelle forme intermedie che somigliano di più al tipo di gallicola, mentre discenderanno alle radici quelle forme che somigliano di più al tipo di radicecola. Il carattere decisivo per riconoscere il destino di queste neonate, è fornito dal terzo articolo dell'antenna. Senza entrare qui in minuziosi particolari che troveranno posto nel lavoro esteso, basterà accennare che il taglio del castone olfattivo più o meno profondo e il rapporto di esso col pelo laterale vicino, la lunghezza e grossezza di questo pelo, il sistema delle pieghe o ispessimenti trasversali della cuticola e infine il rapporto fra la parte prossimale e la parte distale del terzo articolo (v. precedente Nota preliminare) forniscono nel loro insieme un indice sicuro della categoria a cui va ascritta la larva con caratteri simili ai tipici, e quindi del suo destino.

L'ultimo di questi caratteri — descritto sommariamente nella Nota precedente — fu confermato da ulteriori numerosissime osservazioni; esso ha un tale valore da fornire da solo il criterio per distinguere, senza l'aiuto di nessun altro carattere, non soltanto le tipiche radicecole dalle tipiche gallicole, ma anche le forme simili alle radicecole da quelle simili alle gallicole. Basta infatti una maggior lunghezza di soli 3  $\mu$  della parte distale in confronto a quella della parte prossimale del terzo articolo dell'antenna, per decidere che la larva in esame avrà tutti gli altri caratteri corrispondenti o ad una tipica radicecola o ad una forma intermedia simile alla radicecola.

Quale sia il destino delle neogallicole con caratteri decisamente intermedi, resta enormemente difficile determinare. Basterà infatti rammentare che fra le centinaia di migliaia di larve gallicole esaminate in quasi due annate intere, soltanto due individui si rinvennero presentanti caratteri decisamente intermedi.

Nelle neogallicole con caratteri di radicecole tipiche va messo in luce un nuovo carattere dell'antenna, consistente nel rapporto del piccolo pelo la-

terale sotto il castone con alcune pieghe della cuticola. Questo pelo corrisponde sempre ad una piega trasversale, la quale s'interrompe nel punto da esso occupato per mettersi in rapporto ai due lati colla papilla del pelo; inoltre la papilla posteriormente è in rapporto colle due estremità della piega sottostante — pur essa interrotta — convergenti in alto verso la papilla stessa del pelo. Questa disposizione è caratteristica delle neogallicole con caratteri di radicecole, nonchè delle forme intermedie simili alle radicecole e delle neoradicecole; in qualche caso può essere imperfettamente accennata; essa manca però totalmente e costantemente nelle neogallicole con caratteri di gallicole e nelle forme intermedie simili alle gallicole.

Inoltre nella neogallicola con caratteri di tipica radicecola il grosso pelo laterale presso il castone è tanto lungo da oltrepassare coll'apice l'orlo distale del castone stesso, mentre nella neogallicola con carattere di gallicola tipica non lo raggiunge mai.

Dagli ultimi studi risultano anche altre differenze fra neogallicole con caratteri di gallicole e neogallicole con caratteri di radicecola. Il dorso di queste ultime presenta un sistema di pieghe o ispessimenti cuticolari disposti in tal guisa da suddividere l'intera superficie dorsale in poligoni più o meno grossolanamente delimitati. In corrispondenza ai tre segmenti toracici, i poligoni si distinguono nettamente, se la preparazione è opportunamente fatta, anche a deboli ingrandimenti; negli altri segmenti sono un po' meno distinti. In mezzo a ogni poligono sorge un pelo corrispondente ad una papilla la quale è in rapporto con due ispessimenti della cuticola.

Nella neogallicola con caratteri di gallicola esiste pure un sistema di pieghe dorsali, ma esse sono tutte visibilmente più sottili, nè si riscontra in alcuna regione del corpo la netta divisione in poligoni come nell'altro tipo: inoltre i peli, che pure si osservano con identica disposizione, sono più piccoli, e la papilla del pelo non è in rapporto con alcun ispessimento della cuticola. Anche questi caratteri hanno un tale valore che osservando soltanto il torace di una neonata gallicola qualunque, si può con certezza decidere se trattasi di una forma con caratteri di gallicola o simili a quelli di gallicola, oppure di una forma con caratteri di radicecola o simili a quelli di radicecola. Maggiori particolari e le illustrazioni saranno dati nel lavoro esteso.

Continuando lo studio delle generazioni gallicole dalla 5<sup>a</sup> alla 9<sup>a</sup> generazione si è costantemente verificato per le neonate aventi caratteri di gallicole, che le prime figlie di una stessa madre presentano il rostro lungo circa 123  $\mu$ , verificandosi poi un allungamento che raggiunge nelle ultime figlie la lunghezza di 146  $\mu$  circa. Nelle neogallicole aventi caratteri di radicecole, in queste generazioni estive oscilla, come nelle generazioni primaverili, fra 146 e 160  $\mu$  circa. Nelle forme intermedie simili alle tipiche la lunghezza del rostro è variabile entro gli stessi limiti indicati per le due

categorie di forme tipiche alle quali rispettivamente si riferiscono dette forme intermedie.

Nuovi ed interessanti fatti biologici emersero dallo studio delle generazioni gallicole estive. In agosto e settembre, prendo una grande quantità di galle dei più svariati vitigni, su foglie abbastanza giovani ancora, quasi sempre si rinveniva entro di esse una o più madri e individui di varie età morti e disseccati. Un esame microscopico accurato fece escludere in un enorme numero di galle l'intervento dei funghi parassiti. Ond'è che la causa della estesissima moria delle gallicole rimaneva inesplicabile. Senonchè in alcune piante di *Riparia grande glabre* si rinvennero tralci la cui anormale distribuzione di galle dalla base all'apice sembrava condurre ad una spiegazione del fatto. Le foglie basilari portavano galle numerose e grosse appartenenti alla 4<sup>a</sup> e 5<sup>a</sup> generazione; le foglie successive portavano galle di 6<sup>a</sup> e 7<sup>a</sup> generazione sempre più scarse e più piccole, man mano che si avvicinavano all'apice vegetativo; infine le ultime quattro foglie e la gemma erano interamente indenni da galle e da neonate. Cercando accuratamente, lo stesso fatto fu verificato su numerose piante di vari vitigni. Aperte le galle, anche le più piccole, si constatò che tutte contenevano una o più gallicole morte, mentre le grosse galle delle foglie basilari contenevano individui maturi (indubbiamente madri che arrivarono a ovificare, come è dimostrato dalla presenza di galle nelle foglie ulteriori); invece le galle delle foglie più vicine all'apice contenevano individui morti assai prima di divenir madri, e in stadî tanto più giovani quanto più le foglie erano vicine all'apice. Alcuni individui delle ultime foglie erano morti dopo fatta soltanto una muta. Nella prima quindicina di settembre si rinveniva in quasi tutte le galle un certo numero di gallicole morte, perfino allo stadio di neonata.

Sembra difficile escludere che questa estesissima moria delle gallicole sia in rapporto con le condizioni fisiologiche della pianta. Richiamando qui le osservazioni sulla strana moria delle neonate dall'uovo d'inverno su certi vitigni americani, e limitatamente ad alcuni appezzamenti del R. Vivaio di Palermo, e rammentando finalmente come la neonata uscita dall'uovo d'inverno sulle viti europee sia destinata — salvo casi estremamente eccezionali — a morire sulle foglie senza potersi sviluppare; dall'insieme di questi fatti risulta lecito supporre che la loro spiegazione sia probabilmente unica, e vada forse ricercata in una estrema sensibilità della fillossera gallicola al variare del nutrimento che essa trova nei tessuti fogliari dei diversi vitigni nelle varie stagioni.

Si sarebbe tentati di precisare il fenomeno mettendolo in rapporto con la siccità che dura da sei mesi a Palermo; senonchè fatti poco differenti si sono verificati l'anno scorso anche a Fauglia, quando cessò la produzione di nuove foglioline, mentre le galle continuarono a svilupparsi su viti che essendo state opportunamente cimate vegetavano ancora.

Comunque, questi fatti meritavano di essere segnalati, poichè tendono a dimostrare che per speciali condizioni fisiologiche della pianta l'infezione gallicola può arrivare a spegnersi del tutto anche su viti americane.

Osservando tutte le neonate che schiudono dal primo centinaio di uova deposte da una sola madre gallicola di 7<sup>a</sup> generazione (7<sup>a</sup> galla) su *Rupestris du Lot*, fu constatato che tutte presentavano caratteri di tipica radicecola o simili a quelli di radicecola. Questo fatto nuovo autorizzava da sè solo a concludere che tutta la prole di certe madri gallicole su certe piante in determinate condizioni di clima e di terreno è destinata a passare per intero alle radici. Tuttavia, ad escludere che dalle uova successive al primo centinaio schiudesse tardivamente qualche neogallicola con caratteri di gallicola o simili a quelli di gallicola, si aggiunsero le due seguenti riprove.

In un bicchiere furono messe centinaia di galle. Le neonate che schiudevano, si raccoglievano sull'orlo; ne furono osservate parecchie migliaia giorno per giorno fino all'esaurimento di tutte le galle, e non si rinvenne neppure una neonata con caratteri di gallicola o simili a quelli di gallicola.

Al piede di quattro viti americane indenni (*Riparia* × *Rupestris* 3309) piantate in vaso, furono accumulati mucchi di galle di *Rupestris du Lot* tolte dalle viti su cui erasi osservata la produzione esclusiva di neogallicole con caratteri di radicecole o simili a quelli di radicecole. Dopo 25 giorni le galle deposte al piede erano tutte esaurite, e sulle quattro viti non si produsse neppure una galla, nè si rinvenne sulle gemme alcuna neonata o puntura. Esse restarono e restano tuttora indenni da gallicole, mentre l'infezione alle radici è naturalmente fierissima.

Risulta perciò dimostrato sperimentalmente che mentre in condizioni normali di vegetazione della pianta nessuna madre gallicola è capace di produrre uova di una sola sorta su viti americane, essa può invece produrre soltanto larve destinate a vita ipogea in certi vitigni, in certe condizioni, e in una certa epoca della stagione. Quest'epoca coincide appunto con quel periodo della vegetazione durante il quale le larve destinate a vita epigea non possono nutrirsi; infine il fenomeno si verifica soltanto in certe annate: l'anno scorso non si è affatto verificato.

Resta anche qui difficile allontanare un'ipotesi: che cioè la produzione esclusiva di larve destinate a vita ipogea sia il risultato della selezione naturale in quelle regioni e stagioni in cui la legione epigea è condannata ad estinguersi.

Furono continuati i tentativi per fare attecchire artificialmente le neogallicole con caratteri di gallicole sulle radici di viti europee. In complesso, in tutta la stagione maggio-settembre furono portate migliaia di queste neonate a contatto delle radici di 25 piante. Non siamo mai riusciti ad ottenere che la larva destinata a vita epigea — anche artificialmente costretta — maturasse e proliferasse sulle radici.

Le nuove osservazioni sulla generazione sessuata confermano che la femmina dopo uscita dall'uovo subisce una muta, e la dimostrano anche per i maschi, pei quali era stata accennata con riserva in una Nota precedente. Si l'uno che l'altra escono dall'uovo in abito singolare: le zampe sono prive di unghie e di peli, le antenne non mostrano nè peli nè pieghe nè alcuna traccia di fossetta olfattiva. A tale stadio i sessuati sono incapaci di camminare, e restano quasi immobili presso la membrana dell'uovo da cui schiusero. Più tardi s'intravedono per trasparenza entro la spoglia che sta per essere abbandonata, le appendici fornite di unghie, peli, pieghe e castone olfattivo. Gettata la spoglia, l'animale ne esce agile, e va alla ricerca dell'altro sesso. Interessanti variazioni delle antenne e delle zampe si verificano nei sessuati. Esse saranno descritte nel lavoro esteso; una delle più importanti consiste nella posizione del piccolo pelo laterale del terzo articolo dell'antenna, che si trova talvolta inserito più in alto del grosso pelo laterale prossimo alla fossetta olfattiva. Siffatta disposizione non si verifica in nessun'altra forma o stadio di fillossera della vite.

Fin dal settembre dell'anno scorso furono intraprese nuove ricerche sulle generazioni radicecole delle viti europee impiantate nelle sabbie vulcaniche dei territori di Nicolosi, Pedara, Viagrande (Prov. di Catania) nel versante Sud dell'Etna. Quivi le vecchie vigne resistono da 27 anni all'invasione fillosserica, e in molte località senza bisogno di cure con solfuro di carbonio.

Il prof. Baccarini aveva già segnalato l'aspetto singolare delle colonie radicecole in quelle contrade; egli riscontrò che al sopraggiungere dei mesi estivi caldi tali colonie erano formate di giovani fillossere, perfettamente simili alle ibernanti, che passano l'estate senza poter svilupparsi, e le chiamò quindi per analogia *estivanti*.

Numerose osservazioni da me ripetute confermano ampiamente il fatto. In quelle sabbie vulcaniche l'andamento delle generazioni radicecole si può riassumere così. In primavera al risveglio delle ibernanti seguono alcune generazioni, la cui attività può prolungarsi fino al mese di luglio. Allora incomincia a verificarsi un arresto; sulle grosse radici restano colonie estesissime di sole neonate, sulle capillari prosegue ancora una debole attività. In agosto le capillari sono scomparse, è l'arresto e completo. Sull'intero sistema radicale delle viti non si riscontrano che sole neonate.

L'estivamento prosegue così — e fu osservato immutato mese per mese — fino al cader dell'autunno, quando cioè, verso il principio di dicembre, la temperatura media si abbassa al disotto di quel limite a cui corrispondono le ibernanti. Allora le stesse neonate passano dall'estivazione all'ibernamento: si rifugiano in parte sotto le screpolature della corteccia, senza che intervenga un periodo autunnale di attività. Naturalmente, un gran numero delle estivanti muoiono, e durante il dicembre le colonie sono senza confronto meno numerose che nei mesi estivi. Va pure notato che in mezzo alle co-

lonie di neonate estivanti qualche rarissimo individuo si rinviene, che ha fatto la prima muta. Ma in tesi generale il ciclo si svolge, come sopra è descritto. In complesso la fillossera è attiva per tre mesi dell'anno da aprile a giugno, cioè appunto nel periodo di massima vegetazione, e quindi il danno che la pianta ne risente è molto limitato.

Quali sono le cause dell'arresto di sviluppo delle radicele in quelle sabbie vulcaniche? A tutta prima sembrava che tali sabbie andassero considerate come altre sabbie, nelle quali l'acqua rimane lunghissimo tempo negli interstizi minutissimi per capillarità, e raggiunge così lo stesso effetto delle sommersioni che si praticano a scopo curativo. Ma contro questa spiegazione sta un fatto. Portata la sabbia di Pedara nel Laboratorio di Palermo, e piantate in essa alcune barbatelle europee indenni in vaso, dopo averle infettate in maggio con radicele di viti europee, si ebbe una forte attività della fillossera durante tutta l'estate. I vasi venivano innaffiati ogni due giorni, e la sabbia vulcanica si mantenne sempre umidissima. Evidentemente l'umidità non può essere la spiegazione. È invece più probabile che, data la natura di queste sabbie vulcaniche, la secchezza e l'alta temperatura siano la principale cagione dell'arresto di sviluppo.

Alcuni vigneti di Pozzallo (Prov. di Siracusa) impiantati su vere sabbie marine, e perfino sulle dune, sono del tutto indenni da fillossera. Sull'intero sistema radicale d'una vite non si rinviene che due o tre neonate, sparse sporadicamente in punti diversi. Anche queste sono indubbiamente estivanti, ma qui l'andamento dei fenomeni è molto diverso da quello delle ceneri vulcaniche. Qui l'umidità può essere certamente una buona spiegazione, trattandosi di sabbie di tutt'altra natura e composte di granelli minutissimi. Infatti a dieci centimetri di profondità la sabbia si conservava umidissima dopo sei mesi di siccità assoluta; invece le ceneri dell'Etna sono aridissime — durante l'estate — fino a profondità molto maggiori. Un'altra causa che certamente opera in concomitanza all'umidità, è la enorme difficoltà per la fillossera di muoversi sulle parti della pianta seppellita in quelle sabbie. In un vaso contenente terra comune fu piantata una barbatella europea indenne: fu coperta la terra con uno strato di circa 5 cm. di sabbia presa dalle dune di Pozzallo, e sul fusto furono portate a contatto centinaia di galle producenti migliaia di neogallicole con caratteri di radicele. Esaminato il sistema radicale dopo 30 giorni, vi si rinvennero sette individui, di cui una sola era appena arrivata ad esser madre, e due erano ninfe; gli altri quattro erano individui di media età. Altre barbatelle di controllo — senza strato superficiale di sabbia — avevano le radici gremitte di fillossere, uova e ninfe. Evidentemente furono innumerevoli le neonate che non arrivarono ad attraversare lo straterello di sabbia. Sono in corso nuovi esperimenti in proposito.

Risulta dunque che la principalissima ragione dell'immunità delle viti in certe sabbie consiste nella quasi impossibilità per la fillossera di appro-

fondarsi nel terreno e raggiungere le radici. È ovvio che le stesse cause che le impediscono di raggiungere le radici la prima volta, impediscono poi anche le sue migrazioni. Quindi, dopochè una fillossera è arrivata a stabilirsi e ovificare su una capillare, quasi sempre la sua prole sarà condannata a perire con la capillare stessa, spegnendosi l'infezione nell'annata medesima. La sabbia con cui fu fatto l'esperimento fu lasciata seccissima per tutti i 30 giorni; resta da vedere fino a qual punto possa immunizzare la vite se mantenuta bagnata <sup>(1)</sup>.

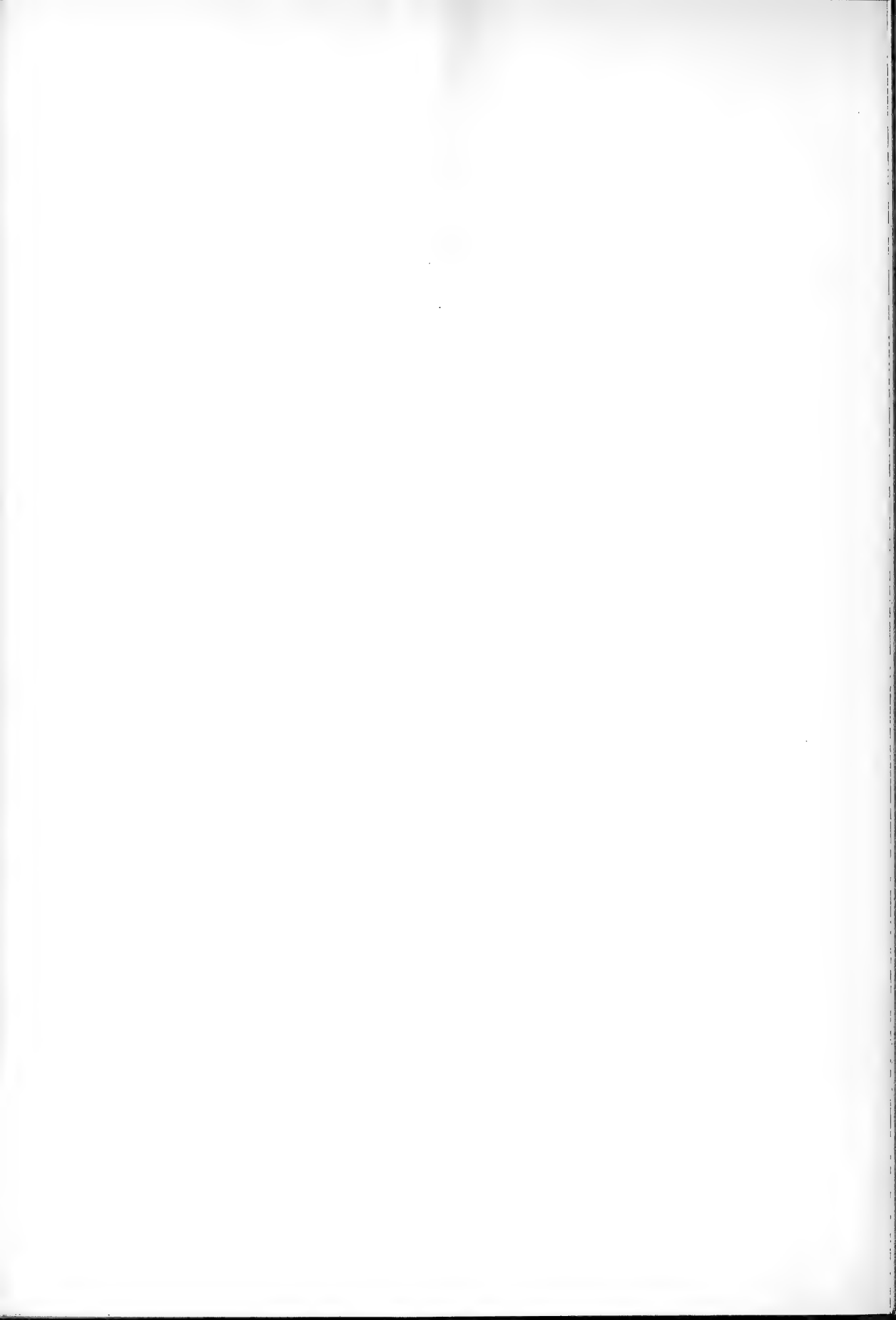
Questi fatti ed esperimenti, che verranno riportati estesamente nel lavoro completo, spiegano abbastanza bene la ragione dell'immunità in certe sabbie, che dal punto di vista pratico può considerarsi come un'immunità assoluta.

*Aggiunta* — Un accenno di estivamento, molto meno completo che nelle sabbie vulcaniche, si riscontra anche in terreni di diversa natura di varie contrade della Sicilia.

<sup>(1)</sup> Nel lavoro in esteso metteremo a riscontro questi fatti con quelli del Marion, del Vannuccini ecc., che hanno studiato lo stesso argomento.

E. M.

---





Publicazioni della R. Accademia dei Lincei. •

- Serie 1<sup>a</sup> — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.  
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.
- Serie 2<sup>a</sup> — Vol. I. (1873-74).  
Vol. II. (1874-75).  
Vol. III. (1875-76). Parte 1<sup>a</sup> TRANSUNTI.  
2<sup>a</sup> MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
3<sup>a</sup> MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
- Vol. IV. V. VI. VII. VIII.
- Serie 3<sup>a</sup> — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.  
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XIII.
- Serie 4<sup>a</sup> — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-VII.  
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-X.
- Serie 5<sup>a</sup> — RENDICONTI della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-XVII. (1892-1908). 2° Sem. Fasc. 8°.  
RENDICONTI della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XVI. (1892-1908). Fasc. 3°.  
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.  
Vol. I-VII. Fasc. 2°.  
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.  
Vol. I-XII. Fasc. 7°.

---

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI  
DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.<sup>o</sup> — Roma, Torino e Firenze.

ULRICO HOEPLI. — Milano, Pisa e Napoli.

INDICE

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 18 ottobre 1908.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-----|
| <i>Grassi e Foà.</i> Ulteriori ricerche sulla fillossera della vite (fino al 1° ottobre 1908). — I. Ancora a proposito delle galle prodotte dalle radicecole. — II. Lunghezza del rostro delle neonate. — III. Le punture della fillossera. — IV. Madri radicecole con caratteri ninfali. — V. Quattro sole mute per arrivare all'alata. — VI. Differenziazione delle madri attere e delle alate . . . . . | Page | 349 |
| <i>Angeli e Marchetti.</i> Ricerche sopra alcuni composti aldeidici . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | "    | 360 |
| <i>Orlando.</i> Sulla formula integrale di Fourier (pres. dal corrisp. <i>Levi-Civita</i> ) . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | "    | 367 |
| <i>Ajello.</i> Sui criterii d'integrabilità finita di una equazione di Bicchati (pres. dal corrisp. <i>Pascal</i> ) . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                              | "    | 371 |
| <i>Chilesotti.</i> Sui composti del piombo con l'acido nitroso (pres. dal Socio <i>Cannizzaro</i> ) . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                              | "    | 377 |
| <i>Carnevali.</i> Sopra alcuni composti di addizione dell'anidride seleniosa (pres. <i>Il.</i> ) . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | "    | 385 |
| <i>Olivari.</i> Sul peso molecolare del Selenio (pres. dal Socio <i>Ciamberini</i> ) . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | "    | 389 |
| <i>Foà.</i> Intorno al ciclo evolutivo della fillossera del cerro (pres. dal Socio <i>Grassi</i> ) . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                               | "    | 391 |
| <i>Grandori.</i> Ulteriori ricerche sulla fillossera della vite (pres. <i>Il.</i> ) . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | "    | 396 |

E. Mancini Segretario d'ufficio, responsabile.

Publicazione bimensile.

Roma 8 novembre 1908.

N. 9.

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO MCMCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Seduta dell' 8 novembre 1908.*

Volume XVII. — Fascicolo 9.

2.<sup>o</sup> SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRITÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO  
PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - a) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - b) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - c) Con un ringraziamento all'autore. - d) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Seduta dell' 8 novembre 1908.*

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE  
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Matematica.** — *Complementi alla teoria delle tangenti coniugate di una superficie.* Nota del Socio C. SEGRE.

1. Sia  $O$  un punto ordinario di una superficie  $S$ ;  $\omega$  il piano tangente in esso. La considerazione dei punti della superficie infinitamente vicini di 1° ordine ad  $O$ , e dei loro piani tangenti, conduce al concetto di *tangenti coniugate*. Sono cioè coniugate due tangenti  $t$  e  $t_1$ , quando il punto di  $S$ , che è infinitamente vicino ad  $O$  su  $t_1$ , ha un piano tangente che taglia  $\omega$  secondo  $t$ .

Ora, se consideriamo anche i punti di  $S$  infinitamente vicini di 2° ordine, e poi quelli di 3° ordine, ecc., saremo condotti a nuove corrispondenze geometriche.

In fatti prendansi da prima, con  $\omega$ , i due piani tangenti ad  $S$  nei due punti che son successivi di  $O$  su una data curva passante regolarmente per  $O$ . Il punto  $P$  d'intersezione di questi tre piani sarà ben determinato quando si conosca il piano  $\pi$  di quei tre punti, cioè il piano osculatore in  $O$  alla detta curva. Nasce dunque in tal modo una corrispondenza tra i piani  $\pi$  della stella  $O$  ed i punti  $P$  del piano  $\omega$ .

Essa si può definire, come quella delle tangenti coniugate, introducendo, accanto alle linee di  $S$  passanti per  $O$ , le sviluppabili circoscritte ad  $S$  lungo esse. Come  $\pi$  indica il piano osculatore in  $O$  ad una tal linea, così  $P$  è il punto singolare (punto dello spigolo di regresso) del piano  $\omega$  nella sviluppabile circoscritta lungo quella linea. In particolare si può ricorrere alla linea

sezione di  $S$  col piano  $\pi$ ; oppure, come sviluppabile, al cono circoscritto ad  $S$  dal punto  $P$ .

Alcuni caratteri della corrispondenza appaiono subito, senza calcoli. Si vede cioè che essa sarà algebrica, e generalmente biunivoca: dunque Cremoniana. Inoltre è chiaro che essa fa corrispondere ai piani  $\pi$  della stella  $O$  passanti per una retta  $t_1$  del fascio  $O\omega$  i punti  $P$  della retta  $t$  del fascio stesso, corrispondente a  $t_1$  nell'involuzione delle tangenti coniugate. Se quindi sostituiamo alla stella  $O$  di piani un piano punteggiato  $\omega'$  ad essa reciproco, avremo fra questo ed il piano  $\omega$  una trasformazione di De Jonquières.

Se il punto  $O$  è parabolico per  $S$ , la corrispondenza fra le tangenti coniugate degenera; e però sarà pur degenerare la nostra corrispondenza fra la stella  $O$  ed il piano  $\omega$ .

2. Assumiamo  $O$  come origine di coordinate non omogenee, che chiameremo  $x_1 x_2 z$ ;  $\omega$  come piano  $z = 0$ . La superficie  $S$  sia rappresentata dall'equazione

$$(1) \quad z = f(x_1 x_2),$$

il cui 2° membro s'indicherà anche con  $fx$ . Siano  $(y_1 y_2 0)$  le tre coordinate di un punto  $P$  di  $\omega$ ; e  $z = (xu) [\equiv x_1 u_2 - x_2 u_1]$  l'equazione di un piano  $\pi$  passante per  $O$ , sicchè  $u_1 u_2$  si potranno riguardare come coordinate non omogenee di  $\pi$  entro la stella  $O$ .

La linea di contatto di  $S$  col cono circoscritto da  $P$  sarà l'intersezione di  $S$  colla superficie

$$z + \sum (y_i - x_i) f_i x = 0$$

(ove  $f_i x$  indica la derivata  $\frac{\partial fx}{\partial x_i}$ ), ossia, per la (1), colla superficie

$$(2) \quad fx + \sum (y_i - x_i) f_i x = 0.$$

Il dire che  $P$  e  $\pi$  sono omologhi nella corrispondenza definita al n. 1, equivale a dire che  $\pi$  è il piano osculatore in  $O$  alla linea (1) (2).

Ora, per esprimere che  $\pi$ , cioè il piano  $z = (xu)$ , ha contatto tripunto (o quadripunto, ecc.) in  $O$  con questa linea, basta scrivere che un tale contatto hanno in  $O$  le linee sezioni delle superficie (1) e (2) con quel piano: ossia le due linee piane (colle coordinate variabili  $x_1 x_2$ )

$$(3) \quad -(xu) + fx = 0$$

$$(4) \quad \sum y_i f_i x - \sum x_i f_i x + fx = 0.$$

Supponiamo  $fx$  sviluppabile in serie di potenze di  $x_1 x_2$ , sicchè

$$fx \equiv \alpha x + \beta x + \gamma x + \dots,$$

ove  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  sono forme risp. di 2°, 3°, 4°... ordine. (La  $\alpha x = 0$  rappresenterà la coppia delle tangenti principali di  $S$  relative al punto  $O$ ). Le equazioni (3), (4), ordinate secondo i gradi crescenti nelle  $x$ , diverranno:

$$(3') \quad -(xu) + \alpha x + \beta x + \dots = 0$$

$$(4') \quad \sum y_i \alpha_i x + (\sum y_i \beta_i x - \alpha x) + (\sum y_i \gamma_i x - 2\beta x) + \dots = 0.$$

3. Per avere il contatto tripunto di queste due curve nell'origine, scriviamo anzi tutto che coincidono le loro tangenti, ossia:

$$(5) \quad \sum y_i \alpha_i x \equiv \varrho \cdot (xu).$$

Dopo ciò, per avere l'incontro tripunto in  $O$  di (3') con (4'), potremo sostituire ad esempio a quest'ultima l'equazione che si ottiene aggiungendole l'altra moltiplicata per  $\varrho$  (1). Così, al posto di (4'), avremo:

$$(4'') \quad [(\varrho - 1) \alpha x + \sum y_i \beta_i x] + [(\varrho - 2) \beta x + \sum y_i \gamma_i x] + \dots = 0.$$

Questa curva ha  $O$  doppio, colle tangenti rappresentate dal primo gruppo di termini. Perchè essa abbia incontro tripunto colla (3'), dovrà la tangente in  $O$  a questa, cioè  $(xu) = 0$ , far parte di quelle, cioè

$$(6) \quad (\varrho - 1) \alpha u + \sum y_i \beta_i u = 0.$$

Di qui si trae un'espressione di  $\varrho$ ; e sostituendola nella (5), questa identità lineare in  $x_1 x_2$  esprimerà il legame analitico fra  $y_1 y_2$  e  $u_1 u_2$ , rappresentante la corrispondenza considerata tra i punti  $P$  di  $\omega$  e i piani  $\pi$  di  $O$ . Basterà confrontare nei due membri dell'identità i coefficienti di  $x_1$  e di  $x_2$ , per avere le due equazioni della corrispondenza.

Ma possiamo ottenere facilmente le formole stesse, già risolte rispetto alle  $y$ , osservando che quell'identità (5) fra le  $x$  non può differire dalla nota identità

$$\alpha_1 x \cdot \alpha_2 u - \alpha_2 x \cdot \alpha_1 u \equiv \mathcal{A} \cdot (xu),$$

in cui  $\mathcal{A}$  è il determinante dei coefficienti delle forme lineari  $\alpha_1, \alpha_2$ , vale a dire il quadruplo del discriminante della forma quadratica  $\alpha$ ; e si suppone  $\mathcal{A} \neq 0$  (2). Confrontando i coefficienti di  $\alpha_1 x, \alpha_2 x, (xu)$ , si ha:

$$(7) \quad y_1 = \frac{\varrho}{\mathcal{A}} \alpha_2 u \quad , \quad y_2 = -\frac{\varrho}{\mathcal{A}} \alpha_1 u;$$

e sostituendo in (6)

$$(\varrho - 1) \mathcal{A} \cdot \alpha u + \varrho(\alpha_2 u \cdot \beta_1 u - \alpha_1 u \cdot \beta_2 u) = 0,$$

(1) In generale, dalla definizione analitica (cogli sviluppi in serie) della molteplicità d'intersezione di due curve piane analitiche in un punto semplice per l'una di esse (od anche in un punto qualunque), risulta subito che essa non muta, se all'equazione dell'altra curva si aggiunge quella della prima moltiplicata per una funzione qualunque.

(2) In fatti se le due identità fossero distinte, ne seguirebbe, risolvendole, che  $\alpha_1 x$  e  $\alpha_2 x$  avrebbero un rapporto costante; e quindi il loro determinante sarebbe nullo.

ossia, rappresentando con  $Ju$  il determinante funzionale delle due forme  $\alpha u$  e  $\beta u$ ,

$$(8) \quad \varrho = \frac{\Delta \cdot \alpha u}{\Delta \cdot \alpha u - Ju}$$

Quindi le (7) diventano:

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} y_1 = \frac{\alpha u \cdot \alpha_2 u}{\Delta \cdot \alpha u - Ju} \\ y_2 = - \frac{\alpha u \cdot \alpha_1 u}{\Delta \cdot \alpha u - Ju} \end{array} \right.$$

4. Queste formole (9) rivelano subito alcuni caratteri della corrispondenza tra i punti P di  $\omega$  ed i piani  $\pi$  di O. Ed altre proprietà si possono enunciare insieme, applicando a quelle la legge di dualità nello spazio, cioè scambiando O con  $\omega$ , P con  $\pi$ , ecc. Se poi al lettore farà comodo, sostituisca, come già si disse, alla stella O un piano reciproco  $\omega'$ , interpretando  $u_1, u_2$  come coordinate di punto in  $\omega'$ .

Si vede che la nostra corrispondenza è Cremoniana, e in generale di 3° grado. La rete omaloidica in  $\omega'$  è determinata dalle tre cubiche

$$\alpha u \cdot \alpha_1 u \quad \alpha u \cdot \alpha_2 u \quad \Delta \cdot \alpha u - Ju.$$

Essa si compone dunque di cubiche passanti per O con due rami, tangenti risp. alle due rette fisse  $\alpha u = 0$  (tangenti principali di S); per modo che ogni ramo ha incontro quadripunto in O con una cubica qualunque della rete, ossia che i rami aventi in O la stessa retta tangente hanno fra loro incontro tripunto, cioè contatto di 2° ordine. (In O cadono dunque 8 delle 9 intersezioni di due cubiche della rete). Tale sarà anche la rete omaloidica delle cubiche di  $\omega$  corrispondenti ai fasci di piani della stella O. D'altra parte, alle rette di  $\omega$  corrisponderanno in questa stella, come involuppi di piani, dei coni di 3ª classe, aventi  $\omega$  come piano tangente doppio, tangente cioè lungo le due tangenti principali  $\alpha$  di S; e questi coni avranno fra loro, lungo ognuna di queste due generatrici, un contatto di 2° ordine, proveniente cioè dall'esistenza di tre generatrici successive comuni. —

Nel ricavare la formole (9) abbiamo escluso il caso  $\Delta = 0$ , cioè del punto parabolico. Ma si possono ricavare le stesse formole, anche senza quella eccezione. In quel caso però esse si riducono ad esprimere  $y_1$  e  $y_2$  in funzione del solo rapporto  $u_1 : u_2$ ; cosicchè a tutti i piani della stella O passanti per una stessa retta del fascio O $\omega$  viene a corrispondere uno stesso punto P. Ritroviamo la degenerazione della corrispondenza, già notata al n. 1. —

Un altro caso degno di rilievo è quello in cui le forme  $\alpha$  e  $\beta$  abbian comune un fattor lineare: ciò vuol dire che una tangente principale (rappresentata appunto da quel fattore) ha in O con S incontro più che tripunto. Quel fattore lineare dividerà pure il Jacobiano J di  $\alpha$  e  $\beta$ ; sicchè le (9) si



semplificheranno colla soppressione di quel fattor comune, e rappresenteranno in questo caso una *trasformazione quadratica*. La rete omaloidica in  $\omega$  si comporrà di coniche tangenti in O alla 2<sup>a</sup> tangente principale: coniche fra loro osculatrici in O. Questo caso si presenterà, ad esempio, sempre quando S sia una superficie rigata gobba. —

Se poi entrambe le tangenti principali hanno con S incontro più che tripunto, cioè se  $\alpha$  divide  $\beta$ , e quindi anche divide J, le (9) si riducono al 1° grado: la corrispondenza fra il piano  $\omega$  e la stella O si riduce ad una *reciprocità*.

5. Procediamo ora ad una ricerca ulteriore. Rifacendoci a quanto accennavamo al n. 1, prendiamo sulla superficie S, col punto O, altri *tre* (anzi che *due*) punti successivi su una curva passante regolarmente per O; ma in modo che quei 4 punti stiano in uno stesso piano  $\pi$ . Domandiamo che i quattro piani tangenti in essi a S concorrano in un punto P. Otterremo così  $\infty^1$  particolari coppie di elementi P e  $\pi$  omologhi nella corrispondenza precedentemente studiata. Per ognuna di esse potremo dire che: una linea tracciata su S, passante per O, ed avente  $\pi$  per piano *stazionario*, cioè iperosculatore in O, dà una sviluppabile circoscritta lungo essa ad S per la quale il piano  $\omega$  ha come punto singolare un punto *stazionario* P (punto di regresso sullo spigolo di regresso). In particolare: la linea di contatto di S col cono circoscritto da P ha in O contatto quadripunto col piano  $\pi$ .

Quest'ultima proprietà ci permette di proseguire nella via tracciata ai nn. 2 e 3, per ottenere i luoghi delle  $\infty^1$  coppie P  $\pi$ . Basterà che imponiamo alle curve piane (3'), (4') contatto quadripunto in O, mentre prima ci bastava il contatto tripunto. Già al n. 3 avevamo sostituito alla (4') la (4''); la quale, mettendovi i valori (8) e (9) di  $\varrho, y_1, y_2$ , diventa:

$$(10) \quad [Ju \cdot \alpha x + \alpha u (\alpha_2 u \cdot \beta_1 x - \alpha_1 u \cdot \beta_2 x)] + \\ + [(-A \cdot \alpha u + 2Ju) \beta x + \alpha u (\alpha_2 u \cdot \gamma_1 x - \alpha_1 u \cdot \gamma_2 x)] + \dots = 0.$$

Il 1° gruppo, composto dei termini di 2° grado, si annulla (cfr. n. 3) per  $x = u$ ; sicchè si potrà porre, indicando con  $A(x, u)$  una forma, lineare nelle  $x$ , e quadratica nelle  $u$ :

$$(11) \quad (xu) \cdot A(x, u) \equiv Ju \cdot \alpha x + \alpha u (\alpha_2 u \cdot \beta_1 x - \alpha_1 u \cdot \beta_2 x)$$

Sostituisco ancora alla (10) quella che se ne deduce sommandola colla (3') moltiplicata per  $A(x, u)$ , cioè:

$$\alpha x \cdot A(x, u) + (-A \cdot \alpha u + 2Ju) \beta x + \alpha u (\alpha_2 u \cdot \gamma_1 x - \alpha_1 u \cdot \gamma_2 x) \\ + \dots = 0.$$

Questa nuova curva ha in O un punto triplo, le cui tangenti son rappresentate dai termini scritti, di 3° grado nelle  $x$ . Perchè abbia in O incontro

quadripunto colla (3'), la cui tangente è  $(xu) \equiv 0$ , dovrà quel gruppo di termini annullarsi per  $x = u$ , cioè

$$(12) \quad \alpha u \cdot A(u, u) - A \cdot \alpha u \cdot \beta u + 2Ju \cdot \beta u - \alpha u \cdot D(\alpha u, \gamma u) = 0,$$

ove D indica il determinante funzionale.

Quest'equazione (12) caratterizza le coordinate  $u_1 u_2$  dei piani  $\pi$  di cui ora ci occupiamo. Si può determinare la funzione  $A(u, u)$  che vi compare, eseguendo l'operazione  $\nabla = \alpha_2 u \cdot \frac{\partial}{\partial x_1} - \alpha_1 u \cdot \frac{\partial}{\partial x_2}$  sui due membri dell'identità (11), il che dà

$$\begin{aligned} (u_1 \cdot \alpha_1 u + u_2 \cdot \alpha_2 u) A(x, u) + (xu) \cdot \nabla A(x, u) &\equiv \\ &\equiv Ju(\alpha_2 u \cdot \alpha_1 x - \alpha_1 u \cdot \alpha_2 x) + \\ + \alpha u [(\alpha_2 u)^2 \cdot \beta_{11} x - 2\alpha_1 u \cdot \alpha_2 u \cdot \beta_{12} x + (\alpha_1 u)^2 \cdot \beta_{22} x]. \end{aligned}$$

Ponendo poi  $x = u$ , e dividendo per  $2\alpha u$ , rimane:

$$A(u, u) = \frac{1}{2} [\beta_{11} u \cdot (\alpha_2 u)^2 - 2\beta_{12} u \cdot \alpha_1 u \cdot \alpha_2 u + \beta_{22} u \cdot (\alpha_1 u)^2].$$

Con ciò la (12) diventa, sopprimendo l'indicazione delle variabili  $u$ , che ora possiamo sottintendere:

$$(13) \quad \begin{aligned} \frac{1}{2} \alpha [\beta_{11} \alpha_2^2 - 2\beta_{12} \alpha_1 \alpha_2 + \beta_{22} \alpha_1^2 - 2A \cdot \beta] + \\ + 2\beta \cdot D(\alpha, \beta) - \alpha \cdot D(\alpha, \gamma) = 0. \end{aligned}$$

In quest'equazione i termini della 1<sup>a</sup> linea costituiscono una forma di 5° ordine, quelli dell'altra di 6°. Dunque: i piani singolari  $\pi$  della stella O involuppano un certo cono di 6<sup>a</sup> classe avente  $\omega$  per piano quintuplo. Dualmente: i punti singolari P, corrispondenti a quei piani, formano nel piano  $\omega$  una curva del 6° ordine avente O per punto quintuplo.

I suddetti termini di 5° ordine della (13) presentano, col fattore quadratico  $\alpha$ , la forma cubica

$$(14) \quad \beta_{11} \alpha_2^2 - 2\beta_{12} \alpha_1 \alpha_2 + \beta_{22} \alpha_1^2 - 2A \cdot \beta.$$

Ora si riconosce facilmente che quest'ultima ha appunto per Hessiano  $\alpha$  (a meno di un fattor costante): rappresenta cioè un ciclo di una proiettività ciclica di 3° ordine, i cui elementi uniti sono gli elementi di  $\alpha$ . Se in fatti si assume  $\alpha u \equiv u_1 u_2$ ,  $\beta u \equiv b_0 u_1^3 + \dots + b_3 u_2^3$ , la forma (14) diventa

$$(14') \quad 8(b_0 u_1^3 + b_3 u_2^3).$$

Dunque: il cono di 6<sup>a</sup> classe tocca il piano  $\omega$  lungo le due tangenti principali  $\alpha$  di S, e lungo altre tre rette formanti una terna che ha  $\alpha$  per Hessiano. La curva del 6° ordine del piano  $\omega$  ha in O per tangenti le due tangenti principali  $\alpha$ , e tre rette formanti una terna di cui  $\alpha$  è l'Hessiano. Queste due terne di rette del fascio  $O\omega$  sono corrispondenti fra loro nell'involuzione delle

tangenti coniugate, cioè nell'involuzione che ha  $\alpha$  per coppia di elementi doppi. Ogni terna è dunque il covariante cubico  $Q$  dell'altra.

6. La prima di queste notevoli terne di tangenti fu già incontrata dal sig. Darboux <sup>(1)</sup> sotto un altro punto di vista.

Consideriamo le quadriche aventi in  $O$  colla nostra superficie  $S$ , di equazione

$$z = \alpha x + \beta x + \dots,$$

un contatto di 2° ordine: vale a dire le quadriche seganti  $S$  secondo curve aventi in  $O$  un punto triplo. Hanno per equazione

$$z - \alpha x + z(c_1 x_1 + c_2 x_2 + c_3 z) = 0.$$

La curva d'intersezione di una di esse con  $S$  ha in  $O$  per tangenti le rette

$$\beta x + (c_1 x_1 + c_2 x_2) \alpha x = 0,$$

le quali costituiscono una terna variabile in un'involuzione  $\infty^2$  di 3° grado, entro al fascio  $O\omega$ . I raggi *tripli* di quest'involuzione son quelli incontrati da Darboux (sotto il nome di *tangentes d'osculation quadrique*). Orbene un breve calcolo prova che essi sono appunto quei tre raggi del detto fascio (costituenti necessariamente una terna di quella medesima involuzione) che si rappresentano annullando la nostra forma (14), o la (14'). Coincidono dunque colla terna da noi considerata di generatrici del nostro cono di 6ª classe.

7. Se il punto  $O$  è parabolico per  $S$ , cioè se  $\alpha$  è un quadrato  $l^2$ , l'equazione (13) diventa divisibile per  $l$ , e la forma (14) per  $l^2$ . La tangente principale unica si stacca dunque come luogo di punti dalla curva di 6° ordine, e come involuppo di piani dal cono di 6ª classe <sup>(2)</sup>. —

Se invece i due fattori lineari di  $\alpha$  sono distinti, ma uno di essi divide anche  $\beta$ , di nuovo esso dividerà tutto il 1° membro di (13). Dunque anche una tangente principale a contatto più che tripunto si stacca come luogo dalla curva di 6° ordine, e come involuppo di piani dal cono di 6ª classe.

<sup>(1)</sup> *Sur le contact des courbes et des surfaces*. Bulletin des sciences mathém. (2), 4, 1880; cfr. le pp. 356-358.

<sup>(2)</sup> Il cono di 5ª classe, che così rimane, è l'involuppo dei piani osculatori in  $O$  ai due rami con cui passa per questo punto la curva di contatto di  $S$  col cono circoscritto da un punto variabile  $P$  della tangente principale  $l$ .

La coppia delle tangenti in  $O$  a quella curva di contatto varia, movendosi  $P$  su  $l$ , in un'involuzione, di cui un raggio doppio è  $l$ ; mentre l'altro è la tangente in  $O$  alla linea parabolica di  $S$ , e coincide colla retta residua della nostra terna (14).

Ma se ciò avviene per entrambe le tangenti principali, ossia se  $\alpha$  divide  $\beta$ , si trova che la forma (14) è nulla identicamente. Si può accertarsene subito, assumendo  $\alpha u \equiv u_1 u_2$ , e quindi la (14) ridotta a (14'), ove nella ipotesi attuale  $b_0$  e  $b_3$  son nulle. Per conseguenza nella (13) rimangono solo i termini del 6° ordine, i quali son divisibili per  $\alpha$ . Concludiamo che: quando entrambe le tangenti principali hanno con S in O incontro più che tripunto, la curva del 6° ordine si scompone in quelle due tangenti e in un'ulteriore quaterna di rette del fascio  $O\omega$ ; e dualmente, il cono di 6ª classe dà la quaterna delle tangenti coniugate di queste.

8. Un ulteriore passo, nel procedimento di calcolo dei nn. 2, 3 e 5, condurrà facilmente a determinare un certo numero finito di coppie di punto P e piano  $\pi$  tali, che i piani tangenti ad S in O e nei quattro punti successivi comuni a S e  $\pi$  concorrano in P. —

Un'altra ricerca da fare sarebbe quella delle modificazioni, che esige tutta la precedente teoria, nel caso che il piano  $\omega$  tangente in O ad S sia singolare, o multiplo: cioè che nello sviluppo di  $z$  in serie di potenze di  $x_1 x_2$  manchino i termini di 2° grado  $\alpha$ , e poi anche quelli di 3° grado  $\beta$ , ecc.

Del resto in tal caso va già modificato il teorema delle tangenti coniugate. Se lo sviluppo di  $z$  in serie di  $x_1 x_2$  comincia coi termini  $\varphi$  di ordine  $m$ , se cioè la curva sezione di S con  $\omega$  ha in O un punto  $m$ -plo (di cui  $\varphi$  darà il gruppo delle tangenti), la linea (2) di contatto di S col cono circoscritto da un punto generico P di  $\omega$  avrà in O la molteplicità  $m - 1$ , e per tangenti il 1° gruppo polare  $t_1 t_2 \dots t_{m-1}$  della retta OP(= $t$ ) rispetto al gruppo  $\varphi$  delle  $m$  tangenti principali di S in O. Possiamo dire allora che la retta  $t$  è intersezione di  $\omega$  col piano infinitamente vicino che è tangente ad S nel punto successivo ad O su una qualunque delle rette  $t_1 \dots t_{m-1}$ . Ciò si spiega col fatto che, considerando S come involuppo di piani,  $\omega$  è piano  $(m - 1)$ plo per S: sicchè, per una retta infinitamente prossima a una retta  $t$  del fascio  $O\omega$ , passano  $m$  piani tangenti di S infinitamente vicini ad  $\omega$ . La corrispondenza fra le tangenti coniugate, che nel caso ordinario è biunivoca, qui diventa degli indici  $(1, m - 1)$ ; e la denominazione di « *coniugate* » cessa di essere appropriata, perchè la relazione fra due tangenti come  $t$  e  $t_1$  non è più reciproca, in generale.

Meccanica. — *Sull'attrazione newtoniana di un tubo sottile.*

Nota del Corrispondente LEVI-CIVITA.

L'attrazione  $\Phi$ , esercitata da una linea materiale sopra un punto esterno P, tende notoriamente a diventare infinita quando P si avvicina indefinitamente alla linea. In una Nota recente <sup>(1)</sup> ho assegnata la espressione asintotica di una tale attrazione, sceverando (nelle derivate del corrispondente potenziale, e quindi nel vettore da esse definito) la parte singolare  $\Phi^{(a)}$ . Questa dipende soltanto dal comportamento *locale* della linea materiale, nell'intorno di quella posizione, cui si suppone vada indefinitamente avvicinandosi il punto P.

Dacchè la proprietà caratteristica di  $\Phi^{(a)}$  è che la differenza

$$\Phi - \Phi^{(a)} = \Psi$$

rimanga finita (mentre  $\Phi^{(a)}$  stesso si trova affetto da singolarità), è evidente che, per P abbastanza vicino alla linea, l'addendo  $\Phi^{(a)}$  prepondera su  $\Psi$ ; quest'ultimo può quindi essere trascurato di fronte a  $\Phi^{(a)}$  con approssimazione tanto maggiore, quanto più è prossimo il punto potenziato alla linea potenziante.

Scopo del presente lavoro è di passare dal caso ipotetico di una linea al caso concreto di un tubo (pieno) T, di sezione abbastanza piccola, rispetto alla lunghezza, da essere, quanto all'andamento generale, assimilabile ad una semplice linea. Anche quanto all'attrazione, un tale tubo non differirà sensibilmente da una linea materiale, finchè si tratterà di punti posti *a debita distanza*. Ma, per punti situati in prossimità o addirittura nell'interno del tubo stesso, non sono più trascurabili le dimensioni trasversali rispetto alle distanze degli elementi potenzianti dal punto potenziato, nè è quindi in alcun modo giustificata la identificazione suddetta.

Si riconosce anzi a prima vista una differenza profonda fra i due casi. Per la linea, l'attrazione diviene infinita; per il tubo (comunque lo si supponga sottile), tutto resta finito. Non c'è dunque da aspettarsi in questo secondo caso una espressione asintotica, desunta da una semplice separazione delle singolarità. Tuttavia, se si immagina decomposto il tubo in fibrille elementari, e si osserva che ciascuna di queste è effettivamente assimilabile ad una linea materiale, si può ragionare come segue:

L'ipotesi che il punto potenziato P sia interno o prossimo al tubo (supposto il tubo abbastanza sottile), implica che sia piccola la distanza di P da

(<sup>1</sup>) Pag. 3-15 di questo stesso volume dei Rendiconti.

ogni fibrilla, così piccola in particolare perchè alla corrispondente attrazione su P sia con sufficiente approssimazione sostituibile la sua parte asintotica.

Ma allora, sommando questi contributi asintotici, si avrà una espressione dell'attrazione tanto più approssimata, quanto più è sottile il tubo; e questa espressione (al pari dei contributi, da cui risulta) godrà della proprietà fondamentale di dipendere soltanto da elementi *locali*, cioè dalle caratteristiche geometriche e materiali dell'agente in prossimità del punto P.

Ecco il risultato ultimo, cui si perviene svolgendo sistematicamente un tale ordine di idee:

Si fissi, entro il tubo T, una qualunque fra le infinite linee geometriche, atte a definire l'andamento generale del tubo: questa linea si chiamerà *mediana* o *direttrice*, e si designerà con C.

Sia P un punto generico di C;  $c$  la curvatura in questo punto;  $\tau$  la sezione del tubo, praticata col piano normale a C, condotto per P.

Sieno ancora O e Q due punti di  $\tau$ ;  $d\tau_0$ ,  $d\tau$  due elementi della sezione ad essi circostanti;  $A = \overline{OQ}$ ; e si ponga

$$(I) \quad k = \frac{1}{\tau^2} \int_{\tau} d\tau \int_{\tau} d\tau_0 \log \frac{l}{A},$$

dove  $l$  è una costante inessenziale, che figura per ragione di omogeneità, ed è vincolata alla sola condizione qualitativa di essere abbastanza grande rispetto alla massima corda di  $\tau$ . (In eventuali applicazioni numeriche converrà assumere  $l$  dello stesso ordine di grandezza della lunghezza del tubo).

La  $k$ , così definita, è, come si vede, un puro numero; essa viene a dipendere, per un dato tubo, soltanto dalla sezione normale  $\tau$ , cui ci si riferisce, o, ciò che è lo stesso, dal punto P. Se si immagina di fissare la posizione di P sulla direttrice C mediante l'arco  $s$  di curva, contato a partire da un'origine arbitraria, la  $k$  si presenta come funzione di  $s$ .

Ciò posto, si prenda a considerare una porzioncina di tubo di spessore  $ds$ , compresa fra  $\tau$  e un'altra sezione normale vicinissima. Rappresentando con  $\nu ds$  la quantità di materia <sup>(1)</sup>, situata fra queste due sezioni,  $\nu$  sarà a dirsi la densità lineare in P del nostro tubo T.

Rappresenti poi  $\mathbf{F} ds$  (in grandezza e direzione) la risultante delle attrazioni newtoniane, che la detta porzione elementare subisce da parte di tutto il tubo; con che il vettore finito  $\mathbf{F}$  si trova riferito all'unità di lunghezza.

Dette  $F_t, F_n, F_b$  le componenti di  $\mathbf{F}$  secondo la tangente a C (nel senso, in cui si contano gli archi  $s$ ), secondo la normale principale (nel senso

<sup>(1)</sup> Ci riferiamo qui, per comodità di linguaggio, al caso dell'attrazione di masse materiali. Nel corso della ricerca è però trattata la densità della distribuzione come una quantità, che può anche essere negativa. Ciò coll'ovvio intendimento di rendere senz'altro applicabili i risultati anche alle azioni elettriche, alla teoria dei vortici, ecc.

della concavità) e secondo la binormale, ove si assuma la costante dell'attrazione eguale all'unità, si ha asintoticamente

$$(II) \quad F_i^{(\alpha)} = \frac{d(v^2 k)}{ds}, \quad F_n^{(\alpha)} = v^2 k c, \quad F_b^{(\alpha)} = 0.$$

L'appellativo « asintotico » va così inteso:

Il vettore  $F^{(\alpha)}$ , definito dalle (II), tende a differire tanto meno (in grandezza e direzione) dalla risultante  $F$ , quanto più è sottile il tubo. In modo più preciso: le direzioni di  $F$  e di  $F^{(\alpha)}$  tendono a coincidere; il rapporto  $\frac{F^{(\alpha)}}{F}$  delle rispettive lunghezze tende all'unità, al decrescere indefinito della sezione del tubo.

Mostrerò prossimamente come a queste considerazioni asintotiche si collegi una applicazione ai campi elettromagnetici puri, che già ebbi ad annunciare nella precedente mia Nota.

1. *Tubi costituiti da linee di una data congruenza.* — Sia data in una certa regione  $T$  dello spazio una congruenza di linee  $L$ , cioè una famiglia  $\infty^2$  di curve, tale che per ogni punto ne passi una. Sieno genericamente  $u, v$  due parametri determinativi delle curve della famiglia (per es. le coordinate delle rispettive intersezioni con un piano fisso, o con un'altra superficie qualsiasi, che tagli ciascuna di esse in un sol punto); sia  $w$  un terzo parametro atto a fissare la posizione dei punti sopra le curve  $L$  (per es. la lunghezza dell'arco, contata a partire dall'anzidetta superficie unisecante).

Con tali ipotesi, rimangono univocamente definite le coordinate cartesiane  $x, y, z$  dei punti della regione  $T$ , in funzione di  $u, v, w$ . Scriveremo in conformità

$$(1) \quad \begin{cases} x = x(u, v; w), \\ y = y(u, v; w), \\ z = z(u, v; w), \end{cases}$$

e avremo in queste formule anche la rappresentazione parametrica d'una generica curva della congruenza: basterà naturalmente attribuire valori fissi ad  $u, v$ , facendo variare la sola  $w$ .

Supponiamo ulteriormente che i secondi membri delle (1) posseggano (sempre entro  $T$ ) derivate finite dei primi quattro ordini, e che non si annulli il determinante funzionale

$$(2) \quad D = \begin{vmatrix} \frac{dx}{du} & \frac{dy}{du} & \frac{dz}{du} \\ \frac{dx}{dv} & \frac{dy}{dv} & \frac{dz}{dv} \\ \frac{dx}{dw} & \frac{dy}{dw} & \frac{dz}{dw} \end{vmatrix};$$

anzi, in modo più preciso, che sia diverso da zero il suo limite inferiore.

Queste condizioni sono più che sufficienti per assicurare la continuità e la derivabilità per due volte successive (sia rispetto ad  $u, v, w$ , che rispetto ad  $x, y, z$ ) delle caratteristiche geometrico-differenziali di primo e second'ordine, spettanti alle curve della congruenza. Saranno in particolare funzioni continue e derivabili due volte i coseni direttori  $\alpha, \beta, \gamma$  della tangente, la curvatura  $c$  e i coseni direttori  $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$  della normale principale.

Ciò premesso, fissiamo una determinata fra le curve  $L$  e designiamola con  $C$ , supponendo (come è evidentemente lecito senza pregiudizio della generalità) che essa corrisponda ai valori  $u = 0, v = 0$  dei due parametri determinativi.

Consideriamo le curve  $L$  della congruenza vicine a  $C$ , e precisamente tutte quelle, che corrispondono a valori di  $u, v$ , situati in un certo intorno  $\omega$  di  $u = v = 0$ : esse riempiono complessivamente uno spazio filiforme, contenuto in  $F$ , che diremo *tubo*  $T$ , caratterizzato, quanto all'andamento generale, dalla sola linea  $C$  (come del resto da un'altra qualsiasi delle varie  $L$ , che lo costituiscono). Diremo che  $C$  è la *direttrice* del tubo, o, in particolare (se si tratta di un tubo chiuso), dell'anello  $T$ .

Quanto all'intorno  $\omega$  (da cui dipende la grossezza del tubo), converrà ritenerlo abbastanza piccolo perchè sussista costantemente una certa disuguaglianza, che sarà specificata qui appresso [n. 2, b)].

Interpreteremo le coppie di valori di  $u, v$  come punti di un piano rappresentativo  $H$ ;  $\omega$  viene così a corrispondere ad una piccola area comprendente l'origine. Ogni punto di quest'area individua una curva  $L$ , e potrà dirsi *piede della curva*; il piede della direttrice  $C$  viene quindi a cadere nell'origine.

2. *Comportamento delle sezioni trasversali. Lemmi diversi.* — Le (1), risguardandovi costante  $w$ , ci porgono la rappresentazione parametrica di una sezione trasversale  $\sigma$  del tubo;  $u, v$  possono naturalmente interpretarsi come coordinate curvilinee di tale superficie. Il relativo quadrato dell'elemento lineare sarà

$$dx^2 + dy^2 + dz^2 = E du^2 + 2F du dv + G dv^2,$$

ove si ponga secondo la consuetudine (con evidente significato della notazione)

$$E = \sum \left( \frac{dx}{du} \right)^2, \quad F = \sum \frac{dx}{du} \frac{dx}{dv}, \quad G = \sum \left( \frac{dx}{dv} \right)^2.$$

Posto pure

$$(3) \quad H = | \sqrt{EG - F^2} |,$$

si ha in

$$H^2 = \begin{vmatrix} E & F \\ F & G \end{vmatrix}$$



il quadrato, fatto per righe, della matrice

$$(4) \quad \begin{vmatrix} \frac{dx}{du} & \frac{dy}{du} & \frac{dz}{du} \\ \frac{dx}{dv} & \frac{dy}{dv} & \frac{dz}{dv} \end{vmatrix}.$$

Come tale, esso ha, in tutto il campo  $\Gamma$ , un limite inferiore certo diverso da zero: infatti, in caso contrario, sarebbe pur zero il limite inferiore di  $D$ .

Per la stessa ragione è diverso da zero il limite inferiore del radicale

$$(5) \quad h = \left| \sqrt{\left(\frac{dx}{dw}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dw}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dw}\right)^2} \right|.$$

Introduciamo l'angolo (non ottuso)  $\psi$ , che la normale alla sezione  $\sigma$  in un punto generico forma colla linea  $L$  passante per quel punto.

Dacchè i coseni direttori  $\alpha, \beta, \gamma$  di  $L$  sono proporzionali a  $\frac{dx}{dw}, \frac{dy}{dw}, \frac{dz}{dw}$ , mentre quelli della normale a  $\sigma$  sono proporzionali ai minori della matrice (4), i coefficienti di proporzionalità essendo  $\pm \frac{1}{h}, \pm \frac{1}{H}$  secondo il senso che si assume come positivo, si ha ovviamente

$$(6) \quad \cos \psi = \frac{|D|}{Hh},$$

donde apparisce che anche il limite inferiore di  $\cos \psi$  è diverso da zero: ciò val quanto dire che  $\psi$  non supera mai un certo angolo acuto.

A complemento di queste generalità, conviene rilevare quanto segue:

a) Sia  $\varepsilon$  la distanza fra due punti generici  $Q(x, y, z)$  ed  $O(x_0, y_0, z_0)$  di una medesima sezione trasversale  $\sigma (w = \text{cost})$ . Dette  $u, v; u_0, v_0$  le rispettive coordinate curvilinee, poniamo

$$(7) \quad \chi = \left| \sqrt{(u - u_0)^2 + (v - v_0)^2} \right|,$$

con che  $\chi$  misura, nel piano rappresentativo  $\Pi$ , la distanza fra i piedi delle due curve  $L$ , passanti rispettivamente per  $Q$  e per  $O$ .

Nell'intorno  $\omega$  del detto piano rappresentativo,

$$\varepsilon^2 = (x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2 = \Sigma (x - x_0)^2$$

può considerarsi come funzione di  $u, v$  (nonchè di  $u_0, v_0$ ), continua assieme alle sue prime derivate.

Posto per brevità

$$\Sigma(x - x_0) \frac{d^2x}{du^2} = E_1, \quad \Sigma(x - x_0) \frac{d^2x}{du dv} = F_1, \quad \Sigma(x - x_0) \frac{d^2x}{dv^2} = G_1,$$

avremo

$$\frac{d^2\varepsilon^2}{du^2} = 2 \Sigma \left( \frac{dx}{du} \right)^2 + 2 \Sigma(x - x_0) \frac{d^2x}{du^2} = 2(E + E_1),$$

e analogamente

$$\frac{d^2\varepsilon^2}{du dv} = 2(F + F_1), \quad \frac{d^2\varepsilon^2}{dv^2} = 2(G + G_1),$$

$E_1, F_1, G_1$  convergendo manifestamente a zero, quando  $Q$  ed  $O$  tendono a coincidere.

Per  $u = u_0, v = v_0, \varepsilon^2$  si annulla assieme alle sue derivate prime; applicando ad essa lo sviluppo abbreviato di Taylor (rispetto alle due variabili  $u, v$ , a partire dai valori  $u_0, v_0$ ), potremo scrivere

$$\varepsilon^2 = (E + E_1)(u - u_0)^2 + 2(F + F_1)(u - u_0)(v - v_0) + (G + G_1)(v - v_0)^2,$$

i coefficienti riferendosi ad argomenti intermedi fra  $u$  e  $u_0, v$  e  $v_0$ .

Nell'intorno di ogni coincidenza della coppia  $Q, O$  ( $u = u_0, v = v_0$ ), la precedente espressione di  $\varepsilon^2$  costituisce una forma quadratica definita rispetto agli argomenti  $u - u_0, v - v_0$  (in quanto i coefficienti differiscono tanto poco quanto si vuole da  $E, F, G$ , i quali appartengono ad una forma definita).

Pur definita è la forma  $\chi^2$ . Il rapporto  $\frac{\varepsilon^2}{\chi^2}$  oscilla pertanto fra numeri finiti. Siccome d'altra parte, finchè la distanza  $\varepsilon$  rimane superiore ad un certo limite fisso, lo stesso segue di  $\chi$ , così si può ritenere che, per qualsiasi coppia  $Q, O$ ,  $\frac{\varepsilon}{\chi}$  resta compreso fra due costanti positive.

b) *Ipotesi complementare; interpretazione geometrica.* — Il secondo membro della (6) dipende dalle nove derivate di  $x, y, z$  rapporto ad  $u, v, w$ . Immaginiamo che sei di queste, e precisamente

$$\frac{dx}{du}, \frac{dy}{du}, \frac{dz}{du},$$

$$\frac{dx}{dv}, \frac{dy}{dv}, \frac{dz}{dv},$$

si riferiscano ad un punto  $Q$ , cioè a certi valori  $u, v, w$  degli argomenti; e le rimanenti tre;

$$\frac{dx}{dw}, \frac{dy}{dw}, \frac{dz}{dw},$$

ad un altro punto  $O$  della stessa sezione, cioè a valori, in generale diversi,  $u_0, v_0$  dei primi due parametri, e allo stesso valore di  $w$ .

Per mettere in evidenza questa accezione, scriveremo  $\frac{D_{QO}}{H_Q h_0}$ .

Dacchè, per  $u = u_0, v = v_0$ , e in particolare per  $u = u_0 = 0, v = v_0 = 0$ , l'espressione  $\frac{D}{Hh}$  non si annulla, e si tratta di funzione continua, potremo asserire che esiste un intorno  $\varpi_1$  di  $u = v = 0$ , tale che, comunque si scelgano nell'intorno le coppie  $u, v; u_0, v_0$ , rimanga (sopra qualsiasi sezione, cioè per tutti i valori di  $w$ , che giova considerare) diverso da zero il limite inferiore di  $\frac{|D_{QO}|}{H_Q h_0}$ .

Ciò posto, introdurremo, accanto alle premesse del n. 1, l'ipotesi complementare seguente:

*L'intorno  $\varpi$ , che caratterizza il tubo  $T$ , è abbastanza piccolo da trovarsi tutto contenuto in  $\varpi_1$ .*

Dal punto di vista geometrico, seguitando a designare con  $\cos \psi$  il rapporto  $\frac{|D_{QO}|}{H_Q h_0}$ ,  $\psi$  può interpretarsi come l'angolo che la normale alla sezione in  $Q$  forma colla tangente alla linea  $L$  in  $O$ . Quest'angolo  $\psi$ , per qualsiasi coppia di punti  $Q$  ed  $O$ , appartenenti alla stessa sezione del tubo, rimane pertanto inferiore ad un angolo fisso, minore di  $\frac{\pi}{2}$ .

Qualora si tenga presente:

1°) che le direzioni appartenenti al piano tangente (a  $\sigma$  in  $Q$ ) formano colla detta tangente a  $L$  in  $O$  angoli necessariamente compresi fra  $\frac{\pi}{2} - \psi$  e  $\frac{\pi}{2} + \psi$ , talchè i relativi coseni non possono superare  $\sin \psi$ , in valore assoluto;

2°) che, se si congiungono due punti quali si vogliono di  $\sigma$  con un arco tracciato sulla stessa  $\sigma$ , una almeno delle tangenti nei punti intermedi dell'arco è parallela alla corda determinata dagli estremi;

si è condotti alla conclusione che il coseno dell'angolo, compreso fra una generica corda di  $\sigma$  e la tangente ad una curva  $L$ , spiccata da un punto, pure generico, della stessa sezione  $\sigma$ , non può mai superare, in valore assoluto, una certa costante, essenzialmente minore dell'unità.

*c) Funzioni semi-finite. Ordine di grandezza dei rispettivi integrali.* — Sia  $f$  una funzione dei due punti  $Q$  ed  $O$  e di quanti si vogliono altri punti parametrici  $P, R$ , ecc., variabili anch'essi sopra una medesima sezione  $\sigma$ . Consideriamo in particolare la dipendenza di  $f$  dalle coordinate  $u_0, v_0$  del punto  $O$ , e supponiamo che (comunque varino i punti parametrici) essa possa al più diventare infinita di prim'ordine per  $O$  coincidente con

$Q(u_0 = u, v_0 = v)$ , mantenendosi finita e continua per ogni altra posizione di  $O$ .

In tale ipotesi,  $f$  potrà porsi sotto la forma

$$\frac{f_1}{\varepsilon},$$

essendo  $f_1$  ovunque finita.

Se, collo stesso significato di  $f^*$ ,  $f_1$  può a sua volta presentarsi sotto la forma  $\overline{PR} \cdot f^*$ , con che

$$(8) \quad f = \frac{\overline{PR}}{\varepsilon} f^*,$$

diremo che  $f$  è *funzione semi-finita*.

Manifestamente le funzioni finite rientrano nella definizione come caso particolare: basta supporre  $\overline{PR} = \varepsilon$ .

La ragione del nome sta nella circostanza che, pur potendo  $f$  diventare infinita nel punto  $Q$ , il suo integrale

$$(9) \quad J = \int_{\omega} f du_0 dv_0$$

verifica una disuguaglianza dello stesso tipo di quelle che valgono per ogni funzione finita.

La constatazione è immediata. Immaginiamo infatti di assumere, nel piano rappresentativo  $\Pi$  delle  $u_0, v_0$ , un sistema di coordinate polari col polo nel punto  $(u, v)$  (piede della curva  $L$  passante per  $Q$ ). Il raggio vettore di questo sistema di coordinate è la  $\chi$ , definita dalla (7); chiamando  $\vartheta$  l'anomalia, si ha, per l'elemento di campo  $\omega$ ,

$$d\omega = \chi d\chi d\vartheta.$$

La precedente espressione di  $J$ , ove si assumano come variabili correnti di integrazione  $\chi$  e  $\vartheta$ , anzichè  $u_0$  e  $v_0$ , e si abbia riguardo alla (8), potrà essere scritta

$$J = \int_{\omega} \overline{PR} f^* \frac{\chi}{\varepsilon} d\chi d\vartheta.$$

Notiamo che, per l'osservazione *a)*, il rapporto  $\frac{\chi}{\varepsilon}$  oscilla entro limiti finiti, e che lo stesso può dirsi del rapporto  $\frac{\overline{PR}}{\chi_1}$ , designando  $\chi_1$  la distanza (nel piano rappresentativo  $\Pi$ ) fra i piedi delle due curve  $L$ , passanti rispettivamente per  $P$  e per  $R$ .

Se ne desume la possibilità di assegnare una costante positiva  $M$  tale che, per tutti i valori dei vari argomenti che interessa considerare,

$$\left| \overline{\text{PR}} f^* \frac{\chi}{\varepsilon} \right| < \frac{M}{2\pi} \chi_1.$$

In base a tale disuguaglianza, chiamando  $\delta$  la massima distanza di due punti del campo  $\varpi$  (con che in particolare  $\chi_1 < \delta$ ), si ha subito l'annunciata limitazione

$$(10) \quad |J| < \frac{M}{2\pi} \delta \cdot \int_{\varpi} d\chi d\vartheta < M\delta^2.$$

Converremo di dire che *una quantità  $J$ , per cui vale una disuguaglianza come la (10), è (almeno) di secondo ordine rispetto a  $\delta$ .*

d) Consideriamo la differenza  $x - x_0$  come funzione delle coordinate curvilinee dei due punti  $Q$  ed  $O$ , cioè (coincidendo le loro terze coordinate) di  $u, v, w$ ;  $u_0, v_0$ ; e formiamone in particolare la derivata rispetto a  $w$ .

Questa derivata

$$\frac{d}{dw} (x - x_0) = \frac{dx}{dw} - \frac{dx_0}{dw}$$

si presenta come la differenza fra i valori assunti dalla funzione  $\frac{dx}{dw}$  nei due punti  $Q$  ed  $O$ . Per le ipotesi ammesse circa le funzioni (1), alla  $\frac{dx}{dw}$  è certamente applicabile il teorema dell'aumento finito, da cui segue che la differenza  $\frac{dx}{dw} - \frac{dx_0}{dw}$  può porsi sotto la forma  $\overline{OQ} \cdot f^* = \varepsilon \cdot f^*$ , designando  $f^*$  una funzione finita e continua.

Lo stesso vale naturalmente per  $y - y_0, z - z_0$ .

Diremo in conformità che *le derivate*

$$\frac{d(x - x_0)}{dw}, \quad \frac{d(y - y_0)}{dw}, \quad \frac{d(z - z_0)}{dw}$$

contengono  $\varepsilon$  a fattore.

Si osservi ora che  $\varepsilon$  dipende da  $w$  pel tramite delle differenze  $x - x_0, y - y_0, z - z_0$ . Ove si designino per brevità con

$$\varepsilon_1 = \frac{x - x_0}{\varepsilon}, \quad \varepsilon_2 = \frac{y - y_0}{\varepsilon}, \quad \varepsilon_3 = \frac{z - z_0}{\varepsilon}$$

i coseni direttori di  $OQ$ , si ha

$$\frac{d \log \varepsilon}{dw} = \frac{1}{\varepsilon} \left\{ \varepsilon_1 \frac{d(x - x_0)}{dw} + \varepsilon_2 \frac{d(y - y_0)}{dw} + \varepsilon_3 \frac{d(z - z_0)}{dw} \right\},$$

donde apparisce che  $\frac{d \log \varepsilon}{dw}$  rimane finita, anche quando O tende a coincidere con Q.

Analoga conclusione vale per le derivate rapporto a  $w$  dei coseni  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ . Basta pensare che una qualunque delle loro derivate rapporto ad  $x - x_0, y - y_0, z - z_0$  rientra nel tipo  $\frac{\mathcal{G}}{\varepsilon}$  con  $\mathcal{G}$  polinomio di secondo grado nei coseni stessi. Una derivata rapporto a  $w$  si presenta così come somma di termini della forma  $\frac{\mathcal{G}}{\varepsilon} \frac{d(x - x_0)}{dw}$ , e si conserva quindi finita.

e) Per le derivate rapporto ad  $u$  o a  $v$  (in quanto si riguardino  $u_0, v_0$  come indipendenti da  $u, v$ ), non è più vero che, in  $\frac{d(x - x_0)}{du} = \frac{dx}{du}$  ed analoghe, comparisca  $\varepsilon$  a fattore. Si può quindi soltanto affermare che le derivate di

$$\log \varepsilon, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$$

rapporto ad  $u$  o a  $v$  divengono infinite di prim'ordine al più per O coincidente con Q.

f) Indichiamo con

$$g_1(P; x, y, z; x_0, y_0, z_0; \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3)$$

una funzione, che dipenda da  $x, y, z; x_0, y_0, z_0$  direttamente e pel tramite degli argomenti  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ , e dipenda inoltre dalle coordinate  $x_P, y_P, z_P$  di un punto parametrico P, che supporremo situato sulla stessa sezione  $\sigma$ , cui appartengono Q ed O.

Sia  $g_1$  finita, assieme alle sue derivate prime e seconde, rapporto a tutti i 12 argomenti. Da ciò e dal lemma d) discende subito che anche  $\frac{dg_1}{dw}$  si mantiene finita.

In generale non si può dire altrettanto per  $\frac{dg_1}{du}$  e  $\frac{dg_1}{dv}$ . Si può però porre una qualunque delle tre derivate, che designeremo genericamente con  $\mathcal{D}g_1$ , sotto la forma

$$\mathcal{D}g_1 = \frac{g^*}{\varepsilon},$$

dove  $g^*$  è ancora finita e dotata di derivate finite, rispetto alle coordinate  $x_P, y_P, z_P$  del punto parametrico.

Per rendersene conto, date le ipotesi fatte sulla dipendenza di  $g_1$  dai suoi 12 argomenti espliciti

$$x_P, y_P, z_P; x, y, z; x_0, y_0, z_0; \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3,$$

basterà accertare che si presenta sotto la forma  $\frac{g^*}{\varepsilon}$  la derivata  $\mathcal{D}$  di ciascuno dei detti argomenti.

Per i primi 9, la cosa risulta senz'altro dal fatto che le derivate di  $x, y, z$  rapporto ad  $u, v, w$  possono considerarsi (in base alle (1) e alle ipotesi fatte a loro riguardo) come altrettante funzioni finite, derivabili, ecc. delle coordinate  $x, y, z$  del punto di cui si tratta: moltiplicando e dividendo per  $\varepsilon$ , si attribuisce loro la forma  $\frac{g^*}{\varepsilon}$  coll'accennato comportamento di  $g^*$ .

Quanto ai coseni  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ , s'è già osservato che una qualunque delle loro derivate rapporto ad  $x - x_0, y - y_0, z - z_0$  rientra nel tipo  $\frac{\mathcal{G}}{\varepsilon}$ , con  $\mathcal{G}$  polinomio di secondo grado nei coseni stessi. Sarà così ogni  $\mathcal{D}\varepsilon_i (i = 1, 2, 3)$  somma di termini del tipo  $\frac{\mathcal{G}}{\varepsilon} \mathcal{D}(x - x_0)$ . Come si vede il numeratore è finito (e nemmeno dipende dalle coordinate  $x_P, y_P, z_P$  del punto parametrico); in ogni modo anche  $\mathcal{D}\varepsilon_i$  rientra nel tipo  $\frac{g^*}{\varepsilon}$ .

In modo analogo si riconosce che, se

$$g_2(P; x, y, z; x_0, y_0, z_0)$$

designa una funzione, la quale si comporta esattamente come  $g_1$ , salvo che non dipende dalle  $\varepsilon$ , e se si indica con  $l$  una costante, anche le derivate del prodotto

$$g_2 \log \frac{\varepsilon}{l}$$

sono riducibili alla forma

$$\frac{g^*}{\varepsilon}.$$

Se dunque si mette in particolare evidenza la dipendenza dal punto parametrico P e si pone

$$g(P) = g_1(P) + g_2(P) \log \frac{\varepsilon}{l},$$

si potrà ritenere

$$\mathcal{D}g(P) = \frac{\bar{g}(P)}{\varepsilon}$$

con  $\bar{g}$  funzione ben determinata del tipo  $g^*$ , cioè finita e dotata di derivate finite rapporto ad  $x_P, y_P, z_P$ .

Attribuendo al punto parametrico P un'altra qualsiasi posizione R (della stessa sezione  $\sigma$ ), avremo analogamente

$$\mathcal{D}g(R) = \frac{\bar{g}(R)}{\varepsilon},$$

donde per sottrazione

$$\mathfrak{D}\{g(P) - g(R)\} = \frac{\bar{g}(P) - \bar{g}(R)}{\varepsilon}.$$

Se ne desume, invocando il teorema dell'aumento finito, e avendo riguardo a *c*), <sup>(1)</sup> che le derivate d'ogni differenza del tipo  $g(P) - g(R)$  sono funzioni semi-finite.

*g*) Supponiamo che  $g_1, g_2$ , e quindi anche  $g$ , dipendano più generalmente da più, diciamo due, per fissar le idee, punti parametrici  $P$  e  $P'$ , valendo beninteso rispetto ad entrambi e rispetto alle altre variabili il comportamento di cui sopra.

Scriveremo in tal caso  $g(P, P')$ .

Ove sieno  $R$  ed  $R'$  due posizioni qualsivogliano (sempre sulla stessa sezione  $\sigma$ ) dei punti  $P$  e  $P'$ , si può qui ancora agevolmente concludere che le derivate (rapporto ad  $u, v, w$ ) d'ogni differenza del tipo  $g(P, P') - g(R, R')$  sono funzioni semi-finite.

3. *Potenziale newtoniano di un tubo.* — Sia  $\varrho(x, y, z)$  una funzione dei punti del tubo  $T$ , finita, continua e derivabile almeno tre volte.

Siano  $Q$  e  $Q'$  due punti generici di  $T$ ;  $x, y, z$  e  $x', y', z'$  le rispettive coordinate cartesiane;  $u, v, w$  e  $u', v', w'$  le coordinate curvilinee [definite, possiamo dire, dalla risoluzione delle corrispondenti (1)];  $QQ' = r$ ,  $q' = \varrho(x', y', z')$ ,  $dT' = dx' dy' dz'$ , e si ponga

$$(11) \quad U = \int_T \frac{q'}{r} dT',$$

con che  $U$  è il potenziale in  $Q$  di una massa distribuita con densità  $\varrho$  entro il tubo  $T$ .

Per eseguire l'integrazione, si può immaginare scisso il tubo  $T$  (di sezione piccola, ma pur sempre finita) in tubetti infinitesimi, costituiti anch'essi, al pari di  $T$ , da linee  $L$ , e valutare prima il contributo di un tubetto generico, sommando poi questi contributi parziali.

Ove si adottino come variabili correnti di integrazione, in luogo delle  $x', y', z'$ , le  $u', v', w'$ , l'accennato criterio equivale ad eseguire una prima integrazione rispetto a  $w'$ , lasciando fissi  $u', v'$ , e ad integrare poi rispetto a questi due parametri, facendoli variare entro il campo di valori corrispondente a  $T$ , cioè (nel piano rappresentativo  $\Pi$ ) entro  $\omega$ .

Potremo pertanto scrivere, in base alla formula di trasformazione degli integrali tripli,

$$U = \int_{\omega} du' dv' \int_L \frac{|D'|q'}{r} dw',$$

<sup>(1)</sup> Si noti che è lecito invocare la proposizione *c*), perchè, come abbiamo esplicitamente avvertito, i punti parametrici  $P, R$  si ritengono situati sulla stessa sezione  $w = \text{cost}$ , cui appartengono  $Q$  ed  $O$ .



dove  $D'$  è il valore di  $D$  in  $Q'$ , e l'integrazione rispetto a  $w$  va estesa (nel senso delle  $w$  crescenti) a quel tratto  $L'$  della curva  $L$ , passante per  $Q'$ , che appartiene al tubo  $T$ .

L'elemento d'arco  $dL'$  del tratto  $L'$  è dato, a norma delle (1) e (5), da

$$dL' = h' dw',$$

rappresentando manifestamente  $h'$  il valore di  $h$  in  $Q'$ .

Posto per brevità

$$(12) \quad \mu = \frac{|D|}{h} \varrho$$

(con che la funzione  $\mu$  godrà delle stesse proprietà qualitative ammesse per  $\varrho$  e  $\mu'$  indicherà il valore di  $\mu$  nel punto  $Q'$ ), ed inoltre

$$(13) \quad V = \int_{L'} \frac{\mu'}{r} dL',$$

la precedente espressione di  $U$  diviene

$$(11') \quad U = \int_{\omega} dv' dv' V.$$

4. *Richiamo dell'espressione asintotica di un potenziale di linea.* — Fissiamo la nostra attenzione sul potenziale di linea  $V$ , definito dalla (13).

Sia  $O$  un punto generico della linea potenziante  $L'$  (non angoloso, nè coincidente con un estremo se la linea è aperta); si ponga  $\varepsilon = OQ$ ,  $Q$  seguitando a designare il punto potenziato (e  $Q'$  il punto potenziante).

In una Nota recente ho dimostrato <sup>(1)</sup> che (sotto larghe condizioni concernenti la linea potenziante e la densità della distribuzione, le quali, nel caso presente, si trovano tutte verificate) si può porre

$$(14) \quad V = V^{(a)} + W,$$

in cui il secondo addendo  $W$  si conserva finito assieme alle sue derivate (rapporto alle coordinate del punto potenziato  $Q$ ) anche quando  $Q$  si avvicina indefinitamente ad  $O$ , mentre il primo vale

$$V^{(a)} = -\mu_0 \log(\varepsilon^2 - x^2) - \{ \mu_0 c_0 y + 2\dot{\mu}_0 x \} \log \varepsilon.$$

In questa formula le coordinate  $x, y, z$  del punto potenziato  $Q$  si riferiscono al triedro principale della linea  $L'$  in  $O$ , coll'asse  $x$  diretto secondo la tangente (in un senso arbitrario) e l'asse  $y$  secondo la normale principale (verso la concavità di  $L'$ );  $c_0$  è il valore della curvatura di  $L'$  nel punto  $O$ ;  $\mu_0$  il valore della densità in questo punto;  $\dot{\mu}_0$  il valore della de-

<sup>(1)</sup> Cfr. pag. 13 di questo volume.

rivata di  $\mu$  rapporto all'arco della curva  $L$  (nel senso assunto come positivo sopra la tangente).

Si noti che, senza alterare il carattere asintotico di  $V^{(a)}$ , si può aggiungergli (togliendo contemporaneamente all'altro addendo  $W$ , che insieme forma  $V$ ) una qualunque costante, anzi una qualunque funzione, che resti finita assieme alle sue derivate prime. Ci varremo di questa proprietà per rendere omogenei (di dimensione zero rispetto alle lunghezze) gli argomenti dei due logaritmi, che compariscono nella riportata espressione di  $V^{(a)}$ , sostituendo ad essa la seguente:

$$V^{(a)} = -\mu_0 \log \frac{\varepsilon^2 - x^2}{l^2} - \{ \mu_0 c_0 y + 2\dot{\mu}_0 x \} \log \frac{\varepsilon}{l},$$

dove si intende con  $l$  una lunghezza costante (a priori indeterminata).

Ci sarà comodo disporne a suo tempo in modo opportuno.

Occupiamoci intanto di attribuire a  $V^{(a)}$  una forma indipendente dalla scelta degli assi coordinati. All'uopo basta pensare al significato geometrico delle coordinate  $x, y$ , che appariscono in  $V^{(a)}$ . Esse possono manifestamente riguardarsi come le componenti del vettore  $OQ$  secondo le direzioni (positive) della tangente e della normale principale della curva  $L'$  in  $O$ .

Se dunque si designano con  $t_0$  ed  $n_0$  tali componenti, si potrà scrivere sotto forma invariante

$$(15) \quad V^{(a)} = -\mu_0 \log \frac{\varepsilon^2 - t_0^2}{l^2} - \{ \mu_0 c_0 n_0 + 2\dot{\mu}_0 t_0 \} \log \frac{\varepsilon}{l}.$$

Non sarà male aggiungere l'osservazione seguente:

Ove si facciano intervenire le coordinate curvilinee  $u, v, w$ , l'elemento d'arco d'una generica curva  $L$  vale  $\frac{1}{h} dw$ ; d'altra parte  $\mu$ , a norma della (12), può anche considerarsi come funzione di  $u, v, w$ ; ne viene, riferendosi in particolare al punto  $O$ , e servendosi di notazione evidente,

$$(12') \quad \dot{\mu}_0 = \frac{1}{h_0} \left( \frac{d}{dw} \frac{|D|}{h} \varrho \right)_0.$$

Per mantenere la presente Nota entro i limiti dovuti, rimetto la continuazione ad una Nota II, che recherà il medesimo titolo.

**Astronomia.** — *Osservazioni della cometa 1908 c Morehouse fatte al R. Osservatorio al Collegio Romano.* Nota del Socio F. MILLOSEVICH.

La cometa fu scoperta dal signor Morehouse all'Osservatorio di Williams-Bay (Yerkes Observatory) l'1 settembre. Il passaggio al perielio avrà luogo al mattino del 26 dicembre, ad una distanza perielia = 0,94. La minima distanza dalla terra ebbe luogo verso la metà d'ottobre = 1,03, d'onde l'apparenza d'astro splendido, visibile qualche momento con difficoltà ad occhio nudo. La coda, che raggiunse verso la fine d'ottobre un'ampiezza di oltre 4°, presentò curiose fluttuazioni di figura e di luce, segnalate per la prima volta dall'Osservatorio al Collegio Romano e confermate poi da molte parti anche colla fotografia. Porgo qui la serie delle osservazioni fatte da me, dal dottor Bianchi e dal dott. Zappa, dal tempo della scoperta fino ad ora. Dodici osservazioni spettano a me, nove al dott. Bianchi e trentuno al dott. Zappa.

| Data    | t. m. R. C. R.                                  | $\alpha$ apparente cometa                          | $\log p\Delta$ | $\delta$ apparente cometa | $\log p\Delta$ | Osservatore |
|---------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------|---------------------------|----------------|-------------|
| sett. 3 | 10 <sup>h</sup> 40 <sup>m</sup> 31 <sup>s</sup> | 3 <sup>h</sup> 19 <sup>m</sup> 41 <sup>s</sup> .86 | 0.053 <i>n</i> | + 67°15'8".2              | 0.293          | M           |
| "       | 3 11 36 48                                      | 3 19 34.05                                         | 0.034 <i>n</i> | + 67 16 23.2              | 9.693          | Z           |
| "       | 4 10 5 51                                       | 3 16 15.56                                         | 0.062 <i>n</i> | + 67 48 10.4              | 0.420          | M           |
| "       | 4 10 36 25                                      | 3 16 11.36                                         | 0.063 <i>n</i> | + 67 48 52.6              | 0.259          | Z           |
| "       | 12 7 27 55                                      | 2 31 1.45                                          | 0.121 <i>n</i> | + 72 27 18.5              | 0.665          | M           |
| "       | 12 7 49 28                                      | 2 30 54.32                                         | 0.138 <i>n</i> | + 72 27 53.5              | 0.580          | Z           |
| "       | 14 9 33 10                                      | 2 11 12.21                                         | 0.178 <i>n</i> | + 73 39 7.4               | 9.127          | Z           |
| "       | 15 10 46 0                                      | 1 59 24.41                                         | 0.114 <i>n</i> | + 74 13 13.9              | 0.328 <i>n</i> | Z           |
| "       | 16 11 23 47                                     | 1 46 33.69                                         | 0.031 <i>n</i> | + 74 44 37.1              | 0.518 <i>n</i> | Z           |
| "       | 17 10 12 59                                     | 1 33 23.82                                         | 0.139 <i>n</i> | + 75 11 22.2              | 0.356 <i>n</i> | Z           |
| "       | 18 10 13 29                                     | 1 18 10.19                                         | 0.122 <i>n</i> | + 75 36 37.6              | 0.437 <i>n</i> | M           |
| "       | 18 10 38 19                                     | 1 17 54.06                                         | 0.075 <i>n</i> | + 75 37 6.5               | 0.510 <i>n</i> | Z           |
| "       | 19 11 4 39                                      | 1 0 54.82                                          | 9.964 <i>n</i> | + 75 58 41.7              | 0.609 <i>n</i> | Z           |
| "       | 20 9 45 52                                      | 0 43 53.63                                         | 0.115 <i>n</i> | + 76 14 31.0              | 0.492 <i>n</i> | Z           |
| "       | 21 9 11 29                                      | 0 25 4.10                                          | 0.142 <i>n</i> | + 76 25 49.7              | 0.461 <i>n</i> | B           |
| "       | 21 10 38 7                                      | 0 23 52.40                                         | 9.914 <i>n</i> | + 76 26 19.5              | 0.639 <i>n</i> | Z           |
| "       | 23 10 1 15                                      | 23 43 2.84                                         | 9.871 <i>n</i> | + 76 29 39.1              | 0.653 <i>n</i> | B           |
| "       | 23 10 47 34                                     | 23 42 19.88                                        | 9.567 <i>n</i> | + 76 29 28.3              | 0.689 <i>n</i> | Z           |
| "       | 24 10 9 32                                      | 23 21 28.04                                        | 9.670 <i>n</i> | + 76 20 14.3              | 0.680 <i>n</i> | Z           |
| "       | 25 9 10 30                                      | 23 0 57.22                                         | 9.857 <i>n</i> | + 76 3 46.4               | 0.646 <i>n</i> | B           |
| "       | 25 10 34 29                                     | 22 59 42.28                                        | 8.810 <i>n</i> | + 76 2 35.6               | 0.695 <i>n</i> | Z           |
| "       | 26 10 54 11                                     | 22 38 33.36                                        | 9.448          | + 75 36 41.0              | 0.683 <i>n</i> | Z           |
| "       | 27 10 45 44                                     | 22 18 38.11                                        | 9.583          | + 75 3 4.5                | 0.669 <i>n</i> | Z           |
| "       | 28 9 59 26                                      | 22 0 20.19                                         | 9.297          | + 74 22 59.0              | 0.671 <i>n</i> | B           |
| "       | 28 10 31 28                                     | 21 59 55.37                                        | 9.627          | + 74 21 58.3              | 0.655 <i>n</i> | Z           |
| "       | 29 12 4 6                                       | 21 41 12.03                                        | 0.029          | + 73 29 38.9              | 0.460 <i>n</i> | Z           |

| Data  | t. m. | R.C.R.   | $\alpha$ apparente cometa | $\log pA$ | $\delta$ apparente cometa | $\log pA$          | Osservatore |
|-------|-------|----------|---------------------------|-----------|---------------------------|--------------------|-------------|
| sett. | 30    | 9 38 18  | 21 26 40.18               | 9.448     | + 72 39 18.9              | 0.642 <sub>n</sub> | B           |
| "     | 30    | 11 13 45 | 21 25 37.69               | 9.937     | + 72 35 23.7              | 0.518 <sub>n</sub> | Z           |
| ott.  | 1     | 9 57 52  | 21 11 37.35               | 9.710     | + 71 36 12.9              | 0.595 <sub>n</sub> | M           |
| "     | 1     | 10 18 39 | 21 11 25.06               | 9.798     | + 71 35 16.0              | 0.568 <sub>n</sub> | Z           |
| "     | 2     | 9 24 16  | 20 58 23.02               | 9.598     | + 70 29 50.3              | 0.596 <sub>n</sub> | B           |
| "     | 2     | 11 34 38 | 20 57 17.96               | 0.003     | + 70 23 22.1              | 0.294 <sub>n</sub> | Z           |
| "     | 3     | 11 59 21 | 20 45 1.96                | 0.030     | + 69 7 59.1               | 9.958 <sub>n</sub> | Z           |
| "     | 4     | 11 23 43 | 20 34 25.30               | 9.981     | + 67 51 4.5               | 0.092 <sub>n</sub> | Z           |
| "     | 5     | 10 1 44  | 20 25 11.02               | 9.831     | + 66 32 43.8              | 0.383 <sub>n</sub> | M           |
| "     | 5     | 10 54 10 | 20 24 50.27               | 9.934     | + 66 29 39.1              | 0.150 <sub>n</sub> | Z           |
| "     | 7     | 9 27 10  | 20 8 34.33                | 9.732     | + 63 37 32.0              | 0.366 <sub>n</sub> | M           |
| "     | 13    | 10 21 6  | 19 34 34.02               | 9.820     | + 53 38 1.6               | 0.046 <sub>n</sub> | M           |
| "     | 13    | 10 43 43 | 19 34 29.37               | 9.839     | + 53 36 13.9              | 0.215 <sub>n</sub> | Z           |
| "     | 18    | 6 59 32  | 19 18 38.02               | 9.366     | + 45 4 18.5               | 9.241 <sub>n</sub> | B           |
| "     | 19    | 10 29 31 | 19 15 47.78               | 9.765     | + 43 3 18.5               | 0.508              | Z           |
| "     | 20    | 10 11 30 | 19 13 51.58               | 9.763     | + 41 16 24.8              | 0.600              | Z           |
| "     | 25    | 11 14 52 | 19 4 52.79                | 9.713     | + 32 47 34.0              | 0.726              | Z           |
| "     | 27    | 11 8 45  | 19 2 22.93                | 9.698     | + 29 36 16.1              | 0.741              | Z           |
| "     | 28    | 6 26 47  | 19 1 29.35                | 9.368     | + 28 21 13.3              | 0.379              | M           |
| "     | 29    | 6 41 20  | 19 0 26.78                | 9.425     | + 26 48 40.8              | 0.436              | M           |
| "     | 29    | 8 52 2   | 19 0 21.23                | 9.648     | + 26 40 37.9              | 0.601              | B           |
| "     | 30    | 6 43 35  | 18 59 30.04               | 9.439     | + 25 19 5.6               | 0.474              | M           |
| "     | 30    | 6 48 30  | 18 59 22.92               | 9.679     | + 25 7 36.3               | 0.687              | Z           |
| nov.  | 2     | 6 36 3   | 18 57 6.94                | 9.443     | + 21 3 16.9               | 0.552              | M           |
| "     | 2     | 6 48 26  | 18 57 6.58                | 9.474     | + 22 2 41.9               | 0.561              | Z           |
| "     | 5     | 8 20 26  | 18 55 14.48               | 9.621     | + 17 0 23.4               | 0.682              | B           |

**Astronomia.** — *Lo spettreliografo del R. Osservatorio di Catania.* Nota del Corrispondente A. Riccò.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Chimica fisica** — *Sopra gli spettri d'emissione di alcuni elementi ad elevata temperatura.* Nota del Socio E. PATERNÒ e di A. MAZZUCHELLI.

In una precedente Nota <sup>(1)</sup> abbiamo incidentalmente accennato ad una luminosità azzurra che assume il vapore di zolfo riscaldato in recipienti di quarzo sopra i 1300°. Su questo argomento abbiamo fatto in seguito qualche altra osservazione, e qui riassumiamo brevemente i risultati ottenuti.

La prima questione da porre in chiaro era se la luminosità che si osserva è propriamente dovuta al vapore di zolfo soprariscaldato, o piuttosto a un fenomeno chimico. Questo dubbio era giustificato dal fatto che operando

<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti, 16, 1° sem., 1907, pp. 465-476.

nel modo più semplice, cioè facendo gassificare lo zolfo in fondo a un tubo di quarzo, da cui i vapori stessi di zolfo scacciano l'aria, e continuando a scaldare sempre una stessa regione del tubo (<sup>1</sup>), la luminosità azzurra non si mantiene sempre colla stessa intensità, ma dopo un certo tempo, 4 a 5 minuti, e più presto nei tubi più larghi (<sup>2</sup>), sbiadisce gradualmente e si riduce praticamente a nulla. Se non che un esame più attento mostra che il vapore di zolfo va man mano diffondendosi e condensandosi sulle parti più fredde, e la scomparsa della luce sarebbe quindi semplicemente dovuta alla scomparsa del vapore di zolfo, il quale, purchè sia mantenuto a una temperatura abbastanza elevata, è invece capace di emetter luce per un tempo indefinito.

E questa interpretazione viene confermata e posta fuor di dubbio dalle seguenti osservazioni: 1° si sono osservati casi in cui il vapore di zolfo negli strati superiori brucia lentamente al contatto dell'aria, che ha scarso accesso nella provetta, garantendo così dall'ossigeno gli strati inferiori, eppure la luminosità ha luogo ugualmente; 2° si è introdotta appositamente aria in mezzo ai vapori caldissimi di zolfo, e si è verificato che reagiscono istantaneamente, con lieve esplosione (invece la luminosità azzurra dei vapori soprariscaldati dura, come notammo, per qualche minuto); 3° la luminosità si manifesta anche in ambiente di SO<sub>2</sub> e, sebbene più debole, in presenza di CO<sub>2</sub> e di H<sub>2</sub> (per realizzare questo ultimo caso si manteneva una lenta corrente di H<sub>2</sub>S in una provetta di quarzo riscaldata alla soffieria ossidrica); 4° finalmente, ultimo e definitivo argomento, abbracciando colla fiamma di una grande lampada Teclu la pancia di un palloncino codato di quarzo contenente dello zolfo fuso, potevamo realizzare una corrente di vapore di zolfo puro nel tubo laterale, che pure mostrava la solita luminosità per riscaldamento delle pareti.

Stabilita così la capacità che ha il vapore di zolfo di emetter luce a temperatura poco inferiore ai 1400°, l'altra questione da porsi era relativa alla natura spettrale della luce stessa. Noi ne abbiamo operata la decomposizione mediante un mediocre spettroscopio a un prisma, la cui dispersione è appena sufficiente per scindere la luce gialla del sodio: ma non ci è stato possibile osservare bande luminose nè discontinuità qualsiasi nello spettro; la riproduzione fotografica accennerebbe invece alla presenza di bande assai larghe, ma ben poco distinte. La continuità, completa o quasi, dello spettro di emissione dello zolfo in queste condizioni, sta probabilmente in relazione

(<sup>1</sup>) Il riscaldamento di questi tubi di quarzo era necessariamente unilaterale e limitato, sia per le piccole dimensioni della fiamma di una soffieria a gas alimentata con ossigeno, sia anche per la sua elevatissima temperatura, a causa della quale una riunione di più fiamme, che pur potrebbe dare un riscaldamento più uniforme, in breve tempo deformerebbe o fonderebbe il tubo di quarzo.

(<sup>2</sup>) Il diametro dei nostri tubi varia fra 6 e 12 mm.

colla elevata densità del suo vapore: nè è da escludere che, operando a pressione ridotta, si ottengano risultati più netti, e bande distinte. Infatti per gli omologhi superiori, selenio e tellurio, la esistenza di uno spettro di emissione a bande è, come vedremo, interamente fuori di dubbio. Non pubblichiamo per ora le fotografie degli spettri ottenuti da questi e da gli altri elementi, poichè le bande, tranne forse nel caso del selenio, sono così poco distinte, che la riproduzione fotomeccanica non potrebbe mai darne una idea soddisfacente.

L'emissione di una luce azzurrastra (nel suo effetto complessivo) è un fenomeno ordinario per lo zolfo: basta ricordarne la nota fiamma; anche il capillare di un tubo Geissler, contenente zolfo, sottoposto alle scariche di un rocchetto di induzione, senza capacità, si illumina, secondo il Salet, di un azzurro delicato <sup>(1)</sup>.

In questo caso peraltro lo spettro della luce emessa è discontinuo, e consta di numerose bande; ma è notevole che, secondo il Salet stesso, la luce dello zolfo che brucia insieme coll'idrogeno, la quale, raffreddando artificialmente la fiamma, è di un azzurro intenso e dà uno spettro a bande, lasciandone liberamente salire la temperatura diviene assai più debole e a spettro continuo.

Nelle nostre condizioni si arriva a fare emettere allo zolfo elementare una luce abbastanza intensa, ma lo spettro ne rimane tuttavia continuo.

In seguito a queste osservazioni ci si è presentata ovvia la questione di esaminare se altri elementi erano capaci di emettere luce qualora riscaldati alle massime temperature ottenibili entro provette in quarzo.

Abbiamo così esaminato selenio, tellurio, fosforo, arsenico, antimonio: basandoci sugli accertamenti fatti nel caso dello zolfo, non abbiamo creduto necessario ricorrere a dispositivi speciali per stabilire la causa solamente termica della loro radiazione, ma ci siamo contentati di gassificarli in provette di quarzo, nella cui parte superiore era mantenuta una lenta corrente di CO<sub>2</sub> che sfuggiva attraverso la bocca della provetta ostruita quasi interamente da filamenti di asbesto, in modo da escludere sicuramente l'accesso dell'aria entro la provetta, nella cui parte inferiore si andava accumulando indisturbato il vapore del metalloide. Naturalmente, a causa di quella distillazione verso le parti fredde cui si è accennato nel caso dello zolfo, occorre, qualora si facciano osservazioni di una certa durata, « rifornire » ogni tanto il vapore incandescente provocando, con un breve riscaldamento al dardo ossidrico, la volatilizzazione del metalloide ricondensatosi. Mantenere questo in ebollizione continuata è poco pratico, e non sarebbe neppure consigliabile, perchè il continuo rinnovarsi dei vapori non permetterebbe loro di raggiun-

<sup>(1)</sup> Ann. Chim. et Phys., (4), 28, 38.

gere la massima temperatura. Abbiamo detto che un riscaldamento uniforme dei tubi di quarzo alla soffieria ossidrica non è praticamente realizzabile; e per evitare quindi che la emissione luminosa delle parti più calde venisse alterata dall'assorbimento attraverso gli strati più freddi, si aveva cura di mantenere costantemente alla massima temperatura la parte della provetta rivolta verso lo spettroscopio. Sulla fenditura di questo veniva poi proiettata, mediante una lente di corto fuoco, una immagine reale della provetta incandescente, e quando si prendeva la fotografia dello spettro, al posto della provetta si poneva poi la porzione capillare di un tubo Geissler contenente argo od elio, le cui righe si venivano così a riprodurre sulla medesima regione della lastra, e in modo da permettere la misura diretta delle lunghezze di onda delle bande di emissione: questa ultima determinazione, per mancanza momentanea di apparecchi, non si è ancora fatta.

Ecco i risultati ottenuti. Il selenio, che riscaldato oltre il punto di ebollizione fornisce, come è noto, un vapore giallo, per aumento successivo della temperatura acquista una luminosità rossastra che va divenendo sempre più intensa, sinchè, verso il punto di rammollimento del quarzo, è una luce quasi bianca, di tono un po' giallastro, e di splendore abbagliante. Allo spettroscopio si hanno bande numerose e ben definite, sfumate verso il rosso.

Fenomeni analoghi presenta il tellurio. Il suo vapore, dapprima giallo, va assumendo, col salire della temperatura, una apparenza verdastra, dovuta al manifestarsi di una luce azzurrina la cui intensità va sempre crescendo, sino ad essere abbagliante alla temperatura di rammollimento del quarzo. Il suo spettro mostra pure bande assai più numerose di quello del selenio, e pure sfumate verso il rosso, che non spiccano molto sul fondo luminoso.

Risultati meno vistosi sono forniti dal fosforo e dall'arsenico. Anche alla massima temperatura, il loro vapore è quasi oscuro, essendo un poco più intensa la luminosità biancastra dovuta all'arsenico, nè è stato possibile riconoscere discontinuità o bande nello spettro debolissimo che essi forniscono. Oscuro pure è apparso il vapore del mercurio.

Invece l'antimonio mostra nel suo spettro di emissione verso  $1400^{\circ}$ , che è quasi continuo, bande più risplendenti, la cui esistenza, sebbene difficili ad osservare sul fondo luminoso, è stata però posta fuori di dubbio. Con questo elemento è pressochè raggiunto il limite della volatilizzabilità in tubi di quarzo alla pressione atmosferica, e per osservarne lo spettro occorreva limitare le osservazioni alla regione immediatamente soprastante al metallo fuso.

All'esposizione dei nostri risultati sperimentali non abbiamo molte considerazioni teoriche da aggiungere. La possibilità di una emissione puramente termica di spettri di bande da parte dei corpi allo stato aeriforme, che fino a non molto tempo fa era oggetto di discussione, è stata in questi ultimi anni posta fuor di dubbio per più di un caso, talchè le nostre esperienze, se

portano un contributo di nuovi fatti, non vi forniscono però argomenti nuovi. Ma non è privo d'importanza l'accertamento che in nessuno dei casi da noi osservati, compreso quello del vapore di mercurio, si è mai manifestato uno spettro di righe. Ciò proverebbe che: o lo spettro di righe non è di temperatura, o per lo meno che esso corrisponde a una temperatura più alta di quella cui spetta l'emissione di bande; questioni entrambi sulle quali una risoluzione definitiva non è ancora trovata. Dal paragone peraltro fra S, Se, Te, e P, As, Sb, sembrerebbe risultare che si ottengono più facilmente spettri a bande, e, in ogni caso, luminosità maggiore cogli elementi a peso atomico più elevato.

Recentemente il Fredenhagen <sup>(1)</sup> ha sostenuto che gli spettri discontinui dei vapori sono dovuti alle polimerizzazioni o depolimerizzazioni che hanno luogo durante le variazioni di temperatura, mentre in ambienti a temperatura assolutamente uniforme non si avrebbero che spettri continui. La base sperimentale di queste affermazioni è stata dimostrata falsa dal Reinganum, il quale pur tuttavia ammette che, anche in ambiente isoterma, le variazioni nella complessità molecolare che, secondo la teoria cinetica dei gas, devono continuamente aver luogo, possano avere una certa importanza causale nella emissione luminosa. Senza voler prender parte nella questione, noi notiamo che, in ogni caso, i fenomeni di dissociazione variabile non sono sufficienti per sé a determinare la radiazione discontinua, poichè nei nostri tubi di quarzo, ove la temperatura subisce forti sbalzi da punto a punto, lo zolfo, il fosforo, l'arsenico, elementi a molecole poliatomiche e dissociabili, almeno a pressione ordinaria non sembrano dare che spettri continui, o solo con deboli accenni di bande più luminose.

Chimica. — *Radioattività di rocce e altri materiali dell'isola d'Ischia* <sup>(2)</sup>. Nota del Socio R. NASINI e di M. G. LEVI.

Il prof. Engler <sup>(3)</sup> trovò che i gas contenuti in un'acqua termale dell'isola d'Ischia erano i più radioattivi conosciuti: la loro radioattività sarebbe circa il doppio di quella dei gas di Bad Gastein, che sino a questi studi dell'Engler si considerarono come i più radioattivi. Infatti nelle misure dell'Engler, che si riferiscono ad acque esaminate col suo fontoscopio, si avrebbe per un litro d'acqua:

|                                                             | $i \times 10^3$ |
|-------------------------------------------------------------|-----------------|
| Acqua della sorgente dell'isola d'Ischia (Lacco Ameno). . . | 372             |
| Id. della Grabenbäckerquelle di Bad Gastein . . . . .       | 149             |

<sup>(1)</sup> Phys. Zeits., 8, 1907, pp. 89-91.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa,

<sup>(3)</sup> Engler, Chemiker Zeitung, 1906, pag. 756. Il lavoro è poi comparso in altri giornali scientifici.



L'Engler riferisce inoltre che quest'acqua esce da tufi trachitici e che vi sono diverse sorgenti, delle quali solamente una, assai piccola, possiede questa enorme radioattività. Anche una sorgente che viene dalla miniera di pechblenda di Joachimstahl non ha che una radioattività di 185 espressa nelle solite unità. Ed aggiunge che questa radioattività l'acqua la perde molto rapidamente nel percorso e la perdita non sta in relazione col tempo, onde egli l'attribuisce ad altre cause. A noi sembra veramente che la causa principale debba essere questa, che l'emanazione, specialmente se l'acqua nel percorso viene ad essere sbattuta con aria, se ne va come fanno tutti i gas.

Noi, che da molto tempo ci occupiamo di ricerche di radioattività sui prodotti naturali italiani, abbiamo tentato di studiare quell'acqua interessante e quei gas; ma non c'è stato possibile di avere il materiale necessario per il rifiuto costante di concederlo oppostoci non sappiamo bene se dal proprietario, o dal direttore dello stabilimento di Lacco Ameno. Ognuno a casa sua è padrone di fare quello gli pare e piace, e quindi non abbiamo nulla a dire in proposito; ma segnaliamo il fatto agli investigatori italiani, aggiungendo che certo non si procede così fuori d'Italia, e i gas di Bad Gastein stanno a disposizione di chi li vuole e sono inviati ben condizionati a coloro che desiderano di esaminarli, e per un certo tempo costituirono un cespite d'entrata per i proprietari o concessionari dell'acqua.

Stante la grande radioattività della sorgente, e vista l'impossibilità di studiarla, ci parve utile un esame delle rocce ad essa più vicine, nella speranza di trovarne qualcuna fortemente radioattiva. Il prof. V. R. Matteucci, direttore dell'Osservatorio vesuviano, e il prof. Tullio Costa, dell'Istituto tecnico di Napoli, ebbero la cortesia di inviarci una collezione di rocce e di altri prodotti da loro stessi prelevati, affinché potessimo eseguire questi studi.

Le misure di radioattività vennero eseguite col solito apparecchio da noi adoperato in altre ricerche, cioè con un elettroscopio a campana, quale fu usato dall'Elster e dal Geitel, la cui capacità elettrica era di 14,5 cm.; le dimensioni della campana erano di cm. 18 × 34.

Nella qui unita tabella le indicazioni relative ai materiali sono quelle forniteci dai professori Matteucci e Costa: nella 3<sup>a</sup> colonna sono riportati i valori della dispersione in Volts per ora, prodotti da gr. 125 di sostanza finemente polverizzata e secca; nell'ultima colonna, i valori in Ampères della corrente di saturazione.

In generale non si hanno valori molto grandi per le radioattività, e, salvo per il campione n. 12, l'ordine di grandezza della radioattività non si discosta molto da quello di alcune pozzolane romane, ed è inferiore a quello di altri prodotti da noi esaminati. Onde non si può dire che vi sia una relazione tra la forte radioattività dell'acqua di Lacco Ameno e quella delle

rocce circostanti da noi esaminate. L'acqua si carica di emanazione acqui-standola da strati più profondi e di più grande radioattività, o anche circostanze speciali possono favorire l'assorbimento dell'emanazione e la sua concentrazione, ancorchè essa provenga da rocce non potentemente radioattive. Nè questo fatto presenta nulla che possa sorprendere: i gas dei soffioni boraciferi della Toscana sono molto radioattivi, e pure escono da terreni e rocce che anche alla profondità di qualche centinaio di metri non sono costituiti da materiali radioattivi. Bene inteso che questo nostro studio non è che una ricerca preliminare e di orientazione, e non escludiamo che, estendendo le ricerche, non si possano trovare nell'isola d'Ischia materiali molto più radioattivi, specie nei prodotti di trasformazione, come tufi non compatti ecc. ecc.

MATERIALI DELL'ISOLA D'ISCHIA.

| N. | INDICAZIONI                                                                                                         | Dispersione<br>in Volt-ora | Intensità di corrente<br>in Ampères |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| 1  | Efflorescenze saline (sorgente del Gurgitello)                                                                      | inattivo                   | —                                   |
| 2  | Deposito delle acque della sorgente del Gurgitello                                                                  | "                          | —                                   |
| 3  | Tufo compatto caratteristico di monte Epomeo (località Fango)                                                       | 10.9                       | $48.8 \times 10^{-15}$              |
| 4  | Id. id. con parete esposta alle intemperie (Casamonte)                                                              | 11.7                       | $52.3 \times 10^{-15}$              |
| 5  | Id. id. preso a 20 cm. di profondità (Casamonte)                                                                    | 7.7                        | $34.4 \times 10^{-15}$              |
| 6  | Pomici con avanzata cristallizzazione nei tufi friabili sotto le stufe di S. Lorenzo                                | 7.1                        | $31.8 \times 10^{-15}$              |
| 7  | Pomici dei tufi friabili sotto le stufe di S. Lorenzo                                                               | 3.9                        | $17.4 \times 10^{-15}$              |
| 8  | Pomice parzialmente alterata sotto le stufe di S. Lorenzo                                                           | 41.3                       | $184 \times 10^{-15}$               |
| 9  | Blocco trachitico nel tufo sotto le stufe di S. Lorenzo                                                             | 25.1                       | $112 \times 10^{-15}$               |
| 10 | Prodotto di decomposizione sotto le stufe di S. Lorenzo                                                             | 33.6                       | $150 \times 10^{-15}$               |
| 11 | Id. id. (altro campione)                                                                                            | 27.7                       | $124 \times 10^{-15}$               |
| 12 | Trachite esposta alle esalazioni delle stufe di S. Lorenzo                                                          | 125                        | $560 \times 10^{-15}$               |
| 13 | Id. id. (estratta alla temperatura di circa 40°)                                                                    | 64                         | $286 \times 10^{-15}$               |
| 14 | Trachite di Monte di Vico - presso punta del Lacco                                                                  | 35.5                       | $158 \times 10^{-15}$               |
| 15 | Id. id. (altro campione)                                                                                            | 38.5                       | $172 \times 10^{-15}$               |
| 16 | Pomici nel tufo friabile - presso le terme della regina Isabella                                                    | 4.2                        | $18.4 \times 10^{-15}$              |
| 17 | Tufo friabile con piccole pomici (strati soprastanti alla trachite di Monte Vico) presso il cimitero di Lacco Ameno | 6.3                        | $28.2 \times 10^{-15}$              |
| 18 | Trachite dell'Arso (eruzione del 1301)                                                                              | 1.2                        | $5.4 \times 10^{-15}$               |

Chimica. — *Comparsa della radioattività in materiali inattivi vulcanici dell'ultima grande eruzione vesuviana (aprile 1906)* <sup>(1)</sup>.  
Nota del Socio R. NASINI e di M. G. LEVI.

In una Nota pubblicata in questi Rendiconti nel 1906 <sup>(2)</sup> noi studiammo sommariamente la radioattività di alcuni materiali vulcanici della grande eruzione vesuviana del 1906, materiali a noi inviati dal prof. V. R. Matteucci, direttore dell'Osservatorio vesuviano. Noi trovammo — d'accordo con altri sperimentatori, che pure si occuparono di indagini sui prodotti di quell'eruzione — che la radioattività in genere era assai piccola, e mettemmo poi in rilievo un fatto che ci sembrò importante « che cioè mentre erano più o meno radioattivi i lapilli e le ceneri, le lave invece o non erano affatto radioattive, nel senso che all'apparecchio dell'Elster e del Geitel davano valori identici a quelli dell'aria, oppure mostravano radioattività tanto piccola da non essere misurabile ». Esaminammo anche lave di precedenti eruzioni e trovammo che erano tutte radioattive e concludemmo non esservi dubbio che c'era differenza di comportamento tra le lave e le sabbie e i lapilli, che, come è noto, si ritengono materiali lavici di eruzioni precedenti; e che i prodotti anche lavici delle eruzioni precedenti manifestano un'attività maggiore. Singolarmente attivi trovammo dei tufi: fatto questo di indole assai generale, come esporremo in altra Memoria. Quanto alle spiegazioni che si potevano dare del fatto, noi così ci esprimemmo: « La più semplice spiegazione è che le lave attuali, esaminate alla distanza di pochi mesi da che erano state eruttate, non mostrassero attività perchè da poco tempo erano passate dallo stato solido a quello liquido; ed è noto che perdita o diminuzione di radioattività si ha per i materiali radioattivi quando si fondono o si disciolgono in un solvente. Soltanto, nel caso della lava, la radioattività non sarebbe ripresa che molto lentamente ». E ci proponemmo di esaminare di tanto in tanto i nostri prodotti per vedere se ci fosse aumento di radioattività. Il Becker veramente fece delle osservazioni comparative <sup>(3)</sup> e ne concluse che la radioattività di questi prodotti non variava col tempo; ma si trattava di intervalli di pochi giorni.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'istituto di chimica generale dell'Università di Pisa.

<sup>(2)</sup> R. Nasini e M. G. Levi. *Radioattività di alcuni prodotti vulcanici dell'ultima eruzione del Vesuvio (aprile 1906) e confronto con quella di materiali più antichi*; Rend. Lincei, vol. XV, 2° sem., anno 1906.

<sup>(3)</sup> Becker. *Die Radioaktivität von Asche und Lava des letzten Vesuvausbruches*. Ann. der Physik, 4<sup>o</sup> Folge, Bd. 20, pag. 634. Anno 1906.

Alla distanza di più di due anni noi abbiamo fatto nuove osservazioni sugli stessi materiali, conservati con tutte le cure e tenuti isolati perchè non avvenissero infezioni radioattive: per ora ci siamo limitati all'esame di quei prodotti che alle nostre prime indagini risultarono inattivi.

Le misure furono fatte nel solito modo, cioè con un elettroscopio a campana, quale fu usato dall'Elster e dal Geitel, e la cui capacità elettrica era di 14.5 cm.; le dimensioni della campana erano di cm.  $18 \times 34$ . Nella 5<sup>a</sup> colonna della tabella sono riportati i valori della dispersione in Volt per ora prodotti da 125 gr. di sostanza finamente polverizzata e secca; nell'ultima colonna i valori in Ampères dell'intensità di corrente di saturazione, valori che si possono calcolare dai primi, conoscendo la capacità dell'apparecchio.

Noi chiamammo inattivi i prodotti che per 125 grammi ci avevano data una dispersione inferiore a 1 volt per ora, e pei quali quindi  $i < 4.47 \times 10^{-15}$ , ossia si aveva una dispersione minore di quella misurata dal Becker per la lava meno attiva da lui esaminata.

Materiali del Vesuvio trovati inattivi al primo esame

| N. | INDICAZIONI GENERALI                                                                         | Data del I esame | Data del II esame | Dispersione in Volt-ora | Intensità di corrente in Amp. |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------------|
| 1  | Blocco rigettato dal cratere (monocristallino, metamorfico, simile a quelli del Monte Somma) | Giugno 1906      | Agosto 1908       | 2.7                     | $12 \times 10^{-15}$          |
| 2  | Scoria compatta di lava coeva gettata dal cratere                                            | "                | "                 | inattivo                | —                             |
| 3  | Blocco gettato dal cratere di lava coeva con differenziazioni costituzionali e vetrose       | "                | "                 | "                       | —                             |
| 4  | Id. id. con differenziazioni vetrose                                                         | "                | "                 | 1.8                     | $8 \times 10^{-15}$           |
| 5  | Id. id. con anfibolo nelle cavità                                                            | "                | "                 | 2.6                     | $11.6 \times 10^{-15}$        |
| 6  | Masso di vecchia lava cristallina rigettata dal cratere                                      | "                | "                 | 3,5                     | $15.7 \times 10^{-15}$        |

Non vi ha dubbio che la maggior parte di quei minerali che si erano mostrati inattivi all'esame fatto nel giugno 1906 si sono ora palesati attivi, e la loro attività è dell'ordine di quella di altri prodotti vesuviani sia di recenti, sia di antiche eruzioni. La spiegazione più ovvia del fatto resta sempre quella da noi avanzata, per quanto anch'essa offra delle difficoltà; ma altre spiegazioni più seducenti potrebbero invocarsi che starebbero in relazione, come dicemmo nella Nota precedente, colle ipotesi così spesso formulate, in questi ultimi tempi, della trasformazione o ripristinazione delle sostanze radioattive.

È per questo che noi di tempo in tempo rifaremo l'esame dei nostri materiali per stabilire se la radioattività raggiungerà un certo limite, al di là del quale non vi saranno ulteriori cambiamenti, oppure se essa crescerà, sia pure in modo molto lento, ma progressivo, col tempo.

E non abbiamo perso la speranza di poter fare uno studio completo, coll'aiuto del prof. V. R. Matteucci, sulla radioattività dei prodotti vesuviani in relazione colla loro composizione chimica e colla loro età.

**Cristallografia.** — *Sopra un esemplare di ematite con rutilo di provenienza dubbia.* Nota del Corrispondente C. VIOLA.

Nel Museo Mineralogico della R. Università di Parma esiste un esemplare analogo a quelli bellissimo del San Gottardo e del Vallese, portante una dicitura strana: *titanio ossidato, rutilo di colore rosso-bruno, cristallizzato alla superficie del ferro specolare (Eisenglanz) di Stromboli.*

La scrittura nitida è quella del Guidotti, e l'etichetta n. 4909, come il catalogo, corrisponde esattamente all'esemplare.

Ognuno può immaginare che questo esemplare, stante la località indicata, dovea interessarmi. Incominciai lo studio con le misure e i confronti che si rilevano dalla letteratura, indi visitai varie collezioni estere e nazionali. Raccolsi così tanti dati, cercai di legare i vari fenomeni fra di loro; il materiale infine divenne abbastanza copioso, così che mi sembrava utile ordinarlo per una pubblicazione; donde l'origine di questa Nota.

Eliminai innanzi tutto il primo dubbio, cioè, che invece di rutilo, potesse essere olivina. La durezza e l'inattaccabilità nell'acido cloridrico, dopo lunga digestione, esclusero quest'ultima.

All'incontro, il dubbio che non si tratti di ematite con rutilo dello Stromboli diviene certezza, malgrado il nome autorevole del Guidotti, che fu scrupoloso ed esatto collezionista.

A negare la località indicata nel catalogo Guidotti, sta l'autorità dello Strüver. Questi, nel suo lavoro sulla ematite di Stromboli (<sup>1</sup>), dà il risultato di migliaia d'osservazioni, che perciò ha un grande grado di fiducia. Secondo Strüver, le combinazioni nell'ematite di Stromboli sono:

$$\begin{aligned} & \{111\}, \{100\}; \{111\}, \{100\}, \{10\bar{1}\}; \{111\}, \{100\}, \{110\}; \\ & \{111\}, \{100\}, \{10\bar{1}\}, \{110\}. \end{aligned}$$

Come vedremo in seguito, l'ematite in questione dà le forme principali  $\{111\}, \{100\}, \{1\bar{1}1\}$  e  $\{3\bar{1}1\}$  e secondariamente  $\{211\}, \{311\}, \{531\}$  e  $\{321\}$ .

(<sup>1</sup>) G. Strüver, *Ematite di Stromboli*. R. Accademia d. Lincei, Mem. Cl. sc. fis., 1889, 153; Rivista di Panebianco, VII, 21.

E inoltre la combinazione dell'esemplare esistente nel museo di Parma non corrisponde nemmeno ai cristalli di ematite osservati nelle regioni vulcaniche. La forma  $\{1\bar{1}1\}$  non apparisce nelle regioni vulcaniche italiane, ed è stata osservata in due sole regioni estere; e a parte lo sviluppo regolare e uniforme delle forme sopra citate che si può cercare invano nell'ematite vulcanica, in questa non apparisce mai il prisma esagonale  $\{211\}$ , mentre è frequentissimo il prisma  $\{\bar{1}10\}$  (1).

Qualche debole analogia coll'ematite Guidotti si potrebbe trovare nella Memoria del vom Rath (2) relativa all'ematite di Stromboli; il quale riferisce a un geminato di ematite le combinazioni  $\{31\bar{1}\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{10\bar{1}\}$ ,  $\{33\bar{2}\}$ ,  $\{21\bar{1}\}$ ,  $\{332\}$ . Ma dalle parole stesse dello Strüver si può concludere che il vom Rath è caduto probabilmente in un equivoco.

Osservando attentamente il campione del museo di Parma, viene alla mente l'ematite di Val Piora o d'altre regioni dell'Adula (Cavradi, Tavetsch ecc.) con i bellissimi cristalli di rutilo impiantati sopra  $\{111\}$  dell'ematite; e a questo confronto ho ricorso seguendo anche il consiglio dello Strüver.

La combinazione principale dell'ematite di Cavradi è  $\{111\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{1\bar{1}1\}$ ,  $\{3\bar{1}1\}$  con sviluppo tavolare abbastanza spesso; la fig. 1 tav. II bis del vom Rath (3) pare riproduca l'ematite del museo di Parma, con la sola differenza che in questa l'isosceloedro  $\{3\bar{1}1\}$  è sviluppato come il romboedro  $\{1\bar{1}1\}$  ed è poco sviluppato il romboedro  $\{110\}$ , all'opposto che nell'ematite di Cavradi. Anche Lévy (4) e Dufrenoy (5) riportano una figura tipica dell'ematite di Cavradi della collezione Heuland, il primo sotto il titolo di Caravatti e il secondo di Caravalti nei Grigioni, la quale per ciò che riguarda le forme principali e più probabili potrebbe dare l'effigie della nostra.

Anche nella figura idealizzata del Haidinger (6), le due forme  $P = \{100\}$  e  $b = \{110\}$  stanno press'a poco in equilibrio e prevalgono notevolmente sull'isosceloedro  $\{3\bar{1}1\}$ . Ma con tutte queste piccole differenze salta all'occhio la grande analogia fra l'ematite Guidotti e quella di Cavradi, tanto più che questa località ha dato cristalli di ematite abbastanza diversi dalla figura tipica, come dimostra la fig. 2, tav. II bis del vom Rath (7). In quanto alle

(1) A. Arzruni, *Vergleichende Beobachtungen an künstlichen und natürlichen Mineralien*. Zeitsch. f. Krystall. 18, 44.

(2) G. vom Rath, *Miner. Mitt. Poggend. Ann.*, 1866, 128, 430.

(3) G. vom Rath, *Geognostisch-mineralogische Beobachtungen im Quellgebiete des Rheins*. Zeitsch. d. geol. Gesellsch., 1862, 14, 369, 411.

(4) Lévy, *Coll. Heuland*, 1837, 3, 340.

(5) A. Dufrenoy, *Traité de Mineralogie*, 1856, II, 571, fig. 104, tav. 69.

(6) W. Haidinger, *Handbuch der bestimmenden Mineralogie*, 1850, 281, fig. 457.

(7) G. vom Rath, l. c., 414.

forme secondarie e poco sviluppate nell'ematite del museo di Parma, differenti da quelle osservate nell'ematite di Cavradi, ciò ha poco peso in un giudizio di confronto. Altre località non entrano in conto <sup>(1)</sup>; le Eisenrosen del Tavetsch e di altre località dell'Adula sono cristalli tavolari e relativamente sottili ed aggruppati a guisa di rose; e così ancora l'ematite di Val Piora <sup>(2)</sup>.

Una seconda e importante analogia tra il nostro esemplare e l'ematite di Cavradi ci danno sorprendentemente i cristalli di rutilo sparsi sulla base dell'ematite.

Il loro vario sviluppo, il loro colore e la loro trasparenza, la lucentezza e l'opacità di alcune faccie <sup>(3)</sup> sembrano in tutto caratteri identici dei cristalli di rutilo sparsi e incastrati per metà nell'ematite Guidotti.

Nelle pagine che seguono descriverò l'ematite e i cristalli di rutilo, darò gli angoli principali messi in paragone con i dati riportati da altri autori.

#### *Ematite.*

L'ematite della collezione Guidotti è tavolare di notevole spessore; oltre la base  $\{111\}$  che predomina, vi sono sviluppate considerevolmente forme terminali.

Le faccie  $\{111\}$  hanno striature parallele a  $\{100\}$ , formate da faccette parallele a  $\{111\}$  e a romboedri inversi, molto più ottusi che il romboedro di Hessenberg  $\{887\}$ .

Le quali striature o sono a una e a due isolate, ovvero sono unite in guisa da formare sulle faccie  $\{111\}$  figure di corrosione rialzate triangolari a gradinata. Normalmente o quasi normalmente a queste striature sono orientati con la loro zona principale  $[001]$  cristalli di rutilo incastrati sulla faccia  $(111)$  dell'ematite e aventi la loro faccia  $(100)$  comune con questa. I cristalli di rutilo sono trasparenti in colore rosso-bruno.

La qui annessa fig. 1 riproduce fedelmente questo cristallo-frammento di ematite della collezione Guidotti con incastrati per metà i cristalli di rutilo sulla base  $(111)$  dell'ematite.

Le faccie  $\{111\}$  dell'ematite sono nitidamente speculari; le loro strie danno luogo a tre figure luminose radiali e permettono perciò di determinare con precisione le tre zone  $[0\bar{1}1]$ ,  $[\bar{1}0\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}10]$  e la posizione della faccia  $(111)$ .

Altrettanto conviene osservare circa le faccie delle forme  $\{100\}$ ,  $\{1\bar{1}1\}$ ,  $\{31\bar{1}\}$ . Con minore precisione si può puntare nei riflessi prodotti dalle faccie appartenenti alle forme  $\{110\}$ ,  $\{3\bar{1}1\}$ ,  $\{3\bar{2}\bar{1}\}$  e  $\{513\}$ . Nondimeno, malgrado

<sup>(1)</sup> H. Bücking, *Krystallographische Studien am Eisenglanz und Titaneisen vom Binnental*. Zeit. f. Kryst. I. 562; II. 416.

<sup>(2)</sup> G. vom Rath, l. c.

<sup>(3)</sup> G. vom Rath, l. c., fig. 2, tav. II bis

che queste ultime forme siano poco sviluppate, esse sono lucenti e danno buoni angoli di posizione, come si deduce dal quadro qui sotto riportato.

L'isosceloedro  $\{\bar{1}31\}$  potè essere stabilito con le faccie  $(\bar{1}13)$ ,  $(\bar{3}\bar{1}1)$ ,  $(\bar{1}31)$  e  $(13\bar{1})$ , il cui angolo con la base  $(111)$  oscilla fra

$$51^{\circ},13' \text{ e } 61^{\circ},21'; \text{ media } 61^{\circ},16'.$$

Esso presenta faccie ora molto sviluppate, come  $(\bar{1}13)$  e  $(\bar{3}\bar{1}1)$ , ora rudimentali, come  $(\bar{1}31)$ , ma sempre lucenti, e capaci di dare riflessi netti, come risulta dalla piccola variazione nell'angolo di posizione.

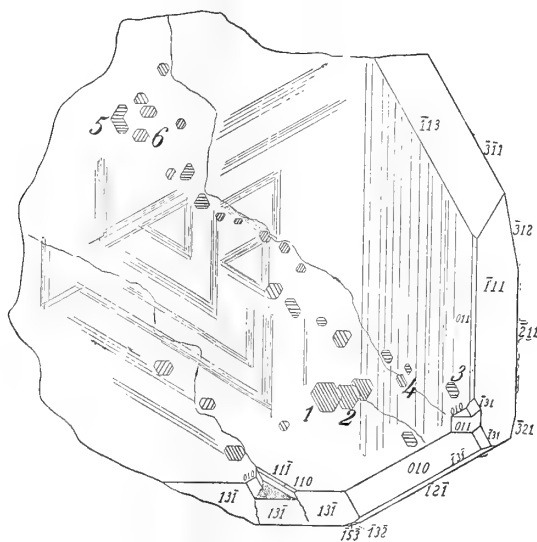


FIG. 1.

Il romboedro inverso  $\{\bar{1}11\}$  è risultato dalla posizione delle faccie  $(\bar{1}11)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  e  $(11\bar{1})$ , il cui angolo con  $(111)$  oscilla nei limiti

$$71^{\circ},18' \text{ e } 72^{\circ},22'; \text{ media } 72^{\circ},0'.$$

Queste tre faccie sono bene sviluppate, ma poco speculari, sicchè il riflesso da esse prodotto non dà una figura unitaria; onde l'errore di posizione medio è di  $\pm 21' \frac{1}{6}$ .

Il romboedro fondamentale  $\{100\}$  è rappresentato unicamente da due faccie  $(\bar{1}00)$  e  $(010)$ , i cui angoli con  $(111)$  sono:

$$180^{\circ}-57^{\circ},55' \text{ e } 57^{\circ},58'; \text{ media } 57^{\circ},56' \frac{1}{2}.$$

Queste due ultime faccie sono bene sviluppate e danno nitidi riflessi, come del resto risulta dal piccolo errore di posizione.



Il romboedro inverso  $\{110\}$  è pochissimo sviluppato, come si vede nella fig. 1, ed è determinato dalle faccie (011),  $(\bar{1}0\bar{1})$  e (110), il cui angolo con (111) oscilla fra i limiti

$$37^{\circ},45' \text{ e } 39^{\circ},48'; \text{ media } 38^{\circ},34' \frac{2}{3}.$$

Le faccie di questo romboedro sono striate, e la loro posizione è abbastanza incerta.

Il romboedro diretto ottuso  $\{\bar{3}11\}$  è appena accennato da listerelle, quali  $(\bar{1}\bar{3}\bar{1})$  e  $(\bar{3}11)$ , il cui angolo con (111) è in media

$$81^{\circ},13'.$$

Il prisma diesagonale  $\{\bar{3}21\}$  è risultato dalla posizione delle tre faccie  $(\bar{3}12)$ ,  $(\bar{3}21)$  e  $(\bar{1}\bar{3}\bar{2})$ , il cui angolo con  $(\bar{2}11)$  e risp.  $(\bar{1}\bar{2}\bar{1})$  è

$$11^{\circ} \text{ e } 10^{\circ},54'; \text{ media } 10^{\circ},57'.$$

Finalmente lo scalenoedro diretto  $\{5\bar{3}\bar{1}\}$  è pure appena accennato da piccole faccette  $(\bar{5}13)$ ,  $(\bar{5}31)$  e  $(\bar{1}\bar{5}\bar{3})$ , la cui posizione è stata determinata con l'angolo che esse fanno con (111), il quale varia nei limiti:

$$84^{\circ},53' \text{ e } 85^{\circ},02'; \text{ media } 84^{\circ},57' \frac{1}{2},$$

e mercè l'angolo orale rispetto a  $(\bar{2}11)$  e risp.  $(\bar{1}\bar{2}\bar{1})$  che è di  $h = 14^{\circ}$ .

Riassumendo queste medie e confrontandole con i dati di Strüver <sup>(1)</sup> e Koksharow <sup>(2)</sup>, ecco che le forme dell'ematite Guidotti riescono sufficientemente individuate.

|                                            | Medie                                                                                     | Strüver                                                                             | Koksharow                                                                           |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| (011):(111)                                | $38^{\circ},34' \frac{2}{3}$                                                              | $38^{\circ}, 7',35''$                                                               | $38^{\circ},15'$                                                                    |
| (100):(111)                                | $57^{\circ},56' \frac{1}{2}$                                                              | $57^{\circ},30,00$                                                                  | $57^{\circ},37$                                                                     |
| $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ :(111)           | $72^{\circ},00$                                                                           | $72^{\circ},19,53 \frac{1}{2}$                                                      | $72^{\circ},24$                                                                     |
| $(\bar{1}\bar{3}\bar{1})$ :(111)           | $61^{\circ},16$                                                                           | $61^{\circ},06,49$                                                                  | $61^{\circ},13$                                                                     |
| $(3\bar{1}\bar{1})$ :(111)                 | $81^{\circ},13$                                                                           | $80^{\circ},57,02$                                                                  | $80^{\circ},59 \frac{1}{2}$                                                         |
| $(\bar{2}\bar{1}\bar{3})$ :( $\bar{1}01$ ) | $19^{\circ},03$                                                                           | $19,06 \frac{1}{2}$ calcolato                                                       |                                                                                     |
| $(\bar{3}\bar{1}\bar{5})$                  | $\left\{ \begin{array}{l} \varphi = 84^{\circ},53' \\ h = 14^{\circ} \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 84^{\circ},57,05 \\ 13^{\circ},53,55 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 84^{\circ},58,33 \\ 13^{\circ},53,55 \end{array} \right.$ |

Da qui si deduce che il cristallo di ematite tavolare del museo di Parma ha la combinazione seguente con le forme sviluppate secondo l'ordine qui indicato:

$$\{111\}, \{100\}, \{1\bar{1}\bar{1}\}, \{3\bar{1}\bar{1}\} \\ \{\bar{2}\bar{1}\bar{1}\}, \{3\bar{1}\bar{1}\}, \{5\bar{3}\bar{1}\}, \{3\bar{2}\bar{1}\} \text{ (}^3\text{)}.$$

(1) G. Strüver, *Studi cristallografici intorno all'ematite di Traversella*. Atti Reale Accademia di Torino, 1872, vol. VII, 377-427.

(2) Dana, *Man. of Min.*, 1892, 214.

(3)  $\{0001\}, \{0\bar{1}11\}, \{\bar{2}021\}, \{\bar{2}\bar{2}43\}, \{0\bar{1}10\}, \{0\bar{4}41\}, \{\bar{2}\bar{6}81\}, \{\bar{1}\bar{4}50\}$ .

La ricostruzione del cristallo completo da questo frammento incontra naturalmente una certa difficoltà, e si può fare con qualche incertezza, poichè le faccie di una stessa forma sono molto diverse fra loro. Così la faccia ( $\bar{1}31$ ) ha la proporzione come nelle ematiti di Cavradi, e la faccia ( $13\bar{1}$ ) è sviluppata quanto (010). La fig. 2 può essere l'effigie del cristallo ricostruito, ma è qui ammessa solo per rappresentare un tentativo di ricostruzione.

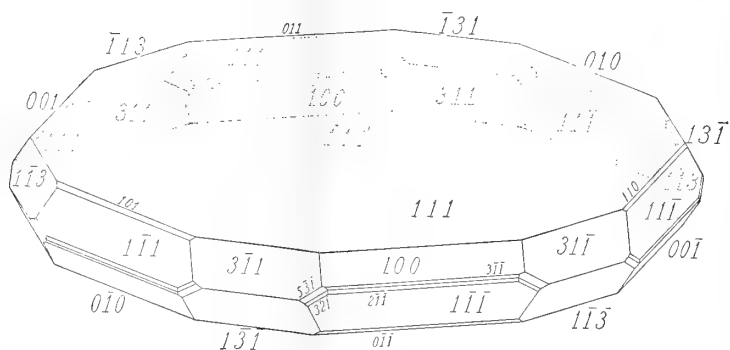


FIG. 2.

*Rutilo.*

I cristalli di rutilo impiantati sull'ematite sono trasparenti, di colore rosso-bruno, tozzi secondo l'asse quaternario e poggianti con una delle faccie  $\{100\}$ , diciamo con la faccia (100), sulla faccia (111) dell'ematite.

Le forme del rutilo sono qui indicate:

$$\{100\}, \{101\}, \{111\}, \{310\}.$$

Ma la figura dei cristalli assomiglia a quella di un cristallo dimetrico soprattutto per il fatto che solamente quattro delle faccie del prisma ditetragonale  $\{310\}$  sono sviluppate, cioè  $(3\bar{1}0)$ ,  $(31\bar{0})$ ,  $(\bar{3}10)$  e  $(\bar{3}\bar{1}0)$ ; propriamente le due ultime sono nascoste nella massa dell'ematite.

Le forme  $\{100\}$ ,  $\{101\}$  e  $\{111\}$  hanno faccie speculari e danno buoni e nitidi riflessi. Le faccie della forma  $\{111\}$  hanno due serie di striature, le une parallele a  $[(101) \cdot (010)]$  o risp.  $[(10\bar{1}) \cdot (010)]$ , le altre parallele a  $[(111) \cdot (011)]$  o risp.  $[(1\bar{1}1) \cdot (0\bar{1}1)]$ , essendo, come si è detto, la faccia (100) del rutilo parallela alla faccia (111) dell'ematite. A causa di queste due serie di strie, la posizione delle faccie  $\{111\}$  riesce esattamente fissata.

Varî cristalli di rutilo sono stati considerati. Eccone gli angoli direttamente misurati e le medie:

|                     | limiti            | .         | medie                   |
|---------------------|-------------------|-----------|-------------------------|
| $(100):(101)$       | $= 57^{\circ},21$ | $— 57,27$ | ; $57^{\circ},25',30''$ |
| $(111):(1\bar{1}1)$ | $= 65,02$         | $— 65,30$ | ; $65,16,45.$           |

La metà di quest'ultimo angolo è

$$\frac{1}{2} \{(111):(1\bar{1}1)\} = 32^{\circ}, 38', 22'' = (111):(101).$$

Compensando l'errore contenuto in quest'angolo con quello contenuto nell'angolo (100):(101), si ottengono definitivamente i risultati seguenti, messi in confronto con quelli ottenuti dalle costanti di Miller <sup>(1)</sup> e Baumhauer <sup>(2)</sup>:

|             | Angoli misurati<br>e compensati | secondo<br>Miller | secondo<br>Baumhauer |
|-------------|---------------------------------|-------------------|----------------------|
| (100):(101) | 57° 23' 34"                     | 57° 12' 44"       | 57° 13' 25"          |
| (111):(101) | 32 36 26                        | 32 47 16          | 32 46 35             |

Le due faccie (011) e (0 $\bar{1}$ 1) essendo per metà incastrate nella massa dell'ematite, non diedero nitidi riflessi; ma la posizione loro poté essere determinata con sufficiente esattezza, mercè le strie sulle faccie }111}. Come si è detto, solamente due facce della forma }310} sono visibili, (310) e (3 $\bar{1}$ 0). Delle altre sei, due si suppone che esistano e si trovino nascoste nell'ematite ( $\bar{3}$ 10) e ( $\bar{3}$  $\bar{1}$ 0), le quattro (130), (1 $\bar{3}$ 0), ( $\bar{1}$ 30) e ( $\bar{1}$  $\bar{3}$ 0) non esistono in nessun cristallo di rutilo.

Essendo opache le due faccie (310) e (3 $\bar{1}$ 0) e oltre di ciò striate, dànno un riflesso sbiadito, che non ha potuto servire per individuarle. Ho dovuto perciò ricorrere all'angolo di due zone, di cui ora renderò conto.

Ho portato a tal fine la faccia (100) del rutilo, o, ciò che fa lo stesso, la faccia (111) dell'ematite normalmente all'asse ottico del cannocchiale del goniometro. Questa operazione è facilmente eseguibile o con l'autocollimazione, o, meglio, portando il polo della faccia (100) del rutilo nell'asse ottico del cannocchiale, determinando poscia l'angolo fra il collimatore e il cannocchiale, e in ultimo girando il cristallo della metà di quest'angolo nel senso dovuto. Dopo di ciò si osserva il cristallo di rutilo col cannocchiale ridotto in un microscopio, cioè abbassando la lente. In conseguenza si può portare dapprima la zona [100] indi la zona [ $\bar{1}\bar{3}2$ ] parallelamente a uno dei fili dell'oculare, e misurarne l'angolo. L'angolo che così viene misurato è quello apparente che formano le due zone [100] e [ $\bar{1}\bar{3}2$ ] quando si immaginino proiettate sulla faccia (100) del rutilo, che è il piano dei fili dell'oculare. Ora, quest'angolo è lo stesso che (023):(011), il quale, calcolato secondo la costante di Miller <sup>(3)</sup>  $\cdot a : c = 1 : 0,644154$ , è  $9^{\circ}, 32' \frac{5}{6}$ . Le misure dirette eseguite sopra diversi cristalli hanno dato in media  $9^{\circ}, 45'$ . Si deve quindi concludere che

<sup>(1)</sup> Dana, *Man. of Miner.*, 1892, pag. 237.

<sup>(2)</sup> H. Baumhauer, *Ueber den Rutil des Binntals in Canton Wallis*. Comptes rendus d. 4. Congrès scient. intern. d. Cathol., 1897. Freiburg, 1898; *Zeitsch. f. Krystall.* 33, 653.

<sup>(3)</sup> Dana, *Man. of Miner.*, 1892, 237.

le due faccie opache dei cristalli di rutilo non ad altra forma appartengono se non al prisma ditetragonale  $\{310\}$ .

Si noti che le faccie  $(310)$  e  $(\bar{3}\bar{1}0)$  si trovano successivamente alternate con sviluppi paralleli di  $(100)$ ; con ciò la apparenza trimetrica dei cristalli

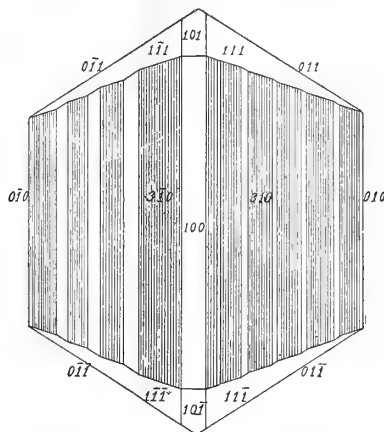


FIG. 3.

di rutilo, causata dal semisviluppo del prisma  $\{310\}$ , viene ancora accentuato dallo sviluppo alternativo di  $(310)$  e  $(100)$ . Il rutilo ha per conseguenza la figura idealizzata nella fig. 3. Ma questa effigie del cristallo di

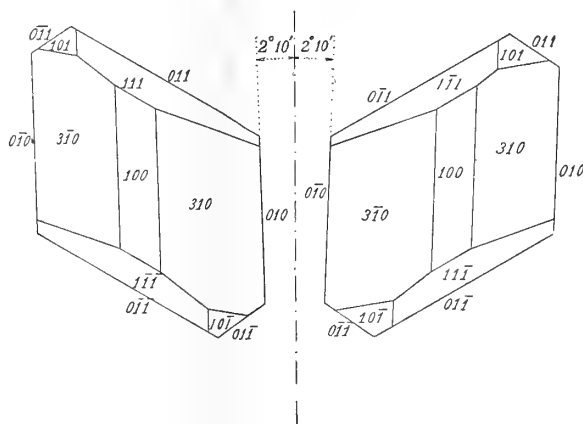


FIG. 4.

rutilo dà tutt'altro che un'idea di tutti i varî cristalli di rutilo sparsi sulla faccia  $(111)$  dell'ematite, poichè nemmeno tutte le otto faccie della bipiramide tetragonale unitaria  $\{111\}$  sono egualmente sviluppate. Di regola se ne vedono due dominanti  $(111)$  e  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  ovvero  $(1\bar{1}\bar{1})$  e  $(11\bar{1})$ , e due rudimentali o affatto soppresse. Da qui il rutilo più che la figura di un cristallo

dimetrico o trimetrico, come di sopra è detto, acquista l'apparenza di un cristallo monoclinico.

Nella fig. 4 sono rappresentati due di tali cristalli di rutilo allungati secondo le zone  $[011]$  e risp.  $[01\bar{1}]$ , simmetricamente situati rispetto a una direzione principale dell'ematite che può essere l'asse di una delle tre zone  $\{[11\bar{2}]\}$  <sup>(1)</sup>.

In una prossima Nota mi propongo di sviluppare la regola, secondo la quale i cristalli di rutilo si trovano orientati sulla faccia (111) dell'ematite, e vedremo che se non è accettabile la legge di Breithaupt, non lo può essere nemmeno in tutto la legge di Baumhauer.

**Cristallografia.** — *Sull'associazione del rutilo con l'ematite.*  
Nota del Corrispondente C. VIOLA.

Questa Nota sarà pubblicata in un prossimo fascicolo.

**Chimica-fisica.** — *Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina* <sup>(2)</sup>. Nota del Corrisp. FILIPPO BOTTAZZI e di NOÈ SCALINCI.

### III. — IMBIBIZIONE DELLALENTE CRISTALLINA IN ACQUA E IN VAPORE D'ACQUA.

In queste ricerche abbiamo voluto considerare la lente cristallina come un blocco d'idrogel organico, avente un certo grado d'imbibizione, e l'abbiamo trattata allo stesso modo che vari autori hanno trattato una lamina o un blocco di gelatina o di agar. Dobbiamo rilevare subito due cose: la prima è che, in condizioni fisiologiche, la lente è imbevuta non di acqua pura, ma di una soluzione complessa di elettroliti, probabilmente identica ai liquidi oculari; la seconda è che questo blocco d'idrogel è limitato normalmente da una capsula elastica, la quale, secondo le ricerche di Leber <sup>(3)</sup> e di altri, permette il passaggio non solo dell'acqua ma anche di una quantità di elettroliti e di cristalloidi non elettroliti, e pare anche, sebbene in minor grado, di colloid.

<sup>(1)</sup> Graefe-Saemisch, Handbuch d. ges. Augenheilkunde. II. Aufl. I. Teil. II. Bd. Kap. IX, pp. 423-434. Leipzig, 1903.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

<sup>(3)</sup> G. von Rath, l. c. Nella fig. 3, tav. II *bis*, sono rappresentati tanto cristalli di rutilo regolari, quanto cristalli assomiglianti alla nostra fig. 4.

Abbiamo indagato il processo di imbibizione della lente, con capsula e senza capsula, immersa in acqua e in soluzioni di cloruro sodico variamente concentrate, e il modo di comportarsi del cristallino, non immerso, bensì sospeso sopra gli stessi liquidi, in un piccolo spazio ermeticamente chiuso, saturo di vapor d'acqua, di tensione variabile a seconda della concentrazione della soluzione, alla temperatura costante di circa 38° C., o ad altre temperature, che saranno indicate.

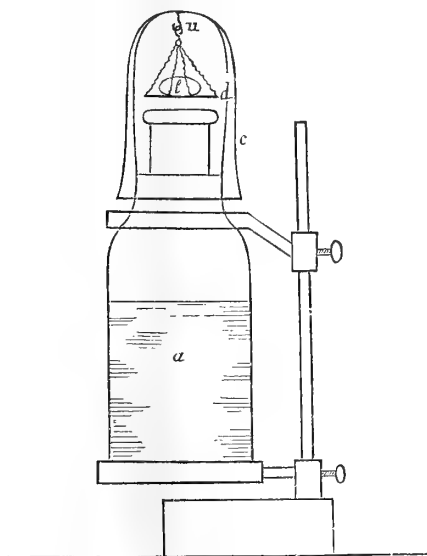


FIG. 1.

Le ricerche di « imbibizione in liquidi » erano fatte, immergendo la lente, adagiata sopra una spirale piatta di filo di platino, nel liquido in esame, e poi pesandola a intervalli noti, dopo averla portata via dal liquido sulla stessa spirale, che si prolungava perpendicolarmente in un filo di platino terminante in alto ad uncino, e asciugata mediante toccamenti successivi della faccia inferiore della spirale sopra carta da filtro rasata. Naturalmente, il cristallino era pesato prima dell'immersione, appena tolto dall'occhio del cane vivo, dopo essere stato nettato quanto era possibile dei brandelli di zonula che vi rimangono appiccati, e asciugato nel modo detto dianzi, per asportarne i liquidi oculari che inevitabilmente lo bagnano durante le manipolazioni di asportazione. Essendo noto il peso della spirale di platino, per sottrazione di questo dal peso totale, si aveva il peso della lente sola. Per le ricerche di « imbibizione in vapor d'acqua » di diversa tensione a una stessa temperatura, ci servì benissimo la boccia raffigurata nella pagina seguente (fig. 1),

chiusa da un tappo smerigliato a forma di cappuccio (*c*), sotto la volta del quale è fissato un uncino (*u*) di fil di platino, destinato a sostenere un piccolo disco (*d*) bucherellato di platino, trasformato in piattello di bilancia mediante due anse di fil di platino disposte a croce. Sul piattello era adagiata la lente (*l*), che rimaneva così sospesa press' a poco nel mezzo dello spazio soprastante al liquido (*a*), che era acqua o soluzione variamente concentrata di cloruro sodico. A intervalli noti, come per la lente immersa, la lente insieme col piattello era pesata, fino al decimo di milligrammo. In simili esperimenti è d'importanza capitale impedire assolutamente la distillazione del solvente sul corpo che dev'essere pesato, distillazione che avviene quando la temperatura non è eguale in tutti i punti del sistema. Tenendo la boccia in un termostato ad aria, non si riesce a impedire la distillazione: la superficie interna del cappuccio presenta sempre goccioline di acqua. Ciò praticamente non avviene se si tiene la boccia, chiusa ermeticamente, immersa in un grande termostato ad acqua di Ostwald, regolato alla temperatura costante di circa 38° C. Per metterci in condizioni eguali, tenemmo immerse nello stesso termostato le bocce che ci servivano per le ricerche di « imbibizione in liquidi ».

Naturalmente, molte cause d'errore erano inevitabili. Fra l'asportazione della lente e la prima pesata, passava un certo tempo, durante il quale la lente certamente perdeva acqua per evaporazione. A ogni pesata successiva (di mezz'ora in mezz'ora, o a intervalli maggiori), la lente col suo sostegno doveva essere messa fuori dalla boccia, e questa doveva essere per un momento tolta dal bagno e aperta. L'asciugamento della lente immersa non poteva essere assolutamente sempre di egual grado; ma avendo noi evitato, nel modo detto sopra, che la lente venisse direttamente a contatto della carta asciugante o di qualsiasi altro corpo, non poteva mai avvenire perdita di sostanza del cristallino o che vi rimanesse appiccicato qualche filamento della carta.

Abbiamo inoltre indagato il processo di disimbibizione della lente normale sospesa in un comune essicatore contenente  $\text{CaCl}_2$  anidro, e di riimbibizione della stessa lente in acqua e in vapore d'acqua; ed altre cose, che saranno appresso riferite.

#### *Imbibizione in acqua.*

I fenomeni visibili durante la imbibizione in acqua pura sono ben noti. La lente diventa un poco opalescente, più o meno a seconda dei casi; intanto si rigonfia e tende a raggiungere una forma globosa; poi si vede la capsula, sempre trasparentissima, distaccarsi dal corpo della lente, e nello spazio fra la capsula e la corticale accumularsi una quantità considerevole di liquido limpidissimo. In questo stato la lente, osservata per trasparenza, presenta i seguenti strati dalla periferia verso il centro: capsula, liquido, corticale opa-

lescente, nucleo trasparente. Basta pungere la capsula, per vedere che il liquido sottostante, ricco di facoproteina solubile come abbiamo detto, vien fuori a getto, tanta è la pressione sotto cui si trova.

Col rigonfiarsi della lente e col penetrare in essa di acqua va di pari passo il suo aumento di peso, il quale però è minore di quanto sarebbe, se a traverso la capsula non passasse una parte della facoproteina solubile che si trova sciolta nel liquido accumulato fra la capsula e la corticale, passaggio (filtrazione) che è agevolato dalla pressione che sullo stesso liquido esercita la capsula tesa.

TAB. I. — *Imbibizione della lente in acqua distillata.*

|                                                 | ANIMALI         |                 |             |
|-------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-------------|
|                                                 | Coniglio<br>gr. | Coniglio<br>gr. | Cane<br>gr. |
| Peso della lente normale . . .                  | 0,302           | 0,295           | 0,309       |
| Peso della lente dopo . . . $\frac{1}{4}$ ore   | —               | —               | 0,356       |
| ” $\frac{1}{2}$ ”                               | —               | —               | 0,382       |
| ” $\frac{3}{4}$ ”                               | —               | —               | 0,384       |
| ” 1 ”                                           | 0,426           | 0,429           | 0,391       |
| ” 2 ”                                           | 0,483           | 0,467           | 0,412       |
| ” 3 ”                                           | 0,503           | 0,524           | 0,420       |
| ” 4 ”                                           | 0,525           | 0,556           | 0,429       |
| ” 20 ”                                          | —               | —               | 0,473       |
| ” 21 ”                                          | —               | —               | 0,481       |
| ” 21 $\frac{1}{2}$ ”                            | —               | —               | 0,483       |
| ” 23 ”                                          | —               | —               | 0,483       |
| ” 24 ”                                          | —               | —               | 0,489       |
| ” 25 ”                                          | —               | —               | 0,489       |
| ” 26 ”                                          | —               | —               | 0,493       |
| ” 27 ”                                          | —               | —               | 0,495       |
| Aumento percentuale del peso della lente. . .   | 73,84           | 88,47           | 60,2        |
| Aumento del contenuto in acqua della lente. . . | 0,223           | 0,261           | 0,186       |

Come si vede dalla tabella I, e meglio ancora dalle curve della fig. 2, l'imbibizione procede con grande velocità dapprima, e poi sempre più lentamente. Non abbiamo raggiunto il massimo d'imbibizione nemmeno dopo 27 ore d'immersione.

La massima parte dell'aumento del peso viene raggiunta nelle prime 3-4 ore dalle lenti di coniglio, nella prima ora dalla lente di cane.

Notevole però è il fatto che, dopo 4 ore d'immersione, le lenti di coniglio avevano assunta molto maggior quantità d'acqua che la lente di cane. Può darsi che questa differenza dipenda, almeno in parte, dalla natura dell'animale e dalle condizioni della lente; ma noi incliniamo piuttosto a credere che essa sia principalmente in relazione colla grandezza (col peso) delle diverse lenti, e quindi coll'estensione della loro superficie, sapendosi che



quanto maggiore è la superficie in rapporto colla massa del corpo che si imbeve (lenti piccole, come quelle di coniglio), tanto più velocemente decorre il processo d'imbibizione. Infatti, delle due lenti dello stesso coniglio, quella che aveva minor peso e quindi relativamente maggior superficie, presentò un maggior aumento percentuale di peso (un assorbimento di maggior quantità di acqua), e anche la curva rispettiva, come si vede dalla fig. 2, presenta una più rapida ascensione.

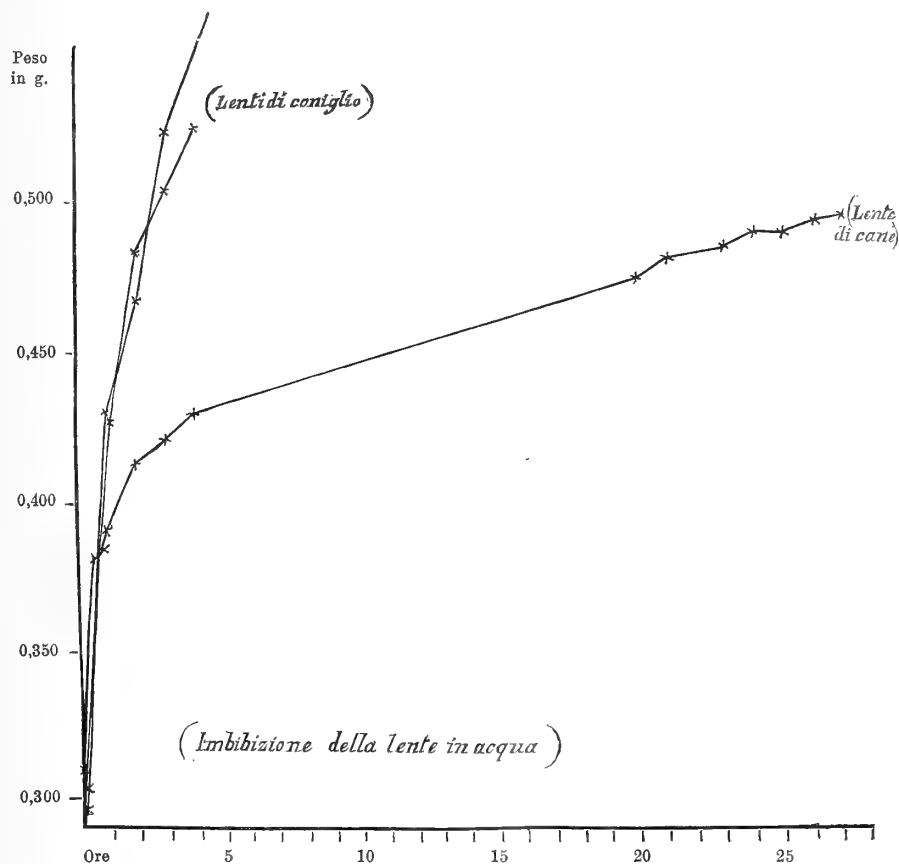


FIG. 2.

Qui si presenta un problema non facile a risolvere.

La penetrazione di acqua nella lente, che si rigonfia e aumenta di peso, è dovuta anche al processo d'imbibizione che si svolge in essa, non, come si crede ordinariamente, solo alla pressione osmotica della lente. Non esistendo equilibrio d'imbibizione fra la lente immersa e l'acqua, questa vi penetra, prima rapidamente, poi sempre più lentamente; la lente tende verso un massimo di imbibizione, che però non raggiunge, finchè la capsula rimane integra, ma che può raggiungere solo dopo la rottura di essa. Se la capsula

resistesse, un nuovo equilibrio sarebbe raggiunto, a un certo grado, inferiore al massimo d'imbibizione. Ma la forza elastica della lente finisce sempre per cedere alla pressione d'imbibizione, se l'immersione è sufficientemente lunga: così che questo supposto equilibrio a capsula integra non è mai raggiunto dalla lente abbandonata a se stessa; la lente passa tuttavia per stati successivi, durante l'imbibizione in acqua, in corrispondenza dei quali il grado d'imbibizione dipende non solamente dalla pressione d'imbibizione, ma anche dalla tensione elastica della capsula.

Ma perchè a un certo momento l'acqua che penetra si accumula fra la capsula e la corticale? Nel processo d'imbibizione in acqua (come anche in soluzioni saline concentrate, ved. appresso), si possono distinguere due periodi: nel primo periodo l'acqua penetra nella lente e la imbeve e rigonfia uniformemente; nel secondo, continua a penetrare acqua, ma questa si accumula fra la lente e la capsula.

Siccome però un fenomeno analogo si osserva nella lente immersa in soluzioni saline molto concentrate, discuteremo il problema a proposito di queste.

Abbiamo poi voluto anche indagare come procede l'imbibizione in acqua di lenti scapsulate; e abbiamo fatto i seguenti esperimenti:

TAB. II. — *Imbibizione in acqua di lente scapsulata (di cane).*

|                                            |           |
|--------------------------------------------|-----------|
| Peso della lente scapsulata normale        | gr. 0,414 |
| Peso dopo $\frac{1}{2}$ ore . . . . .      | " 0,443   |
| " 1 " . . . . .                            | " 0,447   |
| " $1\frac{1}{2}$ " . . . . .               | " 0,446   |
| " 2 " . . . . .                            | " 0,438   |
| " $2\frac{1}{2}$ " . . . . .               | " 0,438   |
| " 3 " . . . . .                            | " 0,443   |
| " 4 " . . . . .                            | " 0,443   |
| " 5 " . . . . .                            | " 0,445   |
| " 6 " . . . . .                            | " 0,446   |
| " 7 " . . . . .                            | " 0,448   |
| " 8 " . . . . .                            | " 0,448   |
| " 9 " . . . . .                            | " 0,455   |
| Aumento percentuale del peso dopo 9 ore    | " 9,9     |
| Aumento del contenuto in acqua della lente | " 0,041   |

Da queste ricerche risulterebbe che l'aumento percentuale di peso della lente scapsulata è assai minore di quello delle lenti fornite di capsula. Osservando la curva rispettiva (fig. 3), si vede che anche la lente scapsulata dapprima aumenta rapidamente di peso; ma poi l'aumento subisce, per così dire, un arresto, e dopo alcune lievi oscillazioni torna a presentarsi, ma è assai lento. Da che può dipendere questo fatto?

L'esame del liquido in cui le lenti sono immerse dimostra che queste gli cedono sempre una certa quantità di facoproteina solubile: meno, le lenti fornite di capsula e in quantità dimostrabile solo dopo alcune ore d'immersione; assai più, le lenti con capsula rotta in qualche punto; ancora più le lenti scapsulate. La spiegazione del fatto ci sembra quindi facilissima. Nella lente scapsulata, come nella normale, nella prima mezz'ora prevale il processo di imbibizione, e si ha l'osservato aumento rapido di peso; ma poi la facoproteina solubile, non impedita dalla capsula, incomincia a diffondersi nel

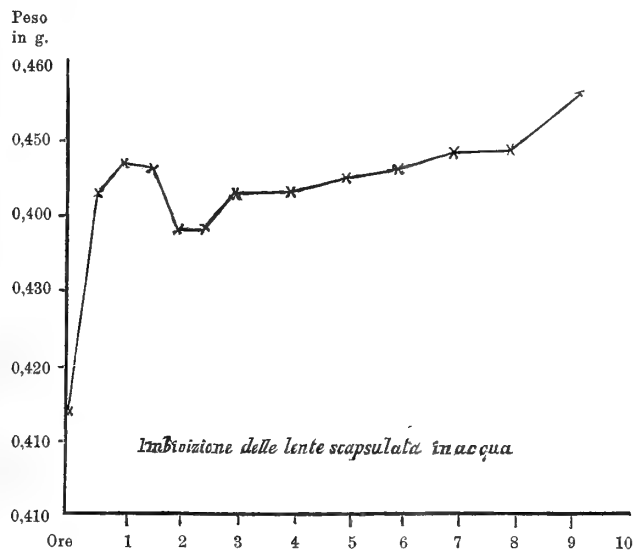


FIG. 3.

liquido esterno, e questa perdita di sostanza lenticolare può esser tale da compensare il simultaneo ingresso di acqua d'imbibizione. Poi la diffusione della facoproteina diventa man mano relativamente minore, e allora l'aumento progressivo del peso torna ad accentuarsi.

Il contenere la lente colloidi solubili e diffusibili in acqua, rende dunque impossibile lo studio dell'imbibizione della lente scapsulata. E poichè la capsula non è assolutamente impermeabile a questi colloidi lenticolari, si comprende che, specialmente nelle ricerche di lunga durata, diffusione di essi verso l'esterno avviene anche, sebbene in minore quantità, dalle lenti normali, il che deve necessariamente influire sull'ascensione della curva dell'andamento del peso della lente immersa.

*Imbibizione in vapor d'acqua.*

Era impossibile pensare *a priori* che la lente sospesa sopra l'acqua distillata, vale a dire in uno spazio in cui la tensione del vapor d'acqua è la massima possibile alla temperatura dell'esperimento, si trovasse in equi-

librio con essa. Ma era lecito supporre che la tensione di vapore della lente, a qualsiasi temperatura, fosse minore di quella dominante nello spazio chiuso, sopra l'acqua distillata, alla temperatura di circa 38° C.

La lente normale infatti è molto ricca d'acqua, ma questa è in essa contenuta allo stato d'acqua d'imbibizione. E poi sappiamo che la lente, oltre a colloidi, contiene notevole quantità di sali. Tutto ciò faceva supporre che la lente, sospesa sull'acqua distillata, in uno spazio chiuso, saturo di vapor d'acqua, dovesse assumere acqua e aumentare di peso rigonfiandosi.

Gli esperimenti hanno invece dimostrato che così non è.

TAB. III. — *Imbibizione della lente (di cane) in vapor d'acqua.*

|                                                        |                             |         |       |       |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------|---------|-------|-------|
| Peso della lente normale . . . . .                     | gr.                         | 0,437   | 0,590 | 0,451 |
| Peso della lente dopo                                  | $\frac{1}{2}$ ore . . . . . | " 0,435 | —     | —     |
| "                                                      | 1 " . . . . .               | " 0,433 | 0,589 | 0,450 |
| "                                                      | $1\frac{1}{2}$ " . . . . .  | " 0,432 | —     | —     |
| "                                                      | 2 " . . . . .               | " 0,430 | 0,584 | 0,447 |
| "                                                      | $2\frac{1}{2}$ " . . . . .  | " 0,429 | —     | —     |
| "                                                      | 3 " . . . . .               | " 0,427 | 0,580 | 0,444 |
| "                                                      | 4 " . . . . .               | " 0,427 | 0,575 | 0,440 |
| "                                                      | 5 " . . . . .               | " 0,426 | —     | —     |
| "                                                      | 6 " . . . . .               | " 0,424 | —     | —     |
| "                                                      | 7 " . . . . .               | " 0,422 | —     | —     |
| "                                                      | 8 " . . . . .               | " 0,420 | —     | —     |
| "                                                      | 9 " . . . . .               | " 0,418 | —     | —     |
| "                                                      | 23 " . . . . .              | " 0,415 | —     | —     |
| "                                                      | 30 " . . . . .              | " 0,410 | —     | —     |
| "                                                      | 32 " . . . . .              | " 0,407 | —     | —     |
| "                                                      | 50 " . . . . .              | " 0,401 | —     | —     |
| Perdita di acqua della lente <sup>(1)</sup>            | . . . . .                   | " 0,010 | —     | —     |
| Perdita di acqua della lente <sup>(2)</sup>            | . . . . .                   | " 0,036 | 0,015 | 0,011 |
| Diminuzione percentuale del peso della lente . . . . . | "                           | 8,23    | 2,54  | 2,43  |

Singolare è, in verità, il modo di comportarsi della lente sospesa nello spazio saturo di vapor d'acqua: *invece di aumentare di peso e rigonfiarsi, essa diminuisce di peso, costantemente*; vuol dire, dunque, che la tensione di vapore della lente è sempre superiore a quella dello spazio in cui si trova sospesa, anche quando questa ultima è la massima possibile alla rispettiva temperatura.

Dapprima credemmo che questo singolare comportamento fosse proprio della lente, in quanto è un organo sopravvivate. Ma poi abbiamo visto che non altrimenti si comportava una lamina di gelatina in certe ricerche di Schröder. « Bringt man nun — dice l'autore <sup>(3)</sup> — die mit Wasser im Gleichgewichts-

<sup>(1)</sup> Dopo la 4<sup>a</sup> ora.

<sup>(2)</sup> Alla fine dell'esperimento.

<sup>(3)</sup> P. von Schröder, *Ueber Erstarrungs- und Quellungserscheinungen von Gelatine*. Zeitschr. f. physik. Chem., 45, pag. 74, 1903. (P. III).

zustande befindliche Gelatineplatte in einen mit Wasserdampf gesättigten Raum von derselben Temperatur, so steht zu erwarten, dass keine Aenderung der Gelatineplatte eintritt, sie muss sich auch mit gesättigtem Wasserdampfe im Gleichgewicht befinden. Dem ist aber nicht so. Es hat sich experimentell ergeben, dass die Gelatineplatte erhebliche Gewichtsänderungen zeigt, sie gibt Wasser ab, es tritt im Wasserdampf Entquellung ein ». « Ganz dieselbe Erscheinung zeigten auch Gelatineplatten, die nur kurze Zeit in Wasser gequollen waren, als das Quellungsmaximum noch nicht erreicht hatten ». Onde l'autore conclude che « das Quellungsmaximum im Wasser ist ganz erheblich von dem im Wasserdampf verschieden ».

Sulla lamina di gelatina, i due esperimenti d'imbibizione in acqua e in vapor d'acqua possono esser fatti simultaneamente e sulla stessa lamina, tenendola in parte immersa in acqua, in parte nello spazio saturo di vapore soprastante all'acqua; allora « die Grenze zwischen Wasserquellung und Dampfquellung ist eine äusserst scharfe ». « Offenbar — dice Schröder — ist der Dampfdruck der in Wasser gequollenen Gelatine ein anderer als der Dampfdruck des Wassers, und zwar zeigt die gequollene Gelatineplatte einen höheren Dampfdruck als das Wasser, da von ihr Wasser wegdestilliert ».

Poichè, dunque, la gelatina presenta un fenomeno analogo a quello da noi osservato, è da pensare che esso dipenda piuttosto dalla natura colloidale del cristallino che dalla sua organizzazione. Da questo punto di vista, veramente la lente cristallina può essere considerata come un blocco d'idrogel organico.

Altri esempî di questo singolar modo di comportarsi di corpi colloidali di fronte al vapor d'acqua non mancano nella letteratura. Lo stesso von Schröder cita alcune ricerche di Volbehr <sup>(1)</sup> sull'imbibizione delle fibre del legno.

Durig <sup>(2)</sup> poi, tenendo sospese delle rane in uno spazio chiuso saturo di vapor d'acqua, osservò che « fand bei keinem der Thiere, obwohl ihr Wasserbedürfniss durch verschieden starke Wasserentziehung gesteigert worden war, eine Zunahme des Gewichtes statt; ja, es zeigte sich sogar durch mehrere Tage eine stete Verminderung desselben und zwar in grösserem Maasse als bei Controlthieren, die gleichzeitig in Wasser gehalten wurden, was um so auffallender ist, als bei der trägen Circulation und den geringen Bewegungen der durstenden Thiere jedenfalls kein regerer Stoffwechsel Angenommen werden kann ».

Un'altra anomalia presenta la lente negli esperimenti di imbibizione in vapor d'acqua. Considerato il valore della disimbibizione dopo 4 ore, si vede che esso è direttamente proporzionale al peso iniziale della lente; vedemmo

<sup>(1)</sup> A. Durig, *Wassergehalt und Organfunction*. I. Pflüger's Arch., 85, pag. 401 (1901).

<sup>(2)</sup> Volbehr, *Untersuchungen über die Quellung der Holzfasern*. Kiel, 1896.

invece che, entro un certo tempo, l'aumento dell'acqua d'imbibizione nelle lenti che s'imbevono in acqua è inversamente proporzionale al loro peso. Sarebbe da supporre che, quanto maggiore è la superficie relativamente alla massa della lente (lenti piccole), tanto maggiore dovesse essere la quantità d'acqua perduta in un dato tempo, come trovammo essere tanto maggiore la quantità in peso d'acqua assunta: invece non è così.

Si direbbe che il processo di disimbibizione si svolge con un meccanismo diverso da quello di imbibizione.

**Matematica.** — *Sopra alcune formole fondamentali relative alle equazioni integrali.* Nota di TOMMASO BOGGIO, presentata dal Corrispondente LEVI-CIVITA.

Si consideri l'equazione integrale non omogenea, col parametro  $\lambda$ :

$$\varphi(x) = f(x) + \lambda \int K(x, y) \varphi(y) dy,$$

ove  $\varphi(x)$  è la funzione incognita,  $f(x)$  una funzione data,  $K(x, y)$  una funzione pure data (nucleo), atta all'integrazione, ecc. L'integrale poi si intende preso fra due limiti costanti qualunque  $a$  e  $b$  ( $a < b$ ).

Supponendo che il nucleo  $K(x, y)$  sia una funzione simmetrica di  $x$  e  $y$ , o, più generalmente, il prodotto di una funzione simmetrica per una funzione positiva  $p(y)$ , ho dimostrato, in modo assai semplice, in una Nota pubblicata circa un anno fa <sup>(1)</sup>, che la funzione  $\varphi(x)$ , riguardata come funzione del parametro  $\lambda$ , non può avere che *poli semplici* (e reali). Il teorema è stato di poi esteso dal Goursat al caso di equazioni integrali con nuclei più generali.

Da tale teorema, e dalla forma dell'equazione precedente, risulta dunque che la funzione  $\varphi(x)$  è esprimibile con una formola del tipo:

$$\varphi(x) = f(x) + \lambda \sum_n a_n \frac{\varphi_n(x)}{\lambda_n - \lambda},$$

ove  $a_n$  indica una costante,  $\lambda_n$  un generico polo, e il corrispondente residuo  $\varphi_n(x)$ , come ho mostrato nella mia Nota, soddisfa all'equazione integrale omogenea:

$$\varphi_n(x) = \lambda_n \int K(x, y) \varphi_n(y) dy, \quad (n = 1, 2, \dots)$$

che determina  $\varphi_n(x)$  a meno di un fattor costante arbitrario.

<sup>(1)</sup> Boggio, *Un théorème sur les équations intégrales* (Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, tome CXLVI, octobre 1907).

Orbene, con un procedimento pressochè identico a quello sviluppato nella mia Nota, si possono, con tutta facilità, determinare i coefficienti  $a_n$ , dopo di che la formola precedente riesce identica ad una elegante formola di E. Schmidt <sup>(1)</sup>, che qui viene così stabilita nel modo più naturale e semplice. Da essa si traggono poi subito alcune formole fondamentali, che Hilbert e Schmidt hanno stabilito in modo assai meno semplice.

1. Si abbia l'equazione integrale:

$$(1) \quad \varphi(x) = f(x) + \lambda \int K(x, y) \varphi(y) dy,$$

e supponiamo che  $K(x, y)$  sia una funzione *simmetrica* di  $x$  e  $y$ ; ponendo:

$$(2) \quad \psi(x) = \varphi(x) - f(x),$$

la (1) diventa:

$$(3) \quad \psi(x) = \lambda \int K(x, y) [f(y) + \psi(y)] dy.$$

Quest'equazione integrale, avendo il nucleo simmetrico, ha almeno un polo; chiamando  $\lambda_1$  quello di minimo valor assoluto, poniamo:

$$(4) \quad \psi(x) = a_1 \lambda \frac{\varphi_1(x)}{\lambda_1 - \lambda} + \psi_1(x),$$

ove  $a_1$  è una costante da determinarsi, e  $\psi_1(x)$  una funzione regolare per  $\lambda = \lambda_1$ .

Sostituendo nella (3) si ha:

$$(5) \quad \begin{aligned} & a_1 \lambda \varphi_1(x) + (\lambda_1 - \lambda) \psi_1(x) = \\ & = \lambda \int K(x, y) \{ a_1 \lambda \varphi_1(y) + (\lambda_1 - \lambda) [f(y) + \psi_1(y)] \} dy, \end{aligned}$$

onde, ponendo  $\lambda = \lambda_1$ :

$$(6) \quad \varphi_1(x) = \lambda_1 \int K(x, y) \varphi_1(y) dy.$$

Sostituendo nel secondo membro della (5) all'integrale relativo a  $\varphi_1$  il suo valore (6), si ha:

$$\begin{aligned} a_1 \frac{\lambda}{\lambda_1} (\lambda_1 - \lambda) \varphi_1(x) + (\lambda_1 - \lambda) \psi_1(x) &= \\ &= \lambda (\lambda_1 - \lambda) \int K(x, y) [f(y) + \psi_1(y)] dy, \end{aligned}$$

e dividendo per  $\lambda_1 - \lambda$ :

$$(7) \quad a_1 \frac{\lambda}{\lambda_1} \varphi_1(x) + \psi_1(x) = \lambda \int K(x, y) [f(y) + \psi_1(y)] dy;$$

<sup>(1)</sup> Schmidt, *Zur Theorie der linearen und nichtlinearen Integralgleichungen*; I Teil (Mathematische Annalen, 63 Band, 1907).

per  $\lambda = \lambda_1$  risulta:

$$(8) \quad a_1 \varphi_1(x) + \psi_1(x) = \lambda_1 \int \mathbb{K}(x, y) [f(y) + \psi_1(y)] dy.$$

Poichè la (6) determina  $\varphi_1(x)$  a meno di un fattor costante arbitrario, si può disporre di esso in guisa che:

$$\int [\varphi_1(x)]^2 dx = 1;$$

moltiplicando poi la (6) per  $\psi_1(x) dx$ , la (8) per  $\varphi_1(x) dx$ , integrando e sottraendo, si ottiene:

$$a_1 = \lambda_1 \iint \mathbb{K}(x, y) f(x) \varphi_1(y) dx dy,$$

che, per la (6), si riduce ad:

$$(9) \quad a_1 = \int f(x) \varphi_1(x) dx;$$

così la costante  $a_1$  è determinata.

2. Dalle (7), (6) segue che la funzione  $\psi_1(x)$  soddisfa all'equazione integrale:

$$\psi_1(x) = \lambda \int \mathbb{K}(x, y) [f(y) - a_1 \varphi_1(y) + \psi_1(y)] dy,$$

che è del tutto analoga alla (3), quindi avrà almeno un polo; chiamando  $\lambda_2$  quello di minimo valor assoluto (il quale, per altro, non potrà essere inferiore a  $|\lambda_1|$ ), si può porre, similmente alla (4):

$$\psi_1(x) = a_2 \lambda \frac{\varphi_2(x)}{\lambda_2 - \lambda} + \psi_2(x),$$

ove  $a_2$  è una costante da determinarsi, e  $\psi_2(x)$  una funzione regolare per  $\lambda = \lambda_2$ ,

Con una formola analoga alla (9) avremo quindi:

$$a_2 = \int [f(x) - a_1 \varphi_1(x)] \varphi_2(x) dx,$$

che si riduce alla:

$$(10) \quad a_2 = \int f(x) \varphi_2(x) dx,$$

perchè sussiste la relazione di ortogonalità, che si verifica subito:

$$\int \varphi_1(x) \varphi_2(x) dx = 0.$$

L'espressione (10) è evidentemente della forma (9).



La funzione  $\psi_2(x)$  soddisfa poi all'equazione integrale:

$$\psi_2(x) = \lambda \int \mathbf{K}(x, y) [f(y) - a_1 \varphi_1(y) - a_2 \varphi_2(y) + \psi_2(y)] dy.$$

La (4) porge quindi:

$$\psi(x) = a_1 \lambda \frac{\varphi_1(x)}{\lambda_1 - \lambda} + a_2 \lambda \frac{\varphi_2(x)}{\lambda_2 - \lambda} + \psi_2(x).$$

Così proseguendo, e supponendo dapprima che esistano solo  $m$  poli  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$ , si arriva all'espressione:

$$(11) \quad \psi(x) = a_1 \lambda \frac{\varphi_1(x)}{\lambda_1 - \lambda} + a_2 \lambda \frac{\varphi_2(x)}{\lambda_2 - \lambda} + \dots + a_m \lambda \frac{\varphi_m(x)}{\lambda_m - \lambda} + \psi_m(x),$$

in cui:

$$a_n = \int f(x) \varphi_n(x) dx$$

$$\varphi_n(x) = \lambda_n \int \mathbf{K}(x, y) \varphi_n(y) dy \quad (n = 1, 2, \dots, m)$$

$$\int [\varphi_n(x)]^2 dx = 1,$$

e  $\psi_m(x)$  deve soddisfare all'equazione integrale:

$$(12) \quad \psi_m(x) = \lambda \int \mathbf{K}(x, y) [f(y) - a_1 \varphi_1(y) - \dots - a_m \varphi_m(y) + \psi_m(y)] dy.$$

Ora, poichè non esistono ulteriori poli per  $\psi(x)$ , quest'equazione integrale non deve avere alcun polo; per conseguenza è necessario e sufficiente che sia identicamente  $\psi_m(x) = 0$ , e allora la (11) si riduce a:

$$(13) \quad \psi(x) = \lambda \sum_1^m \frac{\varphi_n(x)}{\lambda_n - \lambda} \int f(x) \varphi_n(x) dx.$$

Dalla (12) segue ancora:

$$(14) \quad \int \mathbf{K}(x, y) f(y) dy = \sum_1^m \frac{1}{\lambda_n} \varphi_n(x) \int f(x) \varphi_n(x) dx,$$

ovvero:

$$\int \mathbf{K}(x, y) f(y) dy = \sum_1^m \varphi_n(x) \iint \mathbf{K}(x, y) f(x) \varphi_n(y) dx dy;$$

ponendo:

$$(15) \quad g(x) = \int \mathbf{K}(x, y) f(y) dy,$$

avremo:

$$(16) \quad g(x) = \sum_1^m \varphi_n(x) \int g(y) \varphi_n(y) dy.$$

3. Supponiamo ora che esistano infiniti poli, e, disposti in ordine di grandezza crescente rispetto al loro valor assoluto, siano  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ . Allora, ricordando anche la (2), le (13), (14), (16) diventano:

$$(13') \quad \varphi(x) = f(x) + \lambda \sum_1^\infty \frac{\varphi_n(x)}{\lambda_n - \lambda} \int f(x) \varphi_n(x) dx$$

$$(14') \quad \int K(x, y) f(y) dy = \sum_1^\infty \frac{1}{\lambda_n} \varphi_n(x) \int f(x) \varphi_n(x) dx$$

$$(16') \quad g(x) = \sum_1^\infty \varphi_n(x) \int g(x) \varphi_n(x) dx,$$

ove  $g(x)$  è ancora espresso dalla (15).

Le varie serie che figurano nei secondi membri sono assolutamente ed uniformemente convergenti, e ciò risulta subito, come osserva lo Schmidt, dal teorema di convergenza dato al § 2 della sua Memoria. È poi assai facile verificare che la (13') soddisfa effettivamente alla (1).

La (13') è dovuta a Schmidt, le (14'), (16') ad Hilbert (1). Queste formole di Hilbert sono pure state ottenute da Schmidt nella sua Memoria, con metodo del tutto diverso, e meno semplice, di quello qui esposto; da esse egli ha poi dedotto la (13').

Dalla (14') risulta:

$$\iint K(x, y) h(x) f(y) dx dy = \sum_1^\infty \frac{1}{\lambda_n} \int h(x) \varphi_n(x) dx \int f(y) \varphi_n(y) dy;$$

è questa una formola fondamentale di Hilbert, che egli ha dedotto, mediante passaggio al limite, dalla formola di trasformazione di una forma quadratica in forma canonica.

**Matematica.** — *Del legame fra l'equazione di Fredholm e le equazioni differenziali lineari ordinarie.* Nota del dott. MAURO PICONE, presentata dal Socio LUIGI BIANCHI.

Il risultato principale ottenuto nella mia Nota: *I teoremi d'esistenza per gli integrali di un'equazione differenziale lineare ordinaria soddisfacenti ad una nuova classe di condizioni*, pubblicata in questi Rendiconti (15 marzo 1908), consiste nel dimostrare che l'integrale  $y(x, \lambda)$  dell'equazione differenziale lineare ordinaria

$$(1) \quad y^{(n)} = \lambda [p_1(x)y^{(n-1)} + \dots + p_n(x)y] + f(x)$$

soddisfacente alle  $n$  condizioni lineari

$$(2) \quad \sum_{k=1}^{k=n} \int_a^b a_{ik}(\tau) y^{(k-1)}(\tau) d\tau = l_i \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

(1) Hilbert, *Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen*; I Mitteilung (Nachrichten von der Königl. Gesell. der Wissenschaften zu Göttingen, 1904).

od anche alle altre:

$$(3) \quad \sum_{k=1}^{k=n} \sum_{l=1}^{l=m_{ik}} a_{ikl} y^{(k-1)}(\tau_{ikl}) = l_i \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

nelle seguenti ipotesi:

a) nel tratto finito  $(a, b)$  le  $p_i(x)$  e  $f(x)$  sono funzioni finite e continue,

b) per le condizioni (2), le  $a_{ik}(\tau)$  sono funzioni di  $\tau$  integrabili nel tratto  $(a, b)$  assegnate insieme alle quantità  $l_i$ , e per le condizioni (3) i punti  $\tau_{ikl}$  son di  $(a, b)$  in numero finito  $\leq \sum_{i,k} m_{ik}$ , assegnati insieme alle quantità  $a_{ikl}$  e  $l_i$ ,

c) esiste uno ed un sol polinomio in  $x$  di grado  $n - 1$  soddisfacente alle condizioni (2) o alle condizioni (3),

è soluzione di una certa e facilmente costruibile equazione integrale di Fredholm

$$(4) \quad y(x) + \lambda \int_a^b f(x, \xi) y(\xi) d\xi = \varphi(x),$$

dove  $f(x, \xi)$  e  $\varphi(x)$  sono funzioni finite e integrabili dei loro argomenti.

E viceversa, nelle dette ipotesi, ogni soluzione dell'equazione (4) è integrale dell'equazione (1) soddisfacente alle condizioni (2) o alle condizioni (3).

Questo teorema ci permette di rappresentare *immediatamente*, in grazia della formola risolutiva data dal Fredholm dell'equazione (4), l'integrale  $y(x, \lambda)$  come quoziente di due trascendenti intiere in  $\lambda$ , nel quale quoziente è numeratore una trascendente intiera in  $\lambda$  avente come coefficienti delle varie potenze determinate funzioni della  $x$ , ed è denominatore il determinante  $D_{\lambda f}$  dell'equazione (4).

La possibilità di una tale rappresentazione dell'integrale  $y(x, \lambda)$ , anche quando non si verifichi l'ipotesi c), è del resto cosa ovvia dopo il teorema di Picard (1), secondo il quale un integrale della (1) determinato coll'assegnare nel punto  $a$  i valori di

$$y, y', \dots, y^{(n-1)}$$

è, rispetto a  $\lambda$ , una trascendente intiera in tutto il piano complesso.

Scopo della presente Nota è di dimostrare che l'ipotesi c) oltrechè, come si è visto, sufficiente, è necessaria per la validità del nostro teorema; di dimostrare cioè che:

*Ove non esista uno ed un sol polinomio in  $x$  di grado  $n - 1$  soddisfacente alle condizioni (2) o alle condizioni (3), la trascendente  $y(x, \lambda)$  non si può pensare soluzione di nessuna equazione integrale come la (4).*

(1) Picard, *Traité d'A.*, t. III, pp. 92-93.

Reputo tale risultato pubblicabile come necessario complemento alla mia citata Nota e per la ragione ch'esso non viene messo abbastanza in luce nella classica trattazione dell'Hilbert (1) sulle equazioni differenziali lineari ordinarie del second'ordine e che nella trattazione del Mason (2) sullo stesso argomento sembra addirittura affermato, contrariamente a quanto qui dimostriamo, che la trascendente  $y(x, \lambda)$  integrale dell'equazione

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \lambda A(x) y = f(x),$$

soddisfacente alle condizioni

$$\left[ \frac{dy}{dx} \right]_{x=a} = c_1, \quad \left[ \frac{dy}{dx} \right]_{x=b} = c_2$$

o alle altre

$$y(a) - y(b) = c_1, \quad \left[ \frac{dy}{dx} \right]_{x=a} - \left[ \frac{dy}{dx} \right]_{x=b} = c_2,$$

condizioni che non verificano l'ipotesi  $c)$ , è soluzione di un'equazione integrale come la (4).

In ultimo, al § 3, è osservato che i risultati della citata mia Nota permettono, per valori di  $\lambda$  di modulo convenientemente limitato, un calcolo per *approssimazioni successive* dell'integrale della (1) soddisfacente alle condizioni (2) o alle (3), supponendo che le ipotesi  $a)$ ,  $b)$  e  $c)$  siano verificate.

### § 1.

Ricordiamo che nel citato teorema di Picard è dimostrato che, supposto che l'integrale  $\eta(x, \lambda)$  della (1) determinato dalle condizioni iniziali

$$\eta(a, \lambda) = l_1, \quad \left[ \frac{\partial \eta}{\partial x} \right]_{x=a} = l_2, \dots, \quad \left[ \frac{\partial^{n-1} \eta}{\partial x^{n-1}} \right]_{x=a} = l_n,$$

sia rappresentato dalla serie

$$\eta_0(x) + \eta_1(x) \lambda + \dots + \eta_n(x) \lambda^n + \dots,$$

questa, per qualunque valore di  $\lambda$ , è, rispetto ad  $x$ , uniformemente e assolutamente convergente in  $(a, b)$ . Il Dini (3) completò questo teorema osservando di più che anche le serie

$$\sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{d^i \eta_\nu}{dx^i} \lambda^\nu \quad (i = 0, 1, \dots, n),$$

(1) Hilbert, Göttinger Nachrichten, zweite Mitteilung, 1904, Heft 3.

(2) Masen, *Zur Theorie der Randwertaufgaben*, Math. Ann., 58 Bd. (1904), S. 528.

(3) Dini, Annali di Mat., t. XII, S. III, pag. 179 e seg.

per qualunque valore di  $\lambda$ , sono, rispetto a  $x$ , uniformemente e assolutamente convergenti in  $(a, b)$ , per modo che si potrà porre:

$$\frac{\partial^i \eta}{\partial x^i} = \sum_{v=0}^{v=\infty} \frac{d^i \eta_v}{dx^i} \lambda^v \quad (i = 0, 1, \dots, n).$$

Ciò ricordato, diciamo  $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$  un sistema di  $n$  integrali indipendenti dell'equazione omogenea

$$(5) \quad y^{(n)} = \lambda [p_1(x)y^{(n-1)} + \dots + p_n(x)y],$$

e  $\eta$  un integrale particolare dell'equazione (1); l'integrale generale della (1) sarà rappresentato dalla combinazione

$$\eta(x, \lambda) + c_1 \eta_1(x, \lambda) + \dots + c_n \eta_n(x, \lambda),$$

dove  $c_1, c_2, \dots, c_n$  sono le  $n$  costanti arbitrarie.

Le condizioni (2) o le condizioni (3) si traducono in  $n$  equazioni lineari nelle  $c_1, c_2, \dots, c_n$ , i cui termini noti e il cui determinante risulteranno delle trascendenti intere in  $\lambda$ . Diciamo  $\mathcal{A}(\lambda)$  questo determinante. Per ogni valore di  $\lambda$  per cui sia  $\mathcal{A}(\lambda) \neq 0$ , la trascendente  $y(x, \lambda)$ , integrale della (1) soddisfacente alle (2) o alle (3), verrà pertanto certamente rappresentata da

$$y(x, \lambda) = \eta(x, \lambda) + \frac{1}{\mathcal{A}(\lambda)} [c_1(\lambda) \eta_1(x, \lambda) + \dots + c_n(\lambda) \eta_n(x, \lambda)],$$

dove  $c_1(\lambda), c_2(\lambda), \dots, c_n(\lambda)$  rappresentano altrettante trascendenti intere. Poniamo

$$\bar{y}(x, \lambda) = \frac{1}{\mathcal{A}(\lambda)} [c_1(\lambda) \eta_1(x, \lambda) + \dots + c_n(\lambda) \eta_n(x, \lambda)]$$

e supponiamo che le serie di potenze

$$\sum_{v=0}^{v=\infty} l_{iv} \lambda^v \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

rappresentino i risultati delle operazioni indicate dai primi membri di (2) o di (3) fatte su  $\eta(x, \lambda)$ .

La trascendente  $\bar{y}(x, \lambda)$  sarà l'integrale della (5) soddisfacente alle condizioni (2) o (3) dove al posto delle  $l_i$  vi sono le quantità

$$l_i = \sum l_{iv} \lambda^v.$$

## § 2.

*Supponiamo che non sia verificata l'ipotesi c), supponiamo cioè che non esista un polinomio in  $x$  di grado  $n-1$  soddisfacente alle (2) o*

alle (3) con le  $l_i$  affatto arbitrarie; allora la trascendente  $y(x, \lambda)$  avrà di necessità un polo nell'origine.

Difatti, supponiamo che, nella detta ipotesi, la  $y(x, \lambda)$  non abbia un polo nel punto zero; allora la  $\bar{y}(x, \lambda)$  avrà un punto ordinario nel punto zero e perciò, in un conveniente intorno di questo punto, essa ammetterà uno sviluppo procedente secondo le potenze interiere, positive e crescenti di  $\lambda$ .

Si abbia:

$$(6) \quad \bar{y}(x, \lambda) = y_0(x) + y_1(x)\lambda + \dots + y_n(x)\lambda^n + \dots$$

Poichè è

$$\bar{y}(x, \lambda) = \frac{1}{A(\lambda)} \sum_{k=1}^{k=n} c_k(\lambda) \eta_k(x, \lambda) = \frac{1}{A(\lambda)} \sum_{k=1}^{k=n} c_k(\lambda) \sum_{v=0}^{v=\infty} \eta_{kv}(x) \lambda^v,$$

e pel teorema di Dini

$$\begin{aligned} \frac{\partial^i \bar{y}(x, \lambda)}{\partial x^i} &= \frac{1}{A(\lambda)} \sum_{k=1}^{k=n} c_k(\lambda) \frac{\partial^i \eta_k(x, \lambda)}{\partial x^i} = \\ &= \frac{1}{A(\lambda)} \sum_{k=1}^{k=n} c_k(\lambda) \sum_{v=0}^{v=\infty} \frac{d^i \eta_{kv}}{dx^i} \lambda^v \end{aligned} \quad (i=0, 1, \dots, n),$$

posto che sia, nel nominato intorno dell'origine:

$$\frac{\partial^i \bar{y}(x, \lambda)}{\partial x^i} = \sum_{v=0}^{v=\infty} y_{iv}(x) \lambda^v \quad (i=0, 1, \dots, n),$$

si avrà

$$y_{iv}(x) = \frac{d^i y_v(x)}{dx^i}$$

e quindi

$$(7) \quad \frac{\partial^i \bar{y}(x, \lambda)}{\partial x^i} = \sum_{v=0}^{v=\infty} \frac{d^i y_v}{dx^i} \lambda^v \quad (i=0, 1, \dots, n).$$

Introduciamo la (6) e le (7) nella (5); se ne ricaverà:

$$(8) \quad \begin{aligned} y_0^{(n)}(x) &= 0 \\ y_{v+1}^{(n)}(x) &= p_1(x) y_v^{(n-1)}(x) + \dots + p_n(x) y_v(x) \quad (v=0, 1, \dots). \end{aligned}$$

Introduciamo la (6) e le (7) nelle (2) o nelle (3), dove al posto delle  $l_i$  vi sono le quantità  $l_i - \sum l_{iv} \lambda^v$ ; se ne ricaverà che la funzione  $y_0(x)$  soddisfa alle (2) o alle (3), dove al posto delle  $l_i$  vi sono le quantità  $l_i - l_{i0}$ , e che le funzioni  $y_v(x)$  ( $v > 0$ ) soddisfano alle (2) o alle (3), dove al posto delle  $l_i$  vi sono le particolari quantità —  $l_{iv}$ .

Ora la  $y_0(x)$ , come dice la (8), è un polinomio in  $x$  di grado  $n - 1$ . Per cui l'ipotesi che  $y(x, \lambda)$  non abbia un polo nell'origine, porta all'esistenza di un polinomio in  $x$  di grado  $n - 1$  soddisfacente alle (2) o alle (3), dove al posto delle  $l_i$  vi sono le quantità  $l_i - l_{i0}$ , il che, per l'arbitrarietà delle  $l_i - l_{i0}$ , dovuta all'arbitrarietà delle  $l_i$ , è assurdo.

La trascendente  $y(x, \lambda)$ , ove l'ipotesi  $c)$  sia in difetto, non potrà dunque essere soluzione di un'equazione integrale come la (4), poichè una soluzione della (4) non ha mai un polo nel punto zero. Si osservi invero che il determinante  $D_{\lambda, f}$  della (4) ha lo sviluppo:

$$1 + \lambda \int_a^b f(x_1, x_1) dx_1 + \frac{\lambda^2}{2!} \int_a^b \int_a^b \begin{vmatrix} f(x_1, x_1) & f(x_1, x_2) \\ f(x_2, x_1) & f(x_2, x_2) \end{vmatrix} dx_1 dx_2 + \dots$$

Col nostro ragionamento si può dunque affermare che nel difetto dell'ipotesi  $c)$  la trascendente  $\mathcal{A}(\lambda)$  si annulla nell'origine, e che se  $\mu$  è l'ordine di questo zero di  $\mathcal{A}(\lambda)$ ,  $\mu \geq 1$ , fra le  $c_k(\lambda)$  ve ne ha almeno una che nell'origine ha uno zero d'ordine  $< \mu$ .

### § 3.

Supponiamo, in quest'ultimo paragrafo, verificate le ipotesi  $a)$ ,  $b)$  e  $c)$ . Diciamo  $g(x)$  il polinomio in  $x$  di grado  $n - 1$  soddisfacente alle condizioni (2) o alle (3), e diciamo  $G(x, \xi)$  la funzione di Green relativa alle condizioni:

$$(9) \quad \sum_{k=1}^{k=n} \int_a^b a_{ik}(x) y^{(k-1)}(x) dx = 0$$

o alle altre:

$$(10) \quad \sum_{k=1}^{k=n} \sum_{l=1}^{l=m_{ik}} a_{ikl} y^{(k-1)}(x_{ikl}) = 0 \quad (1).$$

Se  $\varphi(x)$  indica una funzione finita e continua in  $(a, b)$ , posto:

$$y(x) = \int_a^b G(x, \xi) \varphi(\xi) d\xi + g(x)$$

si avrà

$$y^{(n)}(x) = \varphi(x)$$

e la  $y(x)$  soddisferà alle condizioni (2) o alle (3); mentre, posto

$$y(x) = \int_a^b G(x, \xi) \varphi(\xi) d\xi,$$

(1) V. la mia citata Nota.

la  $y(x)$  soddisferà alla stessa equazione differenziale e alle condizioni (9) o alle (10).

La trascendente  $y(x, \lambda)$ , integrale della (1) soddisfacente alle (2) o alle (3), essendo soluzione di un'equazione integrale come la (4), non ha un polo nel punto zero. Perciò, per valori di  $\lambda$  di modulo convenientemente limitato, la  $y(x, \lambda)$  ammetterà uno sviluppo procedente secondo le potenze positive, intere e crescenti di  $\lambda$ . Si abbia

$$y(x, \lambda) = y_0(x) + y_1(x)\lambda + \dots + y_\nu(x)\lambda^\nu + \dots$$

Si avrà

$$\frac{\partial^i y(x, \lambda)}{\partial \lambda^i} = \sum_{\nu=0}^{+\infty} \frac{d^i y_\nu}{dx^i} \lambda^\nu.$$

Introducendo questi sviluppi nella (1) e nelle condizioni (2) o (3), si trova che fra le  $y_\nu(x)$  sussistono le relazioni

$$\begin{aligned} y_0^{(n)}(x) &= f(x) \\ y_{\nu+1}^{(n)}(x) &= p_1(x)y_\nu^{(n-1)}(x) + \dots + p_n(x)y_\nu(x) \quad (\nu = 0, 1, \dots) \end{aligned}$$

e che la  $y_0$  soddisfa alle condizioni (2) o (3), mentre le  $y_\nu$  ( $\nu > 0$ ) alle (9) o (10). Queste relazioni permettono un calcolo ricorrente per le  $y_\nu$ . Si avrà infatti:

$$\begin{aligned} y_0(x) &= g(x) + \int_a^b G(x, \xi) f(\xi) d\xi \\ y_{\nu+1}(x) &= \int_a^b G(x, \xi) [p_1(\xi)y_\nu^{(n-1)}(\xi) + \dots + p_n(\xi)y_\nu(\xi)] d\xi. \end{aligned}$$

Possiamo dunque affermare che:

*Per valori di  $\lambda$  convenientemente limitati di modulo, la trascendente  $y(x, \lambda)$  può essere calcolata con un metodo di approssimazioni successive.*

Precisamente, se  $\rho$  è il modulo dello zero di  $D_{\lambda, f}$  di minimo modulo, il metodo delle approssimazioni successive per il calcolo di  $y(x, \lambda)$  può essere certamente adottato per i valori di  $\lambda$  per cui è  $|\lambda| < \rho$ .

Tale metodo, per  $n=2$ , coincide perfettamente con quello classico adottato da Picard (1) per ottenere un integrale dell'equazione

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \lambda A(x)y = 0,$$

soddisfacente alle condizioni ai limiti

$$y(a) = \alpha, \quad y(b) = \beta.$$

(1) Picard, *Traité d'A.*, t. III, chap. VI. Vedi anche il cap. IV della mia tesi di laurea: *Su un problema al contorno nelle equazioni differenziali lineari ordinarie del second'ordine*; Annali della R. Scuola Normale Superiore di Pisa, vol. X.



**Matematica.** — *Sulla continuità di un integrale rispetto ad un parametro.* Nota della dott.<sup>sa</sup> P. QUINTILI, presentata dal Socio V. CERRUTI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

**Matematica.** — *Sulla regolarità del sistema aggiunto ad un sistema lineare di curve appartenente ad una superficie algebrica.* Nota di F. SEVERI, presentata dal Socio C. SEGRE.

La regolarità del sistema aggiunto alle sezioni piane di una superficie algebrica, è stata dimostrata dal sig. Picard « par une voie détournée », mediante gli integrali semplici appartenenti alla superficie <sup>(1)</sup>.

Credo di rispondere a un desiderio dei cultori di geometria algebrica, esponendo in questa Nota una dimostrazione geometrica diretta del teorema di Picard. La mia dimostrazione conduce anzi ad un risultato più generale: la regolarità del sistema  $|C'|$  aggiunto ad una curva irriducibile qualunque  $C$ , che sia atta a definire un sistema continuo di grado  $> 0$ .

Mi sembra degno di nota anche il risultato del n. 1, di cui mi giovo per stabilire la regolarità di  $|C'|$ : sopra la curva generica di un qualunque sistema lineare irriducibile  $|D|$  che contenga parzialmente  $C$ , il sistema completo  $|D - C|$  stacca una serie completa.

Questo è forse il primo di una catena di teoremi che condurranno a meglio precisare il teorema di Riemann-Roch sopra una superficie. Intanto al n. 4 ne deduco un nuovo significato per la sovrabbondanza di un sistema lineare.

1. Sulla superficie  $F$  consideriamo un sistema lineare irriducibile  $|D|$ , effettivamente privo di punti base, ed una curva irriducibile  $C$ , la quale sia atta a definire un sistema continuo (in particolare lineare) almeno  $\infty^1$ , di grado  $> 0$ , virtualmente privo di punti base.

Dimostreremo che se esiste il sistema lineare

$$|E| = |D - C|,$$

esso sega su una generica  $D$  una serie completa.

<sup>(1)</sup> Picard, *Sur quelques questions se rattachant à la connexion linéaire dans la théorie des fonctions algébriques de deux variables indépendantes* (Journal de Crelle, Bd. 129, 1905). Ved. pure il trattato di Picard e Simart (Paris, Gauthier-Villars, 1906) a pag. 437 del t. II.

Indichiamo infatti con  $\Sigma$  il sistema continuo completo cui appartiene  $|D|$  e ricordiamo il teorema (di Enriques) secondo cui è completa la serie caratteristica di  $\Sigma$  <sup>(1)</sup>.

Sia  $D_0$  una generica  $D$ , e  $G$  il gruppo comune a  $C, D_0$ . Denotiamo con  $\Sigma_0$  il sistema algebrico formato dalle curve di  $\Sigma$  passanti per  $G$ ; in forza del teorema ricordato, la serie lineare completa residua di  $G$  rispetto alla serie caratteristica di  $D_0$  — la qual serie residua contiene totalmente quella segata su  $D_0$  da  $|E|$  — è staccata su  $D_0$ , fuori di  $G$ , dalle curve di  $\Sigma_0$  infinitamente vicine a  $D_0$ .

Ciò posto, vediamo com'è costituito il sistema  $\Sigma_0$ . Anzitutto ad esso appartiene il sistema  $\Sigma_1$ , di tutte le curve di  $\Sigma$  che contengono come parte  $C$ . Dico che, toltone  $\Sigma_1$ , in  $\Sigma_0$  restano un numero finito di sistemi lineari.

Dovremo perciò provare che le curve di  $\Sigma_0$  che non contengono come parte  $C$ , appartengono ad un numero finito di sistemi lineari. Tali curve segnano su  $C$  il gruppo  $G$ , e appartengono quindi alla varietà algebrica  $H$  costituita dalle curve di  $\Sigma$  che staccano su  $C$  gruppi equivalenti a  $G$ .

Ora, la varietà  $H$  è formata da un numero finito di varietà irriducibili, ciascuna delle quali, essendo costituita da curve che staccano gruppi equivalenti sopra una curva,  $C$ , atta a definire un sistema continuo di grado  $> 0$ , è contenuta totalmente in un sistema lineare (anzi nel caso attuale forma addirittura un sistema lineare) <sup>(2)</sup>.

Si conclude pertanto che il sistema  $\Sigma_0$  costituisce una varietà riducibile, composta dal sistema  $\Sigma_1$  e da un certo numero di sistemi lineari

$$|D_0|, |D_1|, \dots, |D_s|,$$

tra i quali havvi il sistema  $|D_0|$  delle curve  $D$  che passano per  $G$  <sup>(3)</sup>.

Ne deriva che le curve di  $\Sigma_0$  infinitamente vicine a  $D_0$ , appartengono tutte quante al sistema lineare  $|D_0|$ , perchè tali curve non possono appartenere nè ai sistemi  $|D_1|, \dots, |D_s|$  distinti da  $|D_0|$ , nè al sistema  $\Sigma_1$  le cui curve contengono tutte una parte non infinitamente vicina a  $D_0$ .

Il sistema lineare  $|D_0|$ , col gruppo base assegnato  $G$ , ha dunque la serie caratteristica completa.

Ora, se  $r-1$  è la dimensione di  $|D_0|$ , la dimensione di  $|E|$  risulta uguale ad  $r$ , perchè basta imporre alle  $D_0$  di passare per un punto generico

<sup>(1)</sup> Enriques, *Sulla proprietà caratteristica delle superficie algebriche irregolari* (Rend. della R. Acc. di Bologna, dicembre 1904); ved. pure Severi, *Intorno alla costruzione dei sistemi completi non lineari che appartengono ad una superficie irregolare* (Rend. del Circolo mat. di Palermo, t. XX, aprile 1905).

<sup>(2)</sup> Severi, *Osservazioni varie di geometria sopra una superficie algebrica e sopra una varietà* (Atti del R. Istituto veneto, t. LXV, aprile 1906), n. 2.

<sup>(3)</sup> La varietà spezzata  $\Sigma_0$  è però *connessa*, in quanto ciascun sistema  $|D_i|$  ha comune con  $\Sigma_1$  un sistema lineare di dimensione inferiore di un'unità rispetto a quella di  $|D_i|$ .

di  $C$ , per ottenere tutte le  $D$  che contengono come parte  $C$ . La dimensione della serie  $g$  segata da  $|E|$  su  $D_0$ , uguaglia quindi la dimensione della serie caratteristica di  $|D_0|$ : ne deriva che le due serie coincidono, cioè che la prima è completa.

Se i sistemi  $|D|, |C|$  posseggono punti base assegnati, si ricade subito nel caso precedente mediante una trasformazione che muti quei punti base in curve eccezionali, a condizione però che i punti base di  $|D|$  si assegnino con la loro molteplicità effettiva.

Possiamo pertanto enunciare il teorema seguente:

*Avendosi sopra una superficie algebrica due sistemi lineari completi irriducibili  $|C|, |D|$  — di cui il primo può anche essere  $\infty^0$ , purchè  $C$  sia in tal caso atta a definire un sistema continuo di grado  $> 0$  — se esiste il sistema  $|D - C|$ , esso sega sopra una generica  $D$  una serie lineare completa.*

Quanto ai punti base, si tenga presente che  $|D|$  deve essere privo di punti base ipermultipli.

*Osservazione.* — Nel corso del ragionamento abbiamo imparato a costruire sopra una superficie irregolare un sistema lineare irriducibile colla serie caratteristica completa: è il sistema  $|D_0|$ .

2. Si mantengano le notazioni e le ipotesi introdotte al principio del numero precedente, e si supponga di più che il sistema  $|E|$  sia regolare; in tal guisa che la sua dimensione risulterà espressa da

$$(1) \quad r = n - \pi + p_a + 1,$$

ove  $n, \pi$  denotano il grado e il genere virtuali di  $|E|$ , e  $p_a$  il genere aritmetico di  $F$ .

La dimensione del sistema  $|C'|$  aggiunto alla curva  $C$ , virtualmente priva di punti base, è data da

$$\varrho = \varpi - 1 + p_a + \varepsilon \quad (\varepsilon \geq 0),$$

ove  $\varpi$  è il genere virtuale di  $C$ . Poichè il sistema  $|E + C'|$  è aggiunto a  $|D|$ , le curve  $C'$  segneranno su  $D_0$  gruppi residui della serie  $g$  rispetto alla serie canonica: l'indice di specialità di  $g$  risulta pertanto espresso da

$$i = \varrho + 1 + \eta \quad (\eta \geq 0).$$

Quanto all'ordine della serie  $g$ , esso è evidentemente eguale ad  $n + j$ , ove  $j$  denota il numero dei punti di un gruppo  $(E, C)$  onde la dimensione di  $g$ , cioè del sistema  $|E|$ , viene uguale a

$$r = n + j - \alpha + i = n + j - \alpha + \varpi + p_a + \varepsilon + \eta,$$

$\alpha$  indicando il genere di  $D_0$ .

Se si osserva che

$$\alpha = \pi + \varpi + j - 1,$$

dalla relazione precedente si ricava

$$r = n - \pi + p_a + 1 + \varepsilon + \eta,$$

la quale, confrontata colla (1), porge

$$\varepsilon = \eta = 0.$$

Si conclude che:

*Quando il sistema  $|D-C|$  — di cui all'enunciato precedente — è regolare, il sistema  $|C'|$ , aggiunto a  $C$ , è pure regolare e segna sopra una generica  $D$  una serie completa.*

3. Prendiamo come modello della nostra superficie una,  $F$ , priva di singolarità in un iperspazio. Le curve di un multiplo abbastanza alto  $|D|$  delle sezioni iperpiane di  $F$ , che passano colla molteplicità  $s - 1$  pei punti  $s$ -pli (accidentali) di  $C$ , segano altrove, su questa curva, una serie completa non speciale. Si può di più supporre, crescendo eventualmente l'ordine del multiplo considerato, che i detti passaggi presentino condizioni indipendenti alle  $D$ . Indicando con  $m$  l'ordine di  $C$ , con  $\varpi_0$  il suo genere effettivo, e con  $l$  l'ordine delle forme che segnano su  $F$  il sistema<sup>7</sup>(completo)  $|D|$ , sarà

$$\begin{aligned} & \sum \frac{s(s-1)}{2} + [ml - \sum s(s-1) - \varpi_0 + 1] = \\ & = ml - \varpi_0 - \sum \frac{s(s-1)}{2} - 1 = ml - \varpi + 1 \end{aligned}$$

il numero delle condizioni che  $C$  presenta alle  $D$  che debbono contenerla; onde, essendo regolare il sistema  $|D|$ , il sistema  $|E| = |D - C|$  risulterà regolare. Applicando allora il teorema del numero precedente, si perviene alla conclusione che  $|C'|$  è regolare.

Tale conclusione è applicabile in particolare quando  $C$  sia effettivamente priva di punti multipli, e quindi anche quando  $C$  sia dotata di punti multipli, i quali si assegnino colla loro molteplicità effettiva.

Infatti in tal caso una trasformazione birazionale di  $F$  avente per punti fondamentali i punti multipli assegnati, muta  $C$  in un'altra curva  $C_1$  priva effettivamente di punti multipli, e in questa trasformazione il sistema  $|C'|$  aggiunto al sistema  $|C|$  col gruppo base definito, vien mutato nel sistema  $|C'_1|$  aggiunto a  $C_1$ . Onde  $|C'|$  è regolare come  $|C'_1|$ .

Si può dunque enunciare il teorema seguente:

*Sopra una superficie algebrica  $F$ , il sistema  $|C'|$  aggiunto ad una curva  $C$ , la quale sia atta a definire un sistema continuo che non sia un fascio irrazionale, è regolare.*

Quanto ai punti base, che entrano nella definizione di  $|C'|$ , è sottinteso che i punti multipli di  $C$  si debbano riguardare come accidentali o come assegnati colla loro molteplicità effettiva; ma in questo secondo caso per l'applicabilità del teorema basterà che  $C$  appartenga ad un sistema continuo di grado  $> 0$ , privo di punti base assegnati.

Applicando la proposizione dimostrata al sistema delle sezioni piane della superficie  $F$ , supposta appartenente allo spazio ordinario, si ha il *teorema di Picard*:

*Le superficie d'ordine  $n - 3$ , aggiunte ad una superficie  $F$  d'ordine  $n$  dello spazio ordinario, segano sopra un piano generico un sistema (regolare) di deficienza uguale all'irregolarità della superficie; mentre le superficie aggiunte d'ordine  $> n - 3$  segano su quel piano sistemi completi (regolari).*

In altri termini:

Se una curva sghemba può considerarsi come linea doppia di una superficie d'ordine  $n$ , la formola di postulazione relativa a quella linea è applicabile per tutti gli ordini maggiori di  $n - 4$  (ed anche per l'ordine  $n - 4$  se la superficie è regolare).

4. Un'altra conseguenza dei teoremi dimostrati porta ad assegnare un nuovo significato geometrico per la sovrabbondanza di un sistema lineare irriducibile  $|C|$ , almeno  $\infty^2$ , privo di punti base.

È noto che tale sovrabbondanza è uguale alla somma delle deficienze della serie caratteristica di  $|C|$  e della serie segata sopra una  $C$  dal sistema canonico. Orbene, noi ora proveremo che:

*La sovrabbondanza di un sistema lineare irriducibile  $|C|$ , almeno  $\infty^2$  e privo di punti base, è uguale alla deficienza della serie segata da  $|C'|$  sopra una curva  $2C$ .*

Detti  $n$ ,  $\pi$  il grado e il genere di  $C$ ,  $i$  l'indice di specialità,  $s$  la sovrabbondanza, la dimensione  $r$  vien data da

$$(2) \quad r = n - \pi + p_a + 1 - i + s.$$

Pel teorema del n. 1 il sistema  $|C|$  sega sopra una curva irriducibile  $2C$ , una serie completa  $g$ . Se  $q$  è la dimensione del sistema  $|C'|$  e  $\delta$  la deficienza della serie segata da  $|C'|$  su  $2C$ , l'indice di specialità della serie  $g$  risulta uguale a

$$q + 1 - i + \delta,$$

e quindi la dimensione di  $g$ , cioè di  $|C|$ , risulta espressa da

$$\begin{aligned} r &= 2n - (2\pi + n - 1) + q + 1 - i + \delta = \\ &= n - 2\pi + 2 + q - i + \delta. \end{aligned}$$

Pel teorema del n. 3 si ha

$$q = \pi - 1 + p_a,$$

onde viene:

$$r = n - \pi + p_a + 1 - i + \delta,$$

la quale, confrontata colla (2), porge

$$s = \delta \text{ (}^1\text{)}.$$

*Osservazione.* Il teorema dimostrato era noto pel sistema |C| delle sezioni piane di una rigata. In tal caso |C'| non esiste, e la sovrabbondanza di |C| risulta uguale all'indice di specialità della serie segata da |C| su 2C (Segre).

**Fisica.** — *L'emissione luminosa nei vari azimut da parte d'un vapore incandescente in un campo magnetico.* — Nota di O. M. CORBINO, presentata dal Socio M. CANTONE.

Ammettendo che la ripartizione delle intensità luminose tra le componenti del *doublet* e del *triplet* di Zeeman sia quella che da tutti si ritiene conforme all'esperienza, ebbi a dimostrare in un precedente lavoro <sup>(2)</sup> che lo scambio d'energia tra due sorgenti identiche  $S_1$  e  $S_2$ , situate in campi magnetici ortogonali, è disuguale; e che perciò, per radiazioni di temperatura, il secondo principio sarebbe in difetto.

Avevo inoltre esaminato come dovrebbero modificarsi le ipotesi sulle intensità delle componenti per eludere la contraddizione. E ne avevo concluso che:

a) o dev'essere l'emissione totale nel senso delle linee di forza minore di quella nel senso normale,

b) ovvero la ripartizione tra le componenti del *triplet* dev'essere diversa da quella comunemente ammessa; così, se le emissioni complessive in ciascuno dei due azimut sono eguali, dovrebbe essere nulla la componente centrale.

E poichè da prove dirette, eseguite con mezzi insufficienti nell'Istituto Fisico di Messina, non mi risultò la disuguaglianza delle emissioni totali, e d'altra parte la componente centrale certamente non è nulla, ne dedussi che era impossibile ristabilire l'impero del secondo principio, ed emisi perciò l'idea che le radiazioni monocromatiche presentanti il fenomeno Zeeman non possono essere di temperatura.

Il sig. Laue ha pubblicato in proposito una interessante Nota <sup>(3)</sup>, che

(<sup>1</sup>) Si noti che questa costituisce una *nuova dimostrazione del teorema di Riemann-Roch sulle superficie*, dedotta dal teorema concernente la completezza della serie caratteristica di un sistema continuo completo.

(<sup>2</sup>) O. M. Corbino, Rend. Linc., t. XVII, pag. 593; 1908.

(<sup>3</sup>) M. Laue, Physik. Zeitschr., t. IX, p. 617; 1908.

contiene alcune obiezioni al mio lavoro; in essa egli conferma il risultato immediato della mia discussione, pur non consentendo nelle mie conclusioni finali.

Dette  $K_{1d}$  e  $K_{2d}$  le intensità delle componenti del *doublet*, e  $K_{1t}$ ,  $K_t$ ,  $K_{2t}$ , quelle delle componenti del *triplet*, e lasciandole indeterminate, egli ripete il mio ragionamento e trova che, per esser rispettato il secondo principio, dev'essere

$$(1) \quad K_{1d} + K_{2d} = K_{1t} + K_{2t}.$$

È chiaro che questa condizione comprende insieme le condizioni *a*) e *b*) che io avevo ritenuto non conformi all'esperienza. Il sig. Laue crede invece che la condizione (1) si verifichi in realtà, deducendolo, per una sorgente di spessore sufficiente, dalle teorie dello irraggiamento, per le quali dev'essere

$$K_{1d} = K_{2d} = K_{1t} = K_t = K_{2t}$$

Noi possiamo prevedere *quantitativamente*, per mezzo di queste eguaglianze, l'entità dei fenomeni *a*) e *b*), la cui esistenza è richiesta perchè sia valido il 2° principio. Esse ci dicono invero che la luce emessa nel senso normale alle linee di forza dev'essere  $\frac{3}{2}$  di quella emessa nel senso longitudinale; e che le tre componenti del *triplet* debbono avere eguale intensità, o, ciò che è lo stesso, che la luce emessa nel senso trasversale al campo deve presentare una polarizzazione parziale in misura di  $\frac{1}{3}$ .

Ora, il primo fenomeno non è stato ancora osservato; quanto al secondo, ricorderò che le osservazioni di Egoroff e Georgiewski sono, qualitativamente, in quel senso. E ricorderò che il Lorentz<sup>(1)</sup> ne diede una interpretazione che conduce appunto, per uno spessore sufficiente della fiamma, al risultato del Laue, poichè sotto un grande spessore l'assorbimento tende a divenire eguale per tutte le componenti del *doublet* e del *triplet*; e quindi, ammettendo la legge di Kirchoff, dovrà essere anche eguale l'emissione.

Ma è evidente che simili argomentazioni non possono sostituire l'esperienza, quando è in giuoco il secondo principio, poichè si fondano anch'esse più o meno esplicitamente sul principio medesimo.

Ho creduto quindi opportuno riprendere, coi mezzi dell'Istituto Fisico di Palermo, le prove da me fatte a Messina sull'esistenza del fenomeno *a*), che va considerato come il fenomeno di compenso richiesto dal 2° principio.

L'esperienza ha avuto questa volta un esito positivo, e il risultato è, in condizioni opportune, dell'ordine di grandezza ch'era da aspettarsi, data l'imperfezione con cui vengono realizzate le condizioni teoriche.

(1) H. A. Lorentz, Rapports près. au Congrès international de Physique, t. III, pagina 29; 1900.

È da notare, invero, che il Gouy <sup>(1)</sup>, studiando fotometricamente le fiamme colorate, non le trovò mai, per qualsiasi ricchezza di vapori metallici, perfettamente assorbenti; e che perciò una seconda fiamma, disposta dietro un'altra eguale, accresce l'emissione totale in misura variabile, ma che non scende al disotto del valore 1,4 anche con le fiamme di forte potere luminoso.

È facile d'altra parte riconoscere che per effetto del campo, e supposto che questo separi interamente le componenti di Zeeman, l'emissione avrà luogo come se si avessero due fiamme disposte l'una dietro l'altra, per la componente centrale del *triplet*, e una sola per le laterali; mentre nel senso longitudinale ciascuna delle componenti del *doublet* avrà l'intensità della centrale del *triplet*. Noi dovremo dunque aspettarci che le emissioni totali nel senso longitudinale e nel senso trasversale siano come i numeri 2,8 e 3,4 all'incirca, e che l'eccesso nella luce trasversale (21%) sia da attribuire alle vibrazioni normali al campo, cosicchè essa dovrà presentare una polarizzazione parziale in misura di 0,6 su 3,4, cioè del 17 per cento.

Questi valori dovranno considerarsi come valori limiti, poichè per una intensità luminosa molto piccola della fiamma essa è troppo poco assorbente, e il coefficiente K di Gouy si avvicina a 2; invece, se la fiamma è molto ricca in vapori, i fenomeni previsti si attenueranno per la insufficiente separazione delle componenti prodotta dal campo. Converrà perciò, che il campo abbia un'intensità elevata quanto più è possibile, e che la fiamma abbia un'intensità luminosa nè troppo grande nè troppo piccola.

Fu appunto per non esser riuscito a trovare le condizioni più favorevoli della fiamma, ma più specialmente per la piccola intensità del campo utilizzato nelle prime prove a Messina, che mi sfuggì il ricercato fenomeno.

Nelle nuove esperienze fu adoperata una elettrocalamita Weiss eccitata dalla corrente stradale attraverso a un reostato, in modo da ottenere la massima corrente per cui l'apparecchio è costruito. Tra i poli forati, distanti cm. 1,5, fu disposta una fiamma Bunsen colorata con vapori di sodio. Mi son servito d'un tubo d'amianto inumidito con acqua salata e circondante il becco Bunsen, ovvero di alquante perline di cloruro di sodio disposte in giro alla base della fiamma, in modo che questa presenti una colorazione piuttosto tenue e sensibilmente uniforme.

La luce emessa longitudinalmente, lungo il canale dell'elettrocalamita, traversava due nicol, di cui uno mobile su di un cerchio graduato, e cadeva infine sulla metà inferiore della fenditura, assai larga, d'uno spettroscopio.

La luce emessa nel senso normale alle linee di forza, traversava invece un diaframma circolare situato all'altezza del foro dell'elettrocalamita, e

(1) Gouy; Annal. de Chimie et de Physique, serie 5<sup>a</sup>, t. XVIII, p. 5; 1879.



quindi, per mezzo d'una serie di prismi a riflessione totale, dopo aver traversato un nicol, cadeva sulla metà superiore della fenditura spettroscopica.

Si aveva così, nel campo di visione dello spettroscopio, l'immagine larga della fenditura spezzata in due parti, sovrapposte l'una sul prolungamento dell'altra. Le due metà della immagine potevano rendersi egualmente luminose variando l'angolo dei due nicol interposti sul fascio longitudinale.

Rese eguali le due metà della immagine ed eccitando il campo, si constatò nettamente, per condizioni opportune della fiamma, che la *metà illuminata dalla luce trasversale diveniva più brillante dell'altra*.

Questo però avveniva solo quando l'unico nicol interposto sul cammino della luce trasversale lasciava passare le vibrazioni verticali (cioè normali al campo); invece l'effetto era impercettibile quando il nicol veniva rotato di  $90^\circ$ . Questo prova, come avevamo previsto, che sotto l'azione del campo la luce trasversale è più intensa della longitudinale, e che l'eccesso è dovuto alle vibrazioni normali al campo. Potei anche accertare, com'era da aspettarsi, che il fenomeno acquista particolare evidenza quando la fiamma è tale da rendere nettamente visibile il fenomeno d'Egoroff e Georgiewski, di cui l'osservazione è ben facile con un polariscopio di Savart.

Variando l'angolo dei due nicol interposti sul cammino della luce longitudinale, si potevano, dopo la chiusura del campo, rendere nuovamente eguali le due metà dell'immagine spettroscopica. E la lettura sul cerchio graduato permetteva di calcolare la variazione d'intensità. Si ottenne così, in taluni casi extra-favorevoli, un'alterazione del 40% nell'intensità della luce trasversale vibrante in direzione normale al campo, rispetto alla luce longitudinale; il che importa un accrescimento del 20% sulla luce totale emessa nel piano equatoriale e coincide col valore sopra previsto in base alle ricerche del Gouy.

Concludendo possiamo dire che una sorgente in un campo magnetico emette luce più intensa nella direzione normale al campo, e che l'eccedenza spetta alle vibrazioni normali al campo, nella misura prevedibile, dando ragione del fenomeno Egoroff e Georgiewski. I due fenomeni sono appunto quelli da me ritenuti indispensabili per ristabilire l'impero del secondo principio.

E così l'applicazione di questo ha avuto il successo di condurre alla previsione di due fenomeni intimamente connessi, dei quali solo il secondo era noto.

**Chimica.** — *Sui composti del piombo con l'acido nitroso* (1).  
Nota di ALBERTO CHILESOTTI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

VI. — NITRATI-NITRITI DI PIOMBO (2).

È noto che facendo agire il piombo, in quantità non troppo forti, sulle soluzioni del nitrato di piombo, si ottengono delle sostanze cristalline, che, per la loro composizione e per il modo di scomporsi, si possono considerare risultanti dalla unione di nitriti e nitrati basici. Come si disse già, è assai probabile che di questi numerosi composti, ai quali furono attribuite formole determinate, pochi siano combinazioni definite e che per lo più si tratti di miscugli, come ha cercato di mostrare il Peters (3).

Il problema di stabilire con certezza quali delle formole proposte corrispondano a combinazioni vere e proprie, si presenta assai difficile e non è accessibile al metodo già tentato per i nitriti. Qui sono riportate soltanto alcune esperienze preliminari intorno alla costituzione di questi composti singoli, che si riscontrano solo tra i sali del piombo e del mercurio; se come nitrati-nitriti si vogliono considerare i composti che da Ray (4) furono considerati nitriti mercurioso mercurici, come ad es.  $\text{Hg}_2\text{O} \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{N}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (iponitrato mercurioso) e  $\text{Hg}_2\text{O} \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{Hg}_2(\text{NO}_4)$  (5).

Tra i vari nitrati-nitriti del piombo presenta speciale interesse il sale  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  la cui individualità non pare si possa mettere in dubbio, poichè fu ottenuto, a quanto pare, già da Proust e da Berzelius, poscia da Peligot (6) che per primo ne determinò esattamente la composizione, e quindi da quanti altri studiarono la riduzione delle soluzioni di  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  col piombo (Gerhardt, Bromeis, v. Lorenz e Peters). Quest'ultimo poi lo preparò anche per azione del  $\text{KNO}_2$  sul  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Anche la sua proprietà di ricristallizzare inalterato, conferma trattarsi di un composto definito. Sarebbe questo ancora l'unico sale, oltre forse quello di mercurio più sopra citato, che si potrebbe considerare come sale neutro dell'ipotetico acido iponitrico  $\text{H}_2\text{NO}_3$ . Infatti  $4\text{PbO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{N}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 4\text{PbNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Lo stesso Peligot, dopo avere descritto i due nitrati-nitriti di piombo

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Elettrochimica del R. Politecnico di Torino.

(2) V. questi Rendiconti [5] XVII, 1° sem., 1908, pag. 825; *ibid.* 2° sem., pagg. 173, 288 e 377.

(3) *Zft. f. anorg. Chem.*, 11, pag. 148, (1896.)

(4) *Jahresber. der Chem.*, 1897, pag. 975 e *Journ. Chem. Soc.*, 71, 337.

(5) Gerhardt, *Lieb. Ann.*, 72, 74 (1849); Brooks, *Pogg. Ann.*, 66, 63.

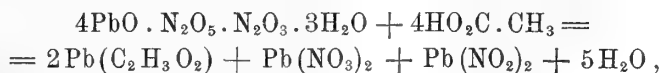
(6) *Ann. de Chimie et de Phys.* [3], 2, 87.

da lui ottenuti, tra i quali il sale in questione, discute se questi sali si debbano considerare come derivati dell'acido iponitrico, combinato integralmente alla base, o come risultanti dalla combinazione di nitrati e nitriti basici di piombo, e conclude che quest'ultima opinione sembra la più probabile. Egli aggiunge in fine che l'acido iponitrico pare sia un acido *doppio*, simile all'iposolforoso, ma assai più labile di questo.

Per risolvere la questione assai interessante della esistenza di ioni iponitrici, era anzitutto necessario stabilire se in questi nitrati-nitriti l'azoto nitroso-nitrico faccia parte di un anione complesso, poichè si poteva anche dubitare che l' $\text{NO}'_2$  formasse col piombo un catione complesso. Essendo il sale poco solubile nell'acqua fredda (secondo Gerhardt se ne scioglie 1 parte in 80 parti di acqua a  $23^\circ$ ), ed essendo noto che si scioglie molto meglio nell'acido acetico, sia diluito che concentrato, senza scomporsi (Peligot), si cercò di studiarlo in soluzione leggermente acetica. Prima conveniva però vedere come l'acido acetico agiva da dissolvente. Allo scopo si agitò un eccesso del sale con acido acetico di varia concentrazione fino a saturazione alla temperatura costante di  $13^\circ,2-13^\circ,4$  e si determinò nella soluzione l'ossido di piombo. Riportiamo qui sotto i risultati:

| Normalità del' acido acetico          | ( $\text{H}_2\text{O}$ distill.) | 0      | 0,05   | 0,100  | 0,25  | 0,5     | 0,75   |
|---------------------------------------|----------------------------------|--------|--------|--------|-------|---------|--------|
| Gr. PbO in 20 cm <sup>3</sup> di sol. |                                  | 0,1202 | 0,2646 | 0,437  | 1,090 | 1,938 ? | 3,1748 |
| Lo stesso valore calcolato            |                                  | —      | 0,2083 | 0,4166 | 1,042 | 2,083   | 3,125  |

Il sale sperimentato era un prodotto fornitoci da Merck per nitrito di piombo e che invece all'analisi mostrò contenere 72,91 % Pb, 7,58 %  $\text{NO}'_2$  e 4,61 % N totale, ossia  $\text{Pb}:\text{NO}_2 = 1:0,467$   $\text{Pb}:(\text{NO}_3 + \text{NO}'_2) = 1:0,93$ . Era quindi il sale da noi studiato con un piccolo eccesso di PbO e di nitrato. Tenendo conto di questi dati analitici, e supponendo che l'acido acetico agisca da dissolvente trasformando il sale secondo l'equazione:



si calcolarono i valori della terza serie. Non potendosi calcolare quanto sale basico indecomposto andasse in soluzione, indipendentemente dall'azione dell'acido acetico, l'accordo è sufficiente per dimostrare che nella soluzione non si ha il sale basico inalterato, ma un miscuglio di 2 mol. di acetato, 1 di nitrato ed 1 di nitrito di piombo. Anche lo studio di una soluzione contenente nitrato e nitrito neutro di piombo nei rapporti molecolari era però interessante in quanto poteva mostrare se e quali complessi si formano tra il nitrato ed il nitrito. Conveniva però anzi tutto procurarsi il sale

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  puro, ciò che ci riuscì facilmente ricristallizzando dall'acqua calda il sale di Merck precedentemente ricordato. Il sale cristallizzato in grandi scaglie cristalline, di colore giallo-solfo, aveva la seguente composizione:

|                     | % PbO | % $\text{NO}_2$ | % N totale |
|---------------------|-------|-----------------|------------|
| Trovato . . . . .   | 77,80 | 8,10            | 4,90       |
| Calcolato . . . . . | 77,68 | 8,02            | 4,89       |

Se ne fece una soluzione saturandone a 12-13° l'acido acetico 0,25 n. La soluzione gialla così ottenuta fu analizzata. A questo proposito notiamo che essendosi osservato non potersi usare il solito metodo di Raschig, in presenza dell'acido acetico, per dosare il residuo nitroso  $\text{NO}'_2$ , si applicò invece con

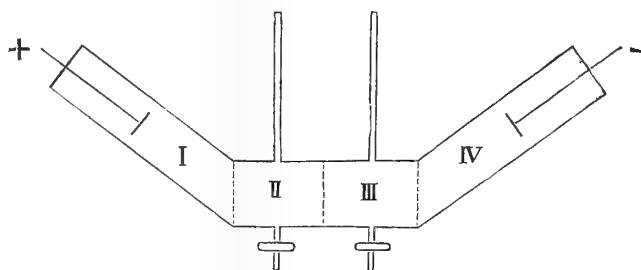


FIG. 1.

buon risultato il metodo Lunge, lasciando cadere il nitrito (dopo eliminato il piombo) nel permanganato  $\frac{1}{10}$  n. scaldato verso 50° ed acidificato con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 20  $\text{cm}^3$  di soluzione contenevano gr. 1,0935 di PbO, 0,1086 di  $\text{NO}'_2$  e 0,0698 di azoto totale, ossia  $\text{Pb}:\text{NO}'_2 = 1:0,481$   $\text{Pb}:\text{N} = 1:1,013$ . Questa soluzione servì per determinare le variazioni di concentrazione del piombo, di  $\text{NO}'_2$  ed  $\text{NO}'_3$  al catodo ed all'anodo durante l'elettrolisi. È noto in fatti che queste determinazioni forniscono indizi preziosi intorno alla costituzione dei sali.

L'apparecchio usato era lo stesso già descritto dal dott. Borelli nel suo interessante lavoro sulla costituzione di alcuni composti mercurici <sup>(1)</sup> e rappresentato schematicamente nella fig. 1. Era costituito cioè da quattro tubi di vetro tenuti insieme per mezzo di armature metalliche, e costituenti quattro scompartimenti, separati da diaframmi di carta pergamenata, compressa tra i dischi metallici delle armature. La soluzione da studiare riempiva gli scompartimenti mediani II e III, mentre gli estremi I e IV, aperti superiormente,

<sup>(1)</sup> R. Accademia delle Scienze di Torino, Memorie, Serie II<sup>a</sup>, 4<sup>o</sup>. 58, (1906-07) pagg. 48-56, fig. 6.

e separati il I dal II ed il IV dal III mediante i diaframmi, contenevano gli elettrodi di platino liscio in una soluzione di acetato di zinco, della stessa densità della soluzione studiata (1,057). Questa disposizione è necessaria per evitare che la soluzione di nitrito e nitrato venga a contatto degli elettrodi, dove gli ioni  $\text{NO}'_2$  ed  $\text{NO}'_3$  subirebbero alterazioni tali da non permettere alcuna conclusione dalla variazione delle loro concentrazioni. Questa esperienza preliminare si fece elettrolizzando la soluzione per un'ora e 10' con un'intensità di circa 0,100 Amp.; nel voltmetro ad argento intercalato si depositarono gr. 0,4722 di Az. corrispondenti a 7,040 Amp. minuti.

Terminata l'elettrolisi, furono raccolti separatamente i liquidi dei quattro scompartimenti, ne furono misurati i volumi, e dalle analisi di diverse porzioni si dedussero i seguenti valori:

|                                | gr. PbO | gr. $\text{NO}'_3$ | gr. N totale | Pb: $\text{NO}'_2$ | Pb: N    | N: $\text{NO}'_2$ |
|--------------------------------|---------|--------------------|--------------|--------------------|----------|-------------------|
| Nello spazio I anodico         | 0,0279  | 0,0303             | 0,0353       | 1:5,206            | 1:20,09  | 1:0,261           |
| " " II "                       | 3,773   | 0,3929             | 0,2653       | 1:0,5042           | 1:1,12   | 1:0,4504          |
| " " I+II "                     | 3,8009  | 0,4232             | 0,3006       | 1:0,5379           | 1:1,2627 | 1:0,4294          |
| " " III catodico               | 3,715   | 0,3456             | 0,2014       | 1:0,450            | 1:0,861  | 1:0,5233          |
| " " IV "                       | 0,2521  | 0,0012             | 0,0007(*)    | 1:0,0230           | 1:0,046? | 1:0,5?            |
| " " III+IV "                   | 3,9671  | 0,3468             | 0,2021       | 1:0,4233           | 1:0,809  | 1:0,5234          |
| Nella soluzione positiva . . . | —       | —                  | —            | 1:0,481            | 1:1,013  | 1:0,4748          |

(\*) L'azoto totale non si potè determinare, perchè troppo poco; si ammise quindi che fosse passato solo per diffusione ed in quantità tale che  $\text{N: NO}'_2 = 1:0,5$ .

Questa 1<sup>a</sup> esperienza orientativa mostrava già che l'ione  $\text{NO}'_2$ , o le molecole neutre  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ , non formano cationi complessi col piombo, poichè nella soluzione di acetato di zinco dello spazio IV catodico era passato tanto poco  $\text{NO}'_2$  rispetto al piombo immigrato da doversi ammettere che al passaggio di  $\text{NO}'_2$  avesse contribuito solo la diffusione. L'analisi della soluzione di acetato di zinco dello spazio anodico I dimostra che vi sono immigrati più ioni  $\text{NO}'_3$  che  $\text{NO}'_2$ , come risulta dal rapporto  $\text{N: NO}'_2$ , e che quindi questi due ioni si muovono, per lo meno nella massima parte, indipendentemente uno dall'altro, ed in modo corrispondente alla più forte dissociazione del  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ed alla maggiore mobilità dell'ione  $\text{NO}'_3$ .

La quantità di piombo trasportata nello spazio I, se non esclude che il piombo faccia parte di anioni complessi, mostra tuttavia che la corrente deve venire trasportata solo in piccola proporzione da tali ioni.

Le variazioni di concentrazione degli spazi II e III confermano le precedenti deduzioni, mostrando che gli ioni  $\text{NO}'_2$  ed  $\text{NO}'_3$  si muovono verso l'anodo e che gli  $\text{NO}'_3$  migrano dallo spazio catodico in quantità maggiore degli  $\text{NO}'_2$ , come si vede dal confronto dei rapporti  $\text{N: NO}_2$  nelle soluzioni I+II,

III + IV e nella primitiva. Nelle soluzioni II e III questo rapporto s'è pure spostato nello stesso senso, ed i rapporti Pb:NO<sub>2</sub> e Pb:N hanno nella soluzione anodica un valore minore, nelle catodiche maggiore che nella primitiva, poichè dall'anodo emigra il piombo verso il catodo ed insieme con questo anche dello zinco, che entra dallo spazio I nel II. Nello stesso tempo migrano gli ioni NO<sub>2</sub>' ed NO<sub>3</sub>' dallo spazio III nel II ed in quantità maggiore del piombo che esce. Quindi anche restando neutra la soluzione II, vi si trova più NO<sub>2</sub>' ed NO<sub>3</sub>' che non corrisponda al sale neutro Pb<sup>..</sup>, poichè il rimanente dei cationi è dato dallo zinco. Analogamente si può dire dello spazio III catodico dove sono immigrati dallo spazio IV degli anioni acetici, in quantità maggiore degli ioni acetici usciti, poichè nella soluzione III gli ioni acetici non contribuiscono che in piccola parte al trasporto della corrente positiva. La presenza di acetato di piombo nella soluzione di nitrato e nitrito, rende meno chiari i risultati delle esperienze, poichè non è esclusa la possibilità che si formino ioni complessi per azione dell'acetato sul nitrato e sul nitrito, e poichè anche l'acetato prende parte al trasporto della corrente. Perciò nella seguente esperienza si adoperò una soluzione ottenuta mescolando due soluzioni di Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> e di Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> puro in rapporti tali che la soluzione risultante fosse 0,1 tanto rispetto a  $\frac{\text{Pb}(\text{NO}_2)_2}{2}$

che rispetto a  $\frac{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}{2}$ . Essa fu analizzata, e si trovò che conteneva 0,2232 gr. PbO in 10 cm<sup>3</sup>, 0,08989 NO<sub>2</sub>' in 20 cm<sup>3</sup> e 0,0568 gr. di azoto totale in 20 cm<sup>3</sup>. Nella soluzione si avevano quindi i rapporti Pb:NO<sub>2</sub>' = 1:0,975; Pb:N = 1:2,02. Il nitrito aveva subito una leggera ossidazione, ma il rapporto N:NO<sub>2</sub>' = 1:0,483 era sufficientemente vicino ad 1:0,5, come si richiederebbe per la formazione dell'iponitrito o di un anione complesso [NO<sub>2</sub>.NO<sub>3</sub>]'". La densità della soluzione era 1,0265 a 17°. Fu elettrolizzata nello stesso apparecchio usato precedentemente. Lo spazio I e IV contenevano al principio dell'elettrolisi 100 cm<sup>3</sup> di una soluzione di acetato di zinco della stessa densità della soluzione di piombo. Di quest'ultima soluzione si introdussero 73 cm<sup>3</sup> nello spazio II e cm<sup>3</sup> 72 nello spazio III. Gli elettrodi erano di platino, e l'anodo era immerso nella soluzione I, il catodo nella IV. Dopo l'elettrolisi si fecero uscire i liquidi più completamente che fosse possibile, e si ottenne dallo spazio I cm<sup>3</sup> 100, dal II 72, dal III 71,3 e dal IV 98 cm<sup>3</sup>. Da questi dati sembra anzi tutto che non abbia avuto luogo elettrostenolisi, poichè in questo caso avrebbe dovuto aumentare il volume della soluzione catodica. L'analisi delle singole soluzioni diede i seguenti risultati:

|                               | gr. PbO  | gr. NO <sub>2</sub> ' | gr. N    | Pb : NO <sub>2</sub> ' | Pb : N   | N : NO <sub>2</sub> ' |
|-------------------------------|----------|-----------------------|----------|------------------------|----------|-----------------------|
| Nello spazio I anodico        | 0,0187   | 0,0373                | 0,0351   | 1:9,65                 | 1:29,80  | 1:0,309               |
| ” ” II ”                      | 1,4470   | 0,3120                | 0,2032   | 1:1,045                | 1:2,230  | 1:0,468               |
| ” ” I + II ”                  | 1,4657   | 0,3493                | 0,2383   | 1:1,155                | 1:2,581  | 1:0,447               |
| prima della elettrolisi . . . | 1,6293   | 0,3281                | 0,2074   | 1:0,975                | 1:2,02   | 1:0,483               |
| Differenza . . . . .          | - 0,1636 | + 0,0212              | + 0,0309 |                        |          |                       |
| Nello spazio III catodico     | 1,5060   | 0,3024                | 0,1775   | 1:0,972                | 1:1,871  | 1:0,519               |
| ” ” IV ”                      | 0,2574   | 0,0015                | 0,001 ?  | 1:0,028                | 1:0,06 ? | —                     |
| ” ” III + IV ”                | 1,7634   | 0,3039                | 0,1776   | 1:0,835                | 1:1,607  | 1:0,5197              |
| prima della elettrolisi . . . | 1,607    | 0,3236                | 0,2045   | 1:0,975                | 1:2,02   | 1:0,483               |
| Differenza . . . . .          | + 0,1564 | - 0,0197              | - 0,0269 |                        |          |                       |

|                                               | gr. PbO | gr. NO <sub>2</sub> ' | gr. N totale |
|-----------------------------------------------|---------|-----------------------|--------------|
| In tutta la soluzione { prima dell'esperienza | 3,236   | 0,6517                | 0,4119       |
| erano contenuti { dopo l'esperienza           | 3,229   | 0,6532                | 0,4120       |

Questi ultimi dati mostrano anzi tutto che i risultati delle esperienze sono attendibili. Il disaccordo osservato deriva oltre che dagli errori analitici, dalle piccole quantità di liquido rimaste aderenti alle pareti ed ai diaframmi. La più forte discordanza del piombo deve attribuire al fatto che una piccola parte di esso si sarà depositata al catodo insieme allo zinco. In fatti anche l'anodo era coperto d'un sottilissimo strato di PbO<sub>2</sub>, ciò che dimostrava che il piombo c'era arrivato, almeno prevalentemente, per diffusione. L'esame degli altri dati conferma le deduzioni dell'altra esperienza. Risulta cioè che cationi complessi contenenti NO<sub>2</sub>' non prendono parte al trasporto della corrente, e che quindi il nitrato e nitrito di piombo non formano un sale complesso (PbNO<sub>2</sub>)·NO<sub>3</sub>' o [Pb(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pb]·(NO<sub>3</sub>')<sub>2</sub> come si sarebbe potuto dubitare. In fatti nello spazio catodico IV non si trova che quel po' di NO<sub>2</sub>' che può esservi passato per diffusione. Il rapporto N:NO<sub>2</sub> nelle diverse soluzioni, mostra che gli ioni NO<sub>3</sub>' prendono parte molto più forte che gli ioni NO<sub>2</sub>' al trasporto della corrente negativa, e che quindi queste due specie di ioni possono coesistere una in presenza dell'altra senza dare anioni complessi come [NO<sub>3</sub>·NO<sub>2</sub>]" o dell'acido iponitrico (NO<sub>3</sub>)" o [N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]" ecc. Non è escluso però che pochi anioni di questo genere stiano in equilibrio con una forte quantità di ioni liberi NO<sub>2</sub>' e NO<sub>3</sub>'.

Per quanto la quantità di piombo passata nello spazio anodico fosse relativamente piccola rispetto a quella degli anioni, non si può tuttavia escludere che, oltre la diffusione, abbiano contribuito anche anioni complessi contenenti piombo, a trasportare questo metallo dallo spazio II al I.

Per vedere se effettivamente il nitrato si combina al nitrito, sia pure in piccola proporzione, per dare anioni complessi, ciò che non si poteva escludere dalle precedenti esperienze, si ricorse ad un ingegnoso metodo usato con successo da Miolati <sup>(1)</sup> nello studio degli acidi complessi. Esso consiste nel determinare le variazioni della conducibilità elettrica specifica della soluzione di un sale, quando l'acqua di detta soluzione venga sostituita con quantità crescenti della soluzione, di determinata concentrazione, di un altro sale. Se i due sali si combinano per dare una combinazione complessa, la conducibilità specifica varierà secondo una certa funzione della quantità della soluzione aggiunta. Quando però si sarà aggiunto tanto del secondo sale, quanto corrisponde alla formazione del sale complesso, per ulteriore aggiunta del secondo sale la conducibilità aumenterà, ma secondo un'altra funzione, diversa dalla prima, poichè sarà diversa la natura e la quantità degli ioni formati per ogni volume della soluzione aggiunta. La curva che rappresenta la variazione della conducibilità, col variare della quantità del sale II aggiunto alla soluzione di una determinata quantità del sale I, presenterà quindi una variazione di direzione nel punto in cui nella soluzione si hanno quantità dei due sali che stanno tra loro nello stesso rapporto che nel sale complesso formato. Il flesso indica dunque, non solo la formazione del sale complesso, ma, essendo note le concentrazioni ed i volumi delle soluzioni adoperate, anche il rapporto in cui ha luogo la combinazione dei singoli sali. È evidente che questo metodo, che è sostanzialmente lo stesso, usato già da Kohlrausch, Whithney, Miolati ecc., come indicatore per determinare la basicità degli acidi, non darà risultati netti che quando non abbia luogo contemporaneamente più d'un processo di combinazione tra i componenti, e quando il composto formato non sia labile.

Nel nostro caso fu preparata una serie di soluzioni, ottenute mescolando 10 cm<sup>3</sup> di una soluzione di  $\frac{\text{Pb}(\text{NO}_2)_2}{2}$  0,113 n. con volumi crescenti da 0, 1, 2, 3, ecc. a 14 cm<sup>3</sup> di una soluzione 0,150 n. di  $\frac{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}{2}$ , e diluendo tutti i diversi miscugli a 25 cm<sup>3</sup>. La conducibilità di queste soluzioni fu misurata circa 12 giorni dopo la preparazione, poichè altrimenti, come fu dimostrato dal Miolati, le determinazioni possono dare risultati erronei, in causa della lentezza con cui si formano certe combinazioni complesse. Nella tabella seguente sono riportati i risultati delle misure eseguite. Nella prima

<sup>(1)</sup> J. f. pr. Chem. N. F. 77, pag. 417 (1908).



serie sono riferiti i  $\text{cm}^3$  della soluzione di  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2/2}$  0,15 n. contenuti in  $25 \text{ cm}^3$  di ogni soluzione. E trovandosi costantemente in questo volume di soluzione  $10 \text{ cm}^3$  di soluzione 0,113 n. di  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_{2/2}$ , così per ogni soluzione, contenente  $n \text{ cm}^3$  di  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  si calcola quante mol.  $x$  di  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  si trovano per 1 mol. di  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ , secondo l'espressione  $x = \frac{n \cdot 0.00015}{0.00113}$ .

I valori di questo rapporto sono dati nella terza serie;  $x$  sono le conducibilità specifiche in Ohm. rec. intern. a  $25^\circ$ .

|                                                                          |        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\text{Cm}^3 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,15 n                            | 0      | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      |
| $x \cdot 10^3$                                                           | 2,9061 | 3,3435 | 3,7716 | 4,1947 | 4,6577 | 5,0831 | 5,5129 | 5,9882 |
| Mol. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ per<br>1 mol. $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ | 0      | 0,1327 | 0,2555 | 0,3982 | 0,5309 | 0,6637 | 0,7964 | 0,9292 |
| $\text{Cm}^3 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,15 n                            | 8      | 9      | 10     | 11     | 12     | 13     | 14     |        |
| $x \cdot 10^3$                                                           | 6,484  | 6,846  | 7,240  | 7,650  | 8,066  | 8,497  | 8,902  |        |
| Mol. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ per<br>1 mol. $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ | 1,0619 | 1,1947 | 1,3274 | 1,4602 | 1,5929 | 1,7256 | 1,8584 |        |

La curva della fig. 2 ha per ascisse il numero dei  $\text{cm}^3$  di  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , per ordinate le conducibilità specifiche. La linea punteggiata incontra ad angolo retto l'asse delle ascisse nel punto in cui la composizione della soluzione corrisponde al rapporto  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 : \text{Pb}(\text{NO}_2)_2 = 1 : 1$ . E la stessa linea incontra la curva quasi nello stesso punto in cui essa presenta una variazione nell'andamento. La curva però, nell'andamento generale, si scosta assai poco da una retta, quale dovrebbe essere se i due sali non agissero uno sull'altro. Quindi si può dedurre che per la maggior parte il nitrato ed il nitrito sono liberi nella soluzione, come viene confermato dalle precedenti esperienze. Di più la curva non ha l'andamento tipico del caso in cui si formi un solo composto complesso, poichè in tal caso essa sarebbe costituita da due tratti di retta che formano un angolo più o meno ottuso nel punto corrispondente alla composizione del sale complesso. Qui invece pare si abbiano due tratti di curva che si incontrano nel punto considerato, ciò che lascerebbe supporre che non fosse un singolo fenomeno che influenza la conducibilità, ma che avesse luogo una reazione più complicata. Ad ogni modo, coincidendo la variazione d'andamento della curva col rapporto  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 : \text{Pb}(\text{NO}_2)_2 = 1 : 1$ , è probabile che, quantunque in piccola proporzione, si formi un sale complesso con tali proporzioni di componenti. Ed essendosi reso poco probabile con le precedenti esperienze che si formino cationi complessi, si dovrebbe dedurre che esiste un anione complesso contenente  $\text{NO}_2'$  ed  $\text{NO}_3'$  nel rapporto  $1 : 1$ , e quindi la possibilità che l'ione formato sia uno di quelli dell'acido iponitrico  $(\text{NO}_3)''$ ,  $(\text{NO}_4)'''$  o  $(\text{N}_2\text{O}_5)''$  o  $(\text{N}_4\text{O}_9)''$  o simili. Non si può

da un semplice indizio abbastanza vago venire a deduzioni concrete, ma ritengo che valga la spesa di cercare con ulteriori studi la conferma della possibilità ora intravvista. Se in fatti si potesse con certezza dimostrare la esistenza di un anione risultante dalla combinazione degli ioni  $\text{NO}_2'$  ed  $\text{NO}_3'$

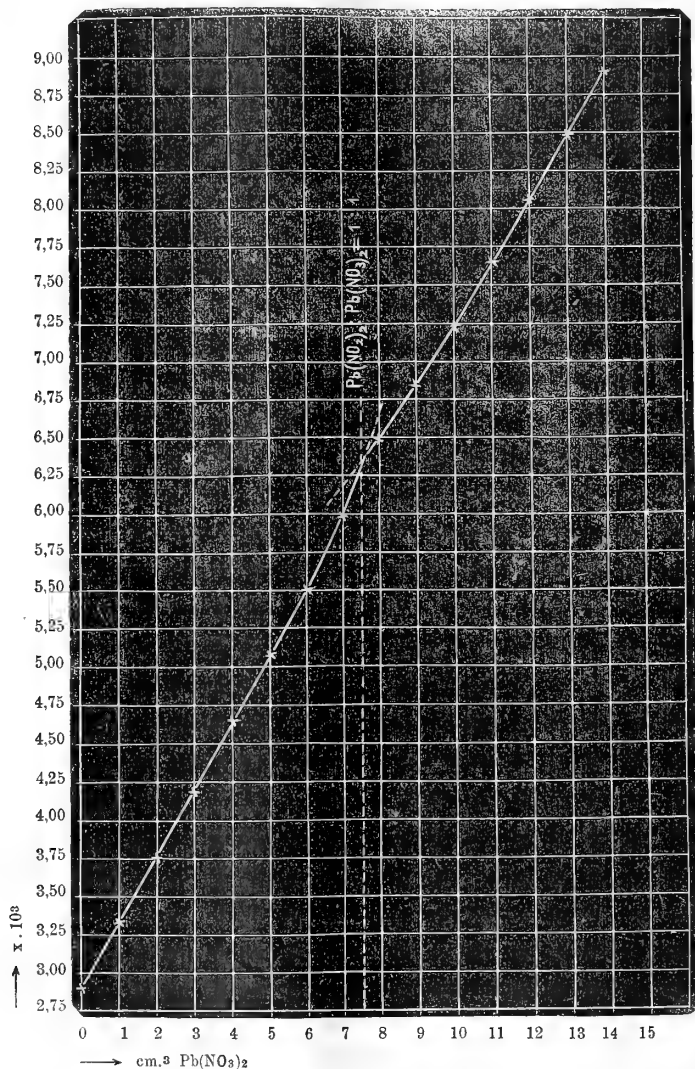


FIG. 2.

nel rapporto 1 : 1, si presenterebbe un altro problema molto interessante, e non ancora risolto, se cioè sia possibile che nello stesso ione possa coesistere l'azoto tri- e pentavalente, come per es.  $(\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_3)''$ , o se questo non si debba trasformare tosto nel suo isomero  $(\text{N}_2\text{O}_5)''$  dell'azoto tetravalente od in un altro ione dell'acido iponitrico. E perciò ho appunto intenzione di prose-

guire queste ricerche. Ora, prima di finire, ricorderò che ho anche tentato di ottenere allo stato solido il nitrato-nitrito neutro da soluzioni contenenti  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$  e  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  nel rapporto molecolare.

Le soluzioni furono ottenute facendo agire i vapori nitrosi (sviluppati da  $\text{HNO}_3$  d. 1,3 con  $\text{As}_2\text{O}_3$ ), che secondo Lunge devono contenere  $\text{NO}$  ed  $\text{N}_2\text{O}_3$ , ossia poco  $\text{NO}_2$  con un eccesso di  $\text{NO}$ , sull'idrato di piombo in sospensione nell'acqua raffreddata con ghiaccio. In questa reazione, già sperimentata da Fritzsche (<sup>1</sup>), l'idrato di piombo si scioglie facilmente, dando una soluzione gialla, che si scompone facilmente sviluppando  $\text{NO}$ . Per limitare la scomposizione, si arrestò l'azione dei vapori nitrosi quando ancora si aveva un residuo di ossido di piombo indisciolto. In una di tali soluzioni si trovò che  $\text{Pb}:\text{NO}_2 = 1:1,1135$  e  $\text{Pb}:\text{N} = 1:1,972$ ; in un'altra  $\text{Pb}:\text{NO}_2 = 1:1,194$  e  $\text{Pb}:\text{N} = 1:1,992$ . Per evaporazione sull'acido solforico a  $-10^\circ + 6^\circ$  si separarono grossi cristalli di colore giallo-ambra, trasparenti, apparentemente ottaedrici. Contenevano 68,06 %  $\text{PbO}$  e 1,81 %  $\text{NO}_2$ , ossia  $\text{Pb}:\text{NO}'_2 = 1:0,1285$ .

Da un'altra soluzione evaporata allo stesso modo, ma a  $15^\circ\text{-}20^\circ$ , si separarono diverse frazioni di cristalli simili ai precedenti; la seconda frazione conteneva 69,67 %  $\text{PbO}$  e 4,90 %  $\text{NO}_2$   $\text{Pb}:\text{NO}'_2 = 1:0,341$ .

Anche l'analisi di altri cristalli ottenuti da una soluzione contenente un eccesso di  $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$  non diede migliori risultati. Non si ottenne cioè alcun composto definito, ma dei miscugli di nitrato e nitrito neutro in proporzioni diverse, e con meno nitrito di quanto corrisponderebbe al composto  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{NO}_2)_2$  cercato. Da queste esperienze sembra quindi che anche il composto, al quale secondo Gomès e Gerhardt (<sup>2</sup>) spetterebbe la formola  $3\text{Pb N}_2\text{O}_4 \cdot \text{Pb N}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , non sia che un miscuglio, come già aveva ammesso Peligot.

Resterebbe ora a spiegare come, contrariamente al comportamento dei sali neutri, si formino così facilmente i nitrati-nitriti basici in presenza di un eccesso di ossido di piombo. Si potrebbe pensare che solo in presenza di ioni  $\text{OH}'$  sia stabile l'anione dell'acido iponitrico, per es.  $\text{NO}'_3$  o  $\text{N}_2\text{O}'_6$ , il quale anche per effetto di una piccola concentrazione di ioni  $\text{H}'$  si scomporrebbe nel senso  $2\text{NO}'_3 + 2\text{H}' \rightarrow \text{NO}'_2 + \text{NO}'_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Ma per verificare questa supposizione si richiedono altre esperienze, che intendo appunto di eseguire.

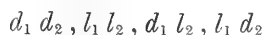
(<sup>1</sup>) J. pr. Chem., 19, 179.

(<sup>2</sup>) C. R. 34, 187. J. B. 1852, pag. 396.

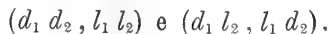
Chimica — *Equilibrî negli stereoisomeri della santonina* (1).

Nota di MARIO LEVI-MALVANO e ANTONIO MANNINO, presentata dal Socio PATERNÒ.

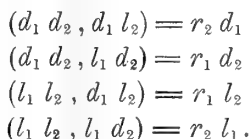
Nella ricca serie dei derivati della santonina studiati dal Cannizzaro e dai suoi allievi, s'incontrano fra altri due gruppi interessanti di stereoisomeri: gli acidi santonosi e le desmotroposantonine. L'acido santonosso contiene due atomi di carbonio asimmetrici, non simili; teoricamente dovrebbero dunque esistere i quattro isomeri



due a due antipodi, e i due inattivi



Inoltre potrebbero esistere le quattro forme parzialmente attive



La desmotroposantonina contiene, secondo la formola più probabile, tre atomi di carbonio asimmetrici dissimili: dovrebbero dunque esistere otto forme attive e quattro inattive, e potrebbero esistere ventiquattro forme parzialmente attive.

Alla possibile esistenza di questi cosiddetti « racemi parziali » accennò per primo E. Fischer (2), il quale però da esperienze fatte con acidi mannonico e gluconico ottenne risultati negativi.

Invece il Ladenburg (3) ed i suoi collaboratori ottennero: *r*-pirotartrato di chinina, racemato di stricnina, *r*-bitartrato di  $\beta$ -pipecolina.

Oltre questi tre composti che, come sali, si possono considerare come un caso speciale nella categoria dei racemi parziali, il solo A. Andreocci (4), per quanto ne sappiamo noi, ottenne un racemo parziale per fusione e successiva cristallizzazione dall'alcool, o per semplice cristallizzazione della miscela di due acetildesmotroposantonine stereoisomere, una destogira fusibile

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

(2) Ber. chem. Ges. 27, 3225, 1894.

(3) Ber. Chem. Ges. 31, 927, 1898; 32, 50, 1899.

(4) Gazz. chim. it. 29, a. 513, 1899.

a 156°, l'altra levogira fusibile a 154°, però non appartenenti alla medesima coppia di antipodi.

F. Millosevich <sup>(1)</sup> dice che ottenne da questo racemo bei cristalli con faccie che si prestano a discrete misure: sono emimorfi e appartengono al sistema monoclinico; invece delle due forme attive, che generano il racemo parziale, una sola, trimetrica, si mostrò adatta a misure cristallografiche: dall'altra, malgrado ripetuti tentativi con diversi solventi, non fu possibile ottenere che aghi sottili non terminati all'estremità.

Gli altri racemi ottenuti nel gruppo della desmotroposantonina sono:

la desmotroposantonina e l'acetildesmotroposantonina inattive, che si ottennero in cristalli piccolissimi inadatti a misure goniometriche;

l'etildesmotroposantonina racemica, pure non studiata cristallograficamente; una sola delle due forme attive, la etilisodesmotropo fu ottenuta in tavole monocline emimorfe.

In conclusione ritroviamo qui il caso, molto frequente in chimica organica, della difficoltà di sapere con certezza se le combinazioni inattive sono veri racemi o conglomerati o pseudoracemi. Questa difficoltà ha provocato appunto alcuni anni or sono una discussione <sup>(2)</sup> sui criterî più adatti alla diagnosi degli inattivi, e se ne concluse che i migliori metodi siano le misure cristallografiche e le determinazioni di peso specifico, ma che, sia per l'uno che per l'altro, nella grandissima maggioranza dei casi manca il materiale adatto ad ottenere risultati netti.

In seguito a ciò, il Roozeboom mostrò come la determinazione delle curve di solubilità e delle curve di fusione delle miscele dei due enantiomorfi permetta di stabilire rigorosamente l'esistenza di un racemo nei limiti di temperatura, che comprendono quelle curve. Dopo di lui G. Bruni <sup>(3)</sup> indicò nella determinazione delle curve criodratriche di miscele di racemi e dei loro componenti, un altro metodo adatto alla diagnosi degli inattivi nei limiti delle temperature criodratriche. Adriani <sup>(4)</sup> poi mostrò come lo stesso metodo usato con solventi fusibili a temperature diverse permetta di stabilire entro limiti abbastanza ristretti di temperatura il punto di transizione di un racemo.

Questi metodi, pur così sicuri e fecondi, non hanno finora provocato molti lavori sperimentali: noi ne conosciamo soltanto uno di Centnerswer <sup>(5)</sup>, due di Adriani <sup>(6)</sup>, uno di Smits (Lieb. Ann. 325. 344 (1902)) e uno di Bruni (Gazz. Chim. 35. B. 111). Tutti studiano casi di stereomeri a uno e a due atomi

<sup>(1)</sup> Rend. Acc. Lincei, 17; 17 gennaio 1904.

<sup>(2)</sup> v. Ladenburg, Ber. chem. Ges. 32, 864.

<sup>(3)</sup> Rend. Acc. Lincei, 1899, 332, 4 aprile.

<sup>(4)</sup> Z. phys. 36, 168, 1901.

<sup>(5)</sup> Z. phys. ch. 29, 715, 1892.

<sup>(6)</sup> Z. phys. ch. 33, 415, 1900 e 36, 168, 1901.

di carbonio asimmetrici. Nell'intento di aumentare il materiale sperimentale intorno a quest'argomento, noi abbiamo studiato alcuni casi nel gruppo della desmotroposantonina a tre atomi di carbonio e dell'acido desmotroposantonoso a due atomi di carbonio asimmetrici.

In questa prima Nota comunichiamo i risultati ottenuti colle miscele degli stereomeri seguenti:

1. Iso- e levoacetildesmotroposantonina.
2. Acetildesmotroposantonina e acetillevoddesmotroposantonina.
3. Acetildesmotroposantonina e acetilisodesmotroposantonina.
4. Acido desmotroposantonoso e acido levodesmotroposantonoso.
5. Acido desmotroposantonoso e acido isodesmotroposantonoso.

Il caso dell'acido desmotroposantonoso è particolarmente interessante per le seguenti ragioni. L. Francesconi nella sua bella monografia sulla santonina dice che dell'acido desmotroposantonoso si conoscono tre isomeri otticamente attivi:

|                                   |                                  |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| Ac. isosantonoso . . . . .        | $\alpha_D = + 74$ . p. f. = 179° |
| Ac. levosantonoso . . . . .       | $\alpha_D = - 74$ . p. f. = 179° |
| Ac. desmotroposantonoso . . . . . | $\alpha_D = - 53$ . p. f. = 175° |

Supponendo ora  $d_1 > d_2$  e che gli acidi destro e levo formino la coppia d'antipodi

$$(d_1 d_2), (l_1 l_2),$$

l'acido desmotropo corrisponderebbe a  $l_1 d_2$ ; mancherebbe perciò solo  $d_1 l_2$ . Però A. Andreocci, per una serie di buone ragioni, di cui ci limitiamo a ricordare questa, che i cristalli del derivato etilico dell'acido presentano uno sviluppo di forme perfettamente oloedrico, propendeva a credere che l'acido desmotroposantonoso fosse un racemo parziale; e in questo caso potrebbe rappresentarsi col seguente schema

$$l_1 l_2 + d_1 l_2 = r_1 l_2.$$

La costruzione di un diagramma di stato non può qui risolvere rigorosamente la questione, perchè manca una delle due forme attive: può però aiutare a risolverla.

L'apparecchio adoperato per la determinazione del punto di fusione delle miscele era costituito da una provetta immersa in un bagno d'olio di vaselina; tanto la provetta quanto il bagno muniti di agitatore e di termometro. Il termometro, immerso nella provetta, era diviso in quinti di grado.

Le miscele eran fatte partendo da una quantità pesata di una delle due forme e aggiungendo ogni volta una quantità pesata dell'altra forma, fondendo il tutto ed eseguendo la determinazione sul miscuglio risolidificato.

Noi intendiamo per punto di fusione la temperatura in cui spariscono gli ultimi cristalli del solvente. Nei casi da noi studiati questo punto si poteva osservare molto bene procedendo con precauzione, arrestando per qualche minuto la temperatura un grado circa sotto il punto di fusione osservato una prima volta con approssimazione, e aumentando poi la temperatura molto lentamente di quinto in di quinto grado, col tenere il termometro esterno un paio di gradi solo al disopra del termometro interno. Ogni determinazione, del resto, era ripetuta due volte.

Nel raffreddamento si osservò in genere una surfusione di quattro a cinque gradi, la quale cessava però solo agitando il liquido continuamente; lasciando il liquido in riposo, la surfusione durava fino a temperatura ordinaria non solo, ma si otteneva una gelatina limpida, trasparente, uguale in apparenza al liquido.

*Iso- e levoacetildesmotroposantonina.*

Furono preparate secondo Andreocci <sup>(1)</sup>, e purificate per ripetute cristallizzazioni dall'alcool; si ottennero in cristallini bianchi prismatici, lucenti.

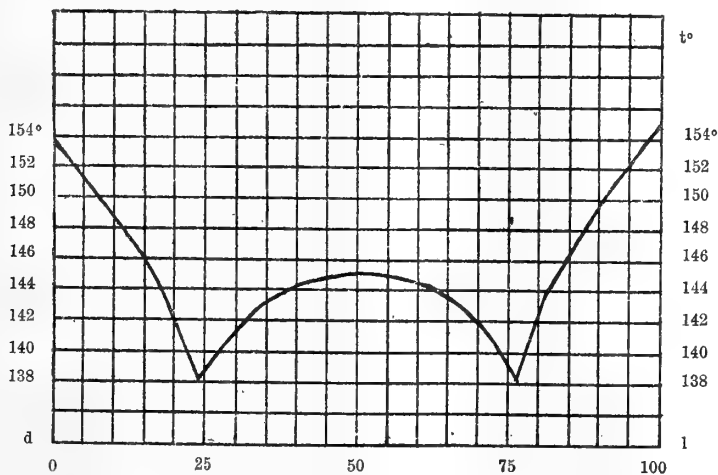


Diagramma I.

I dati e i risultati ottenuti sono raccolti nella tabella seguente e riportati nel diagramma I; nella seconda colonna della tabella ci sono le quantità adoperate delle due forme attive *d* ed *l* in grammi, nella terza le stesse quantità in percentuali nella quarta le temperature di fusione *t*° osservate.

<sup>(1)</sup> Gazz. chim. it. 28, t. 529, 1898.

|    | QUANTITÀ ADOPERATE |        | PERCENTUALE |      | t°               |
|----|--------------------|--------|-------------|------|------------------|
|    | d                  | l      | d           | l    |                  |
| 1  | —                  | —      | 100         | 0    | 153°,6<br>153°,8 |
|    | —                  | —      | 100         | 0    |                  |
| 2  | 1,4508             | 0,2445 | 86          | 14   | 146°,6           |
| 3  | 1,3142             | 0,2602 | 83,5        | 16,5 | 143°,8<br>143°,8 |
|    |                    |        |             |      |                  |
| 4  | 1,3142             | 0,4024 | 77          | 23   | 138°,8<br>138°,8 |
|    |                    |        |             |      |                  |
| 5  | 1,3142             | 0,6586 | 67          | 33   | 142°,6<br>142°,6 |
|    |                    |        |             |      |                  |
| 6  | 1,3142             | 0,9320 | 58,5        | 41,5 | 144°,4           |
|    |                    |        |             |      |                  |
| 7  | 1,3142             | 2,0795 | 39          | 61   | 144°,2<br>143°,8 |
|    |                    |        |             |      |                  |
| 8  | 0,3450             | 1,4976 | 18,5        | 81,5 | 143°,6<br>143°,8 |
|    |                    |        |             |      |                  |
| 9  | 0,1450             | 1,4976 | 9           | 91   | 149°,8<br>149°,8 |
|    |                    |        |             |      |                  |
| 10 | —                  | —      | 0           | 100  | 154°,6<br>154°,6 |
|    |                    |        |             |      |                  |

Come punto di fusione del racemo è stato ammesso 145°, valore dato da Andreocci.

I due punti eutectici furono osservati un paio di volte, disponendo le cose in modo che la temperatura nel bagno di olio di vaselina discendesse regolarmente di un grado al minuto, e badando che la cristallizzazione della miscela cominciasse presto e procedesse regolarmente: tutte e due le volte il termometro immerso nella miscela, discese già fino a 137°, risalì fino a 138°, e vi si mantenne costante per qualche minuto riprendendo poi a discendere regolarmente.

Come si vede dal diagramma, la reciproca solubilità del racemo con ciascuna delle due forme attive è quasi uguale. Teoricamente dovrebbe il corpo con punto di fusione più basso, in questo caso il racemo, essere più solubile. Questo, che è un fenomeno generale in un sistema di due corpi, è stato verificato da Centnerswer e da Adriani nei casi da loro studiati, con differenze però di punto di fusione più forti assai che non quella presente.

*Acetildesmotroposantonina e acetillevodesmotroposantonina.*

A. Andreocci (l. c.) ottenne da questi due stereomeri il racemo parziale studiato da F. Millosevich. I dati da noi ottenuti, riportati nel diagramma II, dimostrano che nei limiti delle curve di fusibilità i due stereomeri non danno altro che miscugli.



Nel diagramma II e nella tabella,  $l$  rappresenta l'acetillevodesmotropo, e  $l'$  l'acetildesmotroposantonina.

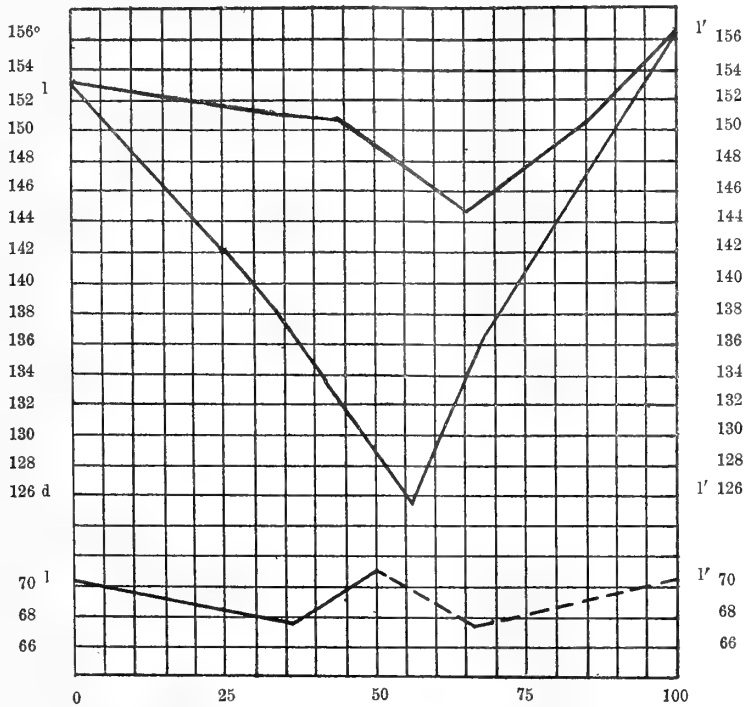


Diagramma II.

|    | QUANTITÀ ADOPERATE |        | PERCENTUALE |      | $l^\circ$        |
|----|--------------------|--------|-------------|------|------------------|
|    | $l$                | $l'$   | $l$         | $l'$ |                  |
| 1  | —                  | —      | 100         | 0    | 154°,6           |
| 2  | 1,2366             | 0,8356 | 67,6        | 32,4 | 151°,6<br>151°,6 |
| 3  | 1,6138             | 1,1440 | 58,5        | 41,5 | 151°,2           |
| 4  | 1,2366             | 0,9388 | 56,9        | 43,1 | 151°,2           |
| 5  | 1,1518             | 1,1440 | 49,9        | 50,1 | 149°<br>149°     |
| 6  | 0,8752             | 1,1440 | 43,3        | 56,7 | 147°<br>147°,4   |
| 7  | 0,6214             | 1,1440 | 35,2        | 64,8 | 144°,6<br>144°,8 |
| 8  | 0,1838             | 1,0422 | 14,9        | 85,1 | 151°,2           |
| 9  | 0,1838             | 1,1440 | 13,8        | 86,2 | 151°,6           |
| 10 | —                  | —      | 0           | 100  | 156°,6           |

Il diagramma mostra come i due stereomeri considerati non diano altro che miscugli. La curva di solubilità dell'acetildesmotroposantonina si compone di due rami, il primo dei quali ha l'andamento di una curva di soluzioni solide. Poichè le indicazioni di un diagramma di stato non sono valide che per i limiti di temperatura compresi nelle curve di fusibilità, poteva darsi che il racemo parziale di Andreocci fusibile a 142° esistesse a temperature inferiori.

Per continuare la nostra ricerca abbiamo dunque applicato il sopra ricordato metodo di Bruni, scegliendo come solvente la naftalina. Abbiamo anzitutto esaminato la curva di fusibilità dell'acetillevodesmotroposantonina colla naftalina e determinato il punto e la concentrazione eutectica di questa curva.

Preparata poi una soluzione eutectica corrispondente, abbiamo aggiunto della acetildesmotroposantonina. Poi abbiamo preparato una soluzione eutectica di naftalina e di miscuglio inattivo, e abbiamo a questa aggiunto dell'acetillevodesmotroposantonina. Trattandosi di un racemo parziale si sarebbe dovuto determinare la curva intieramente. Ci si contentò della metà, perchè il punto eutectico del miscuglio acetildesmotroposantonina + naftalina risultò vicinissimo a quello del miscuglio acetillevo + naftalina. I risultati ottenuti sono raccolti nella seguente tabella, in cui, senza tener conto della quantità di solvente adoperata, sono riportate solo le proporzioni reciproche delle due forme attive.

|   | QUANTITÀ ADOPERATE |        | PERCENTUALE |      | t°    |
|---|--------------------|--------|-------------|------|-------|
|   | l                  | l'     | l           | l'   |       |
| 1 | —                  | —      | 100         | 0    | 70°,6 |
| 2 | 0,2806             | 0,0394 | 87,7        | 12,3 | 69°,6 |
| 3 | 0,2806             | 0,0980 | 75          | 25   | 68°,6 |
| 4 | 0,3893             | 0,2569 | 60,2        | 39,8 | 68°,6 |
| 5 | 0,2569             | 0,2569 | 50          | 50   | 71°   |

I dati sono riportati nella curva III del diagramma II, che mostra nettamente l'esistenza di un racemo, il cui punto eutectico è 71°, poco superiore quindi al punto eutectico della forma attiva; è un caso simile a quello delle soluzioni di canforossima in fenantrene studiato da Adriani.

Il racemo parziale di Andreocci, fusibile a 142°, esiste dunque intorno ai 70°, e prima di 142° o intorno a 142° si trasforma in miscuglio; a 144°,6 certamente non esiste più altro che il miscuglio delle due forme attive. Il caso di passaggio da racemo a conglomerato era stato descritto teoricamente da Roozeboom, ma non ancora studiato sperimentalmente.

*Acetildesmotroposantonina e acetilisodesmotroposantonina.*

Furono preparate secondo Andreocci. L'acetilisodesmotroposantonina, preparata trattando con anidride acetica e acetato di sodio la isodesmotroposantonina trattiene volentieri un poco di questa sostanza, sicchè, mentre nel solito tubicino per punti di fusione pare una sostanza pura nel nostro apparecchio si comportava come un miscuglio, con punto di fusione di parecchi gradi più basso del normale. Noi l'abbiamo sempre accuratamente purificata, trattandola a freddo con soluzione di soda al 3-4 %, che scioglie la levodesmotroposantonina e lascia l'acetilderivato, e cristallizzando questo tre o quattro volte dall'alcool.

La stessa cosa si dica dell'acetillevoderivato; anzi per questo è necessario assolutamente far bollire la miscela di levodesmotropo con anidride acetica e acetato di sodio non solo mezz'ora, come prescrive Andreocci, ma due o tre ore, finchè il liquido non si sia colorato fortemente in bruno; se no si ha sempre un prodotto molto impuro.

I risultati ottenuti sono raccolti nella seguente tabella e nella curva II del diagramma II, la quale dimostra che nei limiti delle curve di fusibilità non esistono che miscugli.

|    | QUANTITÀ ADOPERATE |        | PERCENTUALE |      | t°               |
|----|--------------------|--------|-------------|------|------------------|
|    | d                  | l'     | d           | l'   |                  |
| 1  | —                  | —      | 100         | 0    | 153°,6           |
| 2  | 1,3052             | 0,1208 | 91,6        | 8,4  | 148°,8<br>148°,8 |
| 3  | 1,0760             | 0,3680 | 74,6        | 25,4 | 142°,0<br>142°,0 |
| 4  | 0,8680             | 0,3680 | 70,3        | 29,7 | 140°,2<br>140°,2 |
| 5  | 1,0760             | 0,5780 | 64,1        | 34,9 | 137°,8<br>137°,8 |
| 6  | 1,0760             | 0,7738 | 58,2        | 41,8 | 133°,6<br>133°,6 |
| 7  | 1,0760             | 0,8900 | 54,8        | 45,2 | 131°,8<br>131°,8 |
| 8  | 1,0760             | 1,0844 | 49,8        | 50,2 | 128°,8<br>128°,8 |
| 9  | 1,0760             | 1,2148 | 47          | 53   | 127°,4<br>127°,4 |
| 10 | 1,0760             | 1,4472 | 42,7        | 57,3 | 127°,6<br>127°,4 |
| 11 | 0,3612             | 0,7888 | 31,4        | 68,6 | 136°,4<br>136°,2 |
| 12 | 0,1540             | 0,7888 | 16,3        | 83,7 | 146°,4<br>146°,4 |
| 13 | —                  | —      | 0           | 100  | 156°,6           |

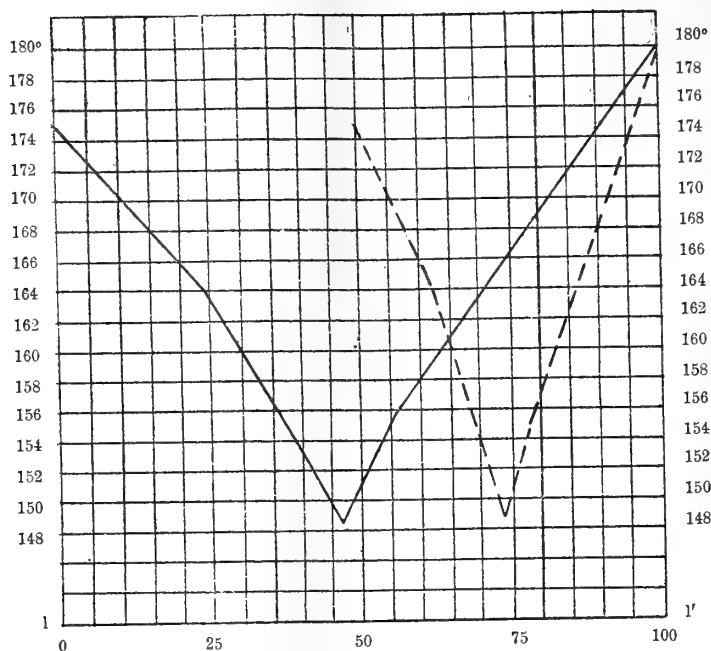


Diagramma III.

*Acido desmotroposantonoso e acido levodesmotroposantonoso.*  
I risultati sono riportati nel diagramma III.

|    | QUANTITÀ ADOPERATE |        | PERCENTUALE |      | t°             |
|----|--------------------|--------|-------------|------|----------------|
|    | l'                 | l      | l'          | l    |                |
| 1  | —                  | —      | 100         | 0    | 175°           |
| 2  | 0,9160             | 0,1970 | 82,4        | 17,6 | 167°           |
| 3  | 0,9160             | 0,2906 | 76          | 24   | { 164°<br>164° |
| 4  | 0,9160             | 0,3906 | 70,2        | 29,8 | { 160°<br>160° |
| 5  | 0,9160             | 0,4950 | 65          | 35   | 156°,6         |
| 6  | 0,9226             | 0,8426 | 52,3        | 47,7 | { 149°<br>149° |
| 7  | 0,6000             | 0,6000 | 50          | 50   | 151°           |
| 8  | 0,7420             | 0,7404 | 49,8        | 50,2 | 151°           |
| 9  | 0,7420             | 0,8426 | 46,9        | 53,1 | 153°,6         |
| 10 | 0,6000             | 0,7404 | 44,8        | 55,2 | { 155°<br>155° |
| 11 | 1,0044             | 0,3032 | 23,1        | 76,9 | 167°,4         |
| 12 | —                  | —      | 0           | 100  | 180°           |

L'acido desmotroposantonoso è il preteso racemo parziale; l'acido levodesmotroposantonoso dovrebbe essere uno dei suoi componenti.

Se il diagramma avesse rivelato l'esistenza di un composto equimolecolare, si sarebbe avuta la dimostrazione che l'acido desmotroposantonoso non è un racemo parziale, entrando esso stesso a costituirne uno. Il diagramma invece non mostra che miscugli.

Il racemo può però esistere a temperature inferiori, e noi ci riserviamo di estendere la ricerca in questo senso.

La linea punteggiata nel diagramma indica l'andamento della curva calcolato coll'ipotesi che l'acido desmotroposantonoso sia veramente un racemo parziale.

*Acido desmotroposantonoso e acido isodesmotroposantonoso.*

Anche qui i due stereomeri non danno che miscugli, come si vede dal diagramma IV.

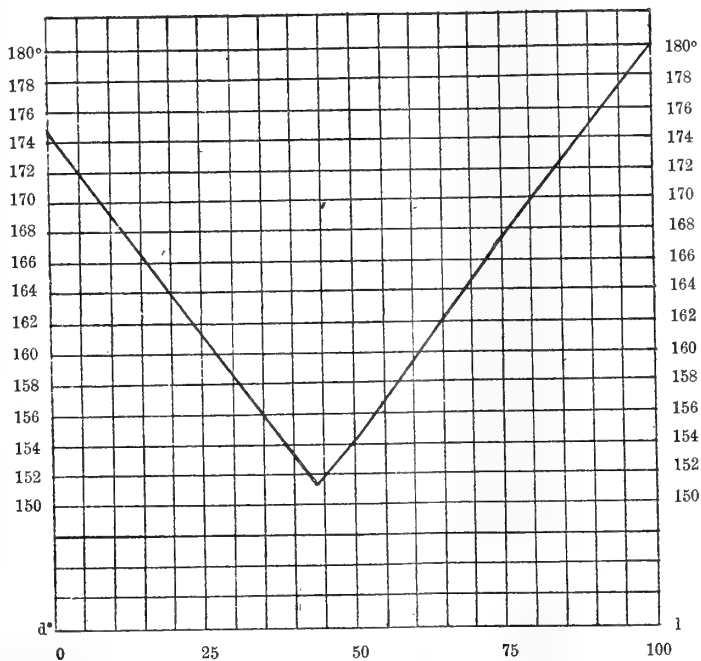


Diagramma IV.

|   | QUANTITÀ ADOPERATE |        | PERCENTUALE |      | t°     |
|---|--------------------|--------|-------------|------|--------|
|   | l'                 | d      | l'          | d    |        |
| 1 | —                  | —      | 100         | 0    | 175°   |
| 2 | 1,0592             | 0,5523 | 65,8        | 34,2 | 156°,4 |
| 3 | 0,7150             | 0,6000 | 54,4        | 45,6 | 152°   |
| 4 | 0,6000             | 0,6000 | 50          | 50   | 154°   |
| 5 | 0,7150             | 0,8540 | 45,6        | 54,4 | 156°,4 |
| 6 | 0,7150             | 1,9440 | 26,8        | 73,2 | 167°   |
| 7 | —                  | —      | 0           | 100  | 180°   |

I risultati ottenuti si possono così riassumere:

1. Resta stabilita l'esistenza dell'acetildesmotroposantonina racemica. Ci proponiamo di esaminare ancora l'esistenza della desmotroposantonina inattiva, la quale sarebbe generata dall'unione della isodesmotroposantonina che fonde a 188° e ha potere rotatorio = + 129,7, e della levodesmotroposantonina, che fonde a 194° ed ha potere rotatorio = — 139,4.

I due costituenti non appartengono quindi alla stessa coppia di antipodi, e il prodotto della loro combinazione molecolare dovrebbe essere un racemo parziale. Andreocci ne parla invece come di un racemo normale, e colloca i due componenti nella stessa coppia perchè tutti i loro derivati si comportano come antipodi.

2. È stata stabilita l'esistenza del racemo parziale di Andreocci intorno ai 70° e il suo passaggio a conglomerato a temperature superiori.

3. Sono stati studiati altri tre sistemi di conglomerati.

**Chimica.** — *Il cicloesano come solvente crioscopico* (1). Nota di LUIGI MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota fa seguito a quella dallo stesso titolo già pubblicata in questi Rendiconti (2).

Il cicloesano impiegato venne acquistato dalla ditta Poulenc Frères di Parigi: esso fu purificato secondo le indicazioni di Sabatier, cioè dibattendolo convenientemente con un miscuglio di acido solforico e di acido nitrico della densità voluta. Si usò come solvente la parte bollente a 81°-81°,5, che solidificava a + 6°,2.

Le ricerche ora compiute, sebbene non siano ancora state estese a tutte quelle classi di sostanze, che ho intenzione di esaminare, permettono già di trarre alcune conclusioni notevoli. Riassumerò qui brevemente i risultati principali senza riportare i dati sperimentali relativi, i quali richiederebbero uno spazio troppo grande: mi riservo quindi di pubblicare altrove per esteso i particolari.

La costante di depressione molecolare del cicloesano ( $k = 203$ ) era già stata stabilita nella 1ª Nota (loc. cit.); ora posso aggiungere altre determinazioni, che la riconfermano; infatti:

| Corpi sciolti                                | Media del valore di $k$ |
|----------------------------------------------|-------------------------|
| Naftalina . . . . .                          | 199                     |
| Etere metilnonilico . . . . .                | 200                     |
| Etere metilcaprilico . . . . .               | 202                     |
| Etere metileptilico . . . . .                | 196                     |
| Etere metilcapronico . . . . .               | 198                     |
| Determinazioni fatte nella 1ª Nota . . . . . | 203                     |
|                                              | <hr/>                   |
| Media generale . . . . .                     | 200                     |

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(2) 16, I, 942.

Rimane per tal modo confermato che il valore della costante d'abbassamento molecolare del cicloesano è assai elevata, e viene stabilita essere

$$k = 200.$$

Dopo ciò venne presa in esame una serie di sostanze appartenenti alle varie classi seguenti:

- 1) derivati alogenati;
- 2) alcoli;
- 3) ossime;
- 4) fenoli;
- 5) chetoni;
- 6) acidi carbossilici;
- 7) amidi e anilidi;
- 8) nitroderivati.

Naturalmente questa scelta venne fatta per mettere meglio in evidenza il comportamento del cicloesano come solvente crioscopico.

Tutte le sostanze qui usate furono acquistate dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino e vennero convenientemente purificate.

I. *Derivati alogenati.* — Sperimentai per ora solo con *p*-diclorobenzolo e con tribromofenolo simmetrico. Appare però dai risultati avuti che i derivati alogenati hanno comportamento normale, cosa che era prevedibile. È da notarsi che il tribromofenolo ha comportamento normale sebbene contenga un ossidrilile nella molecola, e per questo è in contraddizione col comportamento di tutte le altre sostanze ossidrilate finora studiate (vedi in seguito). Occorrono altre ricerche per interpretare questo comportamento, ed al riguardo è bene osservare che il prof. Paternò (1) ebbe valori quasi normali per la stessa sostanza sciolta in benzolo.

II. *Alcoli.* — Vennero usati l'alcool amilico terziario, l'alcool amilico di fermentazione, l'alcool butilico secondario, l'alcool isobutilico, il mentolo ed il borneolo. Tutti quanti, quando vengono sciolti in cicloesano, presentano quella stessa anomalia crioscopica, che mostrano quando vengono sciolti in benzolo o in altri idrocarburi (vedi i celebri lavori di Raoult, Paternò, Beckmann ed altri). Già a concentrazioni assai piccole (inferiori a 1 %) si hanno valori pei pesi molecolari quasi doppî del teorico, e tali valori crescono assai rapidamente colla concentrazione. Il fenomeno di associazione (poichè questa è la spiegazione che si suole ammettere per tali anomalie) è quindi molto manifesto: anche qui valgono in buona parte le osservazioni già fatte da Biltz per sostanze analoghe sciolte in benzolo. Secondo Biltz (2),

(1) Gazz. Chim. It., 1889, 640.

(2) Zeit. f. phys. Ch., 29, 249 (1899).

la capacità degli alcoli a dare, in soluzione concentrata, pesi molecolari più grandi, dipende dalla loro grandezza molecolare; inoltre su ciò pare che influisca anche la posizione dell'ossidrile. Egli dimostra questo graficamente in modo assai chiaro con un sistema di rappresentazione già proposto da Auwers.

Il numero di alcoli ora adoprati non è sufficiente per risolvere tale questione, e però mi riservo di continuare lo studio in proposito.

III. *Ossime*. — In generale le ossime non sono solubili in cicloesano, o lo sono troppo poco, perchè sia permesso di compiere tal genere di ricerche. Difatti la piperonaldossima, la metanitrobenzaldossima e l'isonitrosocanfora si mostrarono praticamente insolubili nel cicloesano al suo punto di solidificazione. Potei invece eseguire determinazioni colla canforossima, colla carvonossima, coll'acetofenonossima.

In tutti i casi ebbi valori anormalmente elevati pei pesi molecolari, e ciò fin dalle più piccole concentrazioni. Queste sostanze quindi presentano in modo spiccato anche nel cicloesano il fenomeno di associazione.

IV. *Fenoli*. — Dopo i risultati precedenti, che dimostrano come il cicloesano si comporti analogamente al benzolo, era facile prevedere che i fenoli dovevano anch'essi dare valori pei pesi molecolari superiori al teorico. E per vero l'*o*-cresolo, il *m*-cresolo, il *p*-cresolo, il timolo [e il fenolo: vedi Nota 1<sup>a</sup>] mi diedero valori tutti anormalmente grandi. Insolubili si trovarono: l' $\alpha$ - e  $\beta$ -naftolo, la floroglucina, la pirocatechina, l'idrochinone, l'eugenolo. Finora i vari sperimentatori trovarono sempre che i corpi di natura fenolica sono associati se sciolti in idrocarburi: però è da notare che l'associazione in benzolo od in naftalina non presenta valori così elevati come nel cicloesano. Giacchè, mentre il prof. Paternò <sup>(1)</sup> trovò che il timolo sciolto in benzolo si mostra lievemente associato, nel caso mio l'associazione è ben spiccata. Anche il fatto riscontrato da Auwers <sup>(2)</sup>, che il valore della anomalia cambia colla diversa posizione dell'ossidrile, perchè i derivati *orto* sono pressochè normali, mentre i *para* fortemente anomali ed i *meta* lo sono meno dei *para*, ha qui una certa conferma: le tre serie di derivati mostrano anomalie che stanno fra loro in quel rapporto voluto da Auwers.

V. *Chetoni*. — Sino ad ora le sostanze contenenti il gruppo chetonico si mostrarono, nella maggior parte dei casi, normali, se sciolte in idrocarburi; solo talvolta si ebbero anomalie, le quali vennero spiegate ammettendo l'esistenza di forme enoliche accanto a quelle chetoniche propriamente dette. Nel caso del cicloesano invece, osserviamo una anomalia spiccata e costante già fin dalle piccole concentrazioni, anomalia che potrebbe essere attribuita alla presenza di forme enoliche, se tale fenomeno non si verificasse anche in

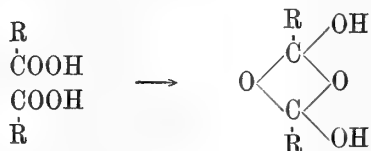
<sup>(1)</sup> Gazz. Chim. It., 1889, 640.

<sup>(2)</sup> Ber. d. deut. ch. Ges., 28, 2878.



quei casi in cui la forma enolica mal si concilia colla costituzione della sostanza. È questo il caso del benzofenone.

Evidentemente qui, oltrechè l'associazione prodotta dalla presenza dell'ossidrile enolico, deve intervenire una associazione delle molecole chetoniche; ed io non sono alieno dal pensare che nello stesso modo che si ammette possa avvenire l'associazione delle molecole degli acidi carbossilici (che sono sempre associati in idrocarburi) secondo lo schema:



anche pei chetoni possa ammettersi l'accoppiamento secondo uno schema analogo:



I chetoni con cui sperimentai sono: l'acetone, il metiletilchitone, l'acetilacetone, l'etere acetacetico, l'acetofenone, il benzofenone, l'o-metilcicloesano, il p-metilcicloesano. Il fenantrenchinone ed il benzoino sono insolubili in cicloesano.

Un tale comportamento per i chetoni, fa supporre che anche le aldeidi saranno in grado di fare altrettanto. È quanto sto cercando ora.

VI. *Acidi carbossilici.* — Anche nel cicloesano gli acidi carbossilici si comportano come in tutti gli altri idrocarburi usati finora in crioscopia: sono cioè associati fin dalle più piccole concentrazioni. Ciò si riconobbe studiandovi il comportamento dell'acido acetico e dell'acido benzoico. L'acido salicilico non è solubile.

VII. *Amidi e anilidi.* — Purtroppo le amidi sono sostanze quasi insolubili in cicloesano, ciò che non permette di far le misure; così l'acetamide, la propionamide ecc. non si sciogliono. Neppure le anilidi vi sono facilmente solubili. Potei fare letture colla sola metilacetanilide, la quale si mostrò normale (concentrazioni inferiori a 1%).

VIII. *Nitroderivati.* — Dagli studî precedenti risulta che i nitroderivati, sia aromatici, sia grassi, hanno comportamento normale se sciolti in idrocarburi; almeno se si opera a piccole concentrazioni. Nel cicloesano invece sono tutti più o meno associati, e questa associazione cresce abbastanza rapidamente colla concentrazione. Così si comportarono il nitrobenzolo, l'o-nitrotoluolo, il m-nitrotoluolo, il p-nitrotoluolo, il nitrometano, il nitroetano.

In generale i nitroderivati non sono molto solubili in cicloesano; i polinitroderivati poi lo sono meno ancora: così l'acido pierico, il cloruro di picrile sono insolubili.

Come appendice faccio qui seguire alcune ricerche da me fatte sull'uso del cicloesano in ebullioscopia.

Queste misure, unitamente ad altre in corso, fanno parte di un gruppo di determinazioni rivolte a stabilire se i valori anormalmente alti ottenuti pel peso molecolare del cicloesano sciolto in cicloesano (<sup>1</sup>) siano da attribuirsi a formazione di soluzione solida, oppure alla presenza di ossidrilie (che si originerebbe per tautomeria dal cicloesano), oppure a polimerizzazione dovuta al gruppo chetonico.

Nella determinazione della costante di innalzamento molecolare vennero impiegati i seguenti composti:

| Corpo sciolto               | Media del valore di <i>k</i> |
|-----------------------------|------------------------------|
| Naftalina . . . . .         | 27,43                        |
| Benzile . . . . .           | 27,06                        |
| Difenile . . . . .          | 27,86                        |
| Benzoato fenilico . . . . . | 27,79                        |
| Media generale . . . . .    | 27,53                        |

Le misure ebullioscopiche compiute riguardano per la maggior parte sostanze chetoniche; ma non essendo tale ricerca così avanzata da permettere considerazioni generali, mi riservo di ritornare quanto prima su questo argomento.

CONCLUSIONE.

Il numero di corpi studiati e specie quello delle varie classi non è ancora sufficiente, perchè si possano trarre quelle conclusioni a cui intendo giungere col proseguimento di tale studio. Ad ogni modo quello che per ora con certezza appare è che il cicloesano non è un buon solvente crioscopico, cioè tale da poter servire per determinare i pesi molecolari di sostanze ignote, e questo perchè, oltre a non eliminare i fenomeni di associazione presentati dalle sostanze ossidrilate e dalle carbossilate, presenta ancora fenomeni di associazioni per altre e sopra tutto per i nitroderivati e per i chetoni. Il cicloesano quindi è da ritenersi fin d'ora come un solvente associante in modo anche maggiore di quanto si avvera pel benzolo e la naftalina, tale cioè che non riesce a scindere completamente, neppure a diluizioni assai grandi, quei complessi molecolari che invece si trovano scissi negli altri solventi finora ritenuti associanti.

(<sup>1</sup>) Mascarelli e Benati, Gazz. Ch. It., 37, II, 527.

**Fisica.** — *Intorno all'azione della luce ultravioletta su d'uno spinterometro.* Nota di R. MARZETTI, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

Questa Nota sarà pubblicata in un prossimo fascicolo.

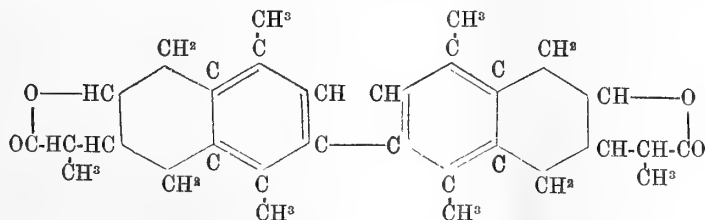
**Chimica** — *Elettrolisi della santonina e dei suoi derivati.* Nota di ERNESTO PANNAIN, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

In una serie di ricerche, eseguite per studiare l'azione della corrente elettrica sopra alcune sostanze organiche in diversi solventi, ho voluto vedere quali trasformazioni potessero subire la santonina e i suoi derivati.

Una soluzione di 10 gr. di santonina in 150-180 cc. di acido acetico, diluita con 100-120 cc. di acqua, fu sottoposta all'azione della corrente generata da quattro accumulatori in serie; servirono da elettrodi un cono di platino per analisi elettrolitiche come catodo e un cilindro ugualmente di platino di cm. 3,5 di diametro e 4 di altezza come anodo. La tensione agli elettrodi era di 7-8 volt e la intensità di corrente di 0,2-0,3 amp.

Al passaggio della corrente si notava un lento sviluppo di gas ad entrambi gli elettrodi; il liquido leggermente ingialliva, anche evitando l'azione della luce, e, dopo 4-5 ore, una sostanza bianca depositavasi sul cono, andando poi a cadere sul fondo del recipiente.

Dopo 20-30 ore si raccolse sopra un filtro la sostanza (oltre 5 gr.), si lavò con acido acetico diluito e poi con acqua, e si seccò nel vuoto. Era una polvere leggermente gialliccia, molto solubile in benzolo e poco in alcool e in etere, dai quali solventi fu purificata, per successive cristallizzazioni. Il punto di fusione e l'analisi elementare dimostrarono che era Santonone.



L'azione della corrente elettrica sulla soluzione di santonina in acido acetico diluito determina la riduzione del gruppo CO e la condensazione di due molecole con eliminazione di acqua.

Questo risultato mi indusse ad estendere l'esperienza ad altre sostanze organiche nelle medesime condizioni.

Eseguii l'elettrolisi del benzofenone, sciogliendone 2 grammi in 20 cc. di acido acetico e diluendo con 10 cc. di acqua. Ne ottenni il Benzopinacone.

Allo scopo di completare lo studio dell'elettrolisi delle soluzioni di sostanze organiche in acido acetico, sia con elettrodi di platino che di altro metallo, ho in corso esperienze sopra derivati della santonina e sopra altre sostanze (acido santónico, artemisina, canfora, derivati della purina, ecc.).

A lavoro compiuto ne farò noto il risultato, insieme a quello delle elettrolisi delle soluzioni alcaline della santonina e dei suoi derivati, non avendo ancora identificati i prodotti ottenuti.

**Chimica.** — *Sui prodotti di ossidazione dell'artemisina.* Nota di ENRICO RIMINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata in un prossimo fascicolo.

**Geologia.** — *Nummuliti oligoceniche di Laverda nel Vicentino.* Nota di MARIA RAVAGLI, presentata dal Socio CARLO DE STEFANI.

Il materiale in istudio, appartenente alla collezione del fu senatore Andrea Secco, collezione che ora si trova nel Museo di geologia di Firenze, mi fu consegnato dal dott. Canestrelli, che si occupò della fauna di Val di Laverda (Canestrelli, *Revisione della fauna oligocenica di Laverda.* Atti dell'Accademia dei Lincei, vol. XVI, ser. 5<sup>a</sup>, fasc. 8<sup>o</sup>, Roma 1907). Le nummuliti, in parte isolate, sono in ottimo stato di conservazione; anche i caratteri esterni si possono studiare benissimo.

La serie ascendente degli strati in Laverda sarebbe, secondo Oppenheim (*Die Priabonaschichten und ihre Fauna*, pag. 13, *Paleontographica*, 1900-1901):

1. Marne con *Nummulites laevigatus* Lam. Spilecco. Eocene inferiore.
2. Banchi a *Pachiperna Suessi* Oppenh.
3. Calcari a *Nummulites intermedius* d'Arch. } Priaboniano.
4. Conglomerati di Laverda
5. Calcare ad *Echini* } Oligocene.
6. Marne di Laverda
7. Tufi di Gnata e Sangonini
8. Tufi superiori di Sangonini con *Trochus Lucasianus* Brogn. Oligocene medio.

Oppenheim ritiene dunque che il calcare contenente le nummuliti appartenga all'Eocene superiore o Priaboniano; si vedrà invece come esso rappresenti il vero Oligocene, che perciò a Laverda, anche secondo le osservazioni del prof. De Stefani, riposerebbe direttamente e con discordanza sull'Eocene inferiore, rappresentato dalle marne di Spilecco a *N. laevigatus* Lam., le quali sono talora verticali e in parte rovesciate sopra l'Oligocene.

Le specie nummulitiche trovate sono in numero di otto con qualche varietà. Già Oppenheim (*Ueber die venetianischen Nummuliten Tertiärs*, 1894, Berlin) ne cita tre, cioè:

*Bruguieria intermedia* d'Arch.

” *Fichteli* Mich.

*Paronea vasca* Joly et Leym.

Aggiungo la:

*P. Boucheri* de la H.

” ” var. *variabilis* Parisch.

” *Bouillei* de la H.

” *Laverdae* n. sp.

” *Fichteli* var. *Vialei* Parisch.

” *Fabiani* Prever.

” ” var. A. n.

” *sub Fabiani*.

” ” var. B. n.

Le specie indicate sono generalmente associate tra di loro in tutte le località oligoceniche del Piemonte e dei Colli Berici; l'*habitat* di alcune di esse è assai esteso; per es. la *N. Boucheri* var. va dall'Eocene superiore allo Stampiano.

Le *B. intermedia* e *Fichteli*, eccettuate poche varietà indeterminate di quest'ultima, cominciano dal Tongriano e risalgono allo Stampiano; si trovano tutte in molte località del Piemonte e del Veneto.

La *P. vasca* si ritrova nel Piemonte, a S. Croce, Monte Rivarossa e Giara (Tongriano inferiore): nel Veneto, a Monte Grumi presso Castel Gomberto, Mossano, ecc.

La *P. Boucheri* nel Piemonte a Gassino, nel Veneto a Mossano, Sangonini, Crosara, Porto S. Felice presso Verona.

Anche la *P. Boucheri* var. *variabilis* è comune a Grogardo, Ponzone, Lerma nel Tongriano medio e superiore.

Le *B. Fichteli* e *intermedia* si trovano nelle località Oligoceniche piemontesi di Sassello, Carcare, Dego Cassinelle, Costalupara (Tongriano e Stampiano), si ritrovano anche a Gassino in un piccolo banco sabbioso-arenaceo alla Costa Battaina nella strada di Tondenito, immediatamente sotto un conglomerato tongriano, al quale piano, secondo alcuni autori, dovrebbe

appartenere anche il calcare a dette nummuliti. La *B. Fichteli* var. *Vialei* Parisch è comunissima a Cassinelle con le specie accennate.

La *sub Fabiani*, che quasi certamente non è altro che la *N. problematica* Tellini, fu, da questi, trovata a Gassino alla Costa Battaina, probabilmente nel Tongriano: ma essa si trova anche nell'Eocene superiore a Priabona e nel Bartoniano a Biarritz; è accompagnata a Laverda dalle specie citate del Tongriano, *P. vasca*, *Boucheri*, *B. intermedia*, *Fichteli*.

La *P. Bouillei* si trova predominante nei terreni oligocenici. Il piano dunque che racchiude queste nummuliti è in Piemonte e nel Veneto il *Tongriano*; in base a questi dati concludo essere anche gli strati nummulitici di Laverda appartenenti al Tongriano. Tra i fossili raccolti non ritrovai alcun individuo di *Orbitoides*.

*Paronea Boucheri* (de la Harpe) 1879.

(Tav. I, fig. 1).

1853. *Numm. vasca* (pars) d'Arch. — *Monogr. d. Numm.*, pag. 145, tav. IX, fig. 12.  
 1880. " *Boucheri* de la Harpe. — *Étude des Numm. de la Suisse*, pag. 179, tav. VII, fig. 35-39.  
 1888. " " " — Tellini, *Numm. dell'A. It. Occ.*, pag. 208.  
 1906. " " " — Parisch, *Di alcune Numm. e Orb.*, pag. 81 fig. 33-35.

Diam. 3-3,5 mm.; spessore 1-1,3 mm.

Giri 4-5.

Setti 5-6 in  $\frac{1}{4}$  del secondo giro.

" 7-8 " dell'ultimo giro.

Piccola nummulite lenticolare, rigonfia, con superficie coperta di strie nettamente visibili, diritte o poco ricurve. Nella sezione orizzontale la spira si presenta regolare o sub-regolare, a passo ampio, crescente come 1 a  $1\frac{1}{2}$ . Lamina sottile, che cresce poco durante tutto il corso; camera centrale circolare; le due prime camere seriali semilunari addossate alla centrale. Setti sottili, alti, poco inclinati, generalmente molto ricurvi nella metà superiore; sono anche leggermente flessuosi. Camere alte, falciformi: gli esemplari di Laverda corrispondono a quelli descritti dal de la Harpe e differiscono da quelli di Gassino, descritti dal Tellini, per la lamina, che nei miei esemplari è molto sottile, e che invece in quelli raggiunge quasi per lo spessore l'altezza delle camere. Si trova comune presso Possagno, a Mossano, Sangonini, Crosara, Brendola ecc.

*P. Boucheri* var. *variabilis* Tell.

(Tav. I, fig. 2).

1877. *Numm. striata* var. *alpestris* de la Harpe. — *Note sur les Numm. des Alpes Occ. Soc. Helv. S. Nat. Lausanne*.  
 1888. " *variabilis* Tell. *Numm. terz. Al. It. Occ.*, pag. 38, tav. VIII, fig. 7 a, c.  
 1906. *Paronea Boucheri* var. *variabilis* Tell. — Parisch., *Di alcune Numm. e Orb. ecc.*, pag. 81, tav. I, figg. 36-40.

Diametro 1,8-2,5 mm., spessore 0,7-0,9 mm.

Giri 4-5.

Setti in numero di 3-4 in  $\frac{1}{4}$  del secondo giro.

" " " 5 " " terzo "

Superficie ornata di strie nettamente visibili, raggianti dal centro. Nella sezione orizzontale si vedono 4 o 5 giri a passo crescente in piccolo rapporto. Lamina a spessore regolarmente crescente dal centro al margine; in media è uguale a metà o un terzo dell'altezza delle camere. Setti inclinati, quasi diritti, a foglietti settali, per lo più distinti, che divaricano un po' all'incontro col soffitto, e formano nell'insieme un piccolo triangolo. Camera centrale circolare, prima camera seriale caratteristica, semilunare; le altre camere regolari. Comune a Laverda.

*P. vasca* Joly et Leym. 1848.

(Tav. I, fig. VII).

1853. *Numm. vasca* J. et Leym. — d'Arch. et H., *Monogr.*, pag. 145, tav. IX, fig. 11 a, b, d, n. 11 c.  
1883. " " " " — de la Harpe, *Étude Numm. Swiss., par. III*, pag. 177, tav. VII, fig. 24-32.  
1788. " " " " — Tellini, *Numm. dell'A. It. Occ.*, pag. 193.  
1956. " " " " — Parisch, *Di alcune Numm. Orb.*, pag. 80, tav. I, fig. 23-32.

Dimensioni 8 mm.

Giri 7-8

Setti in num. di 8 in  $\frac{1}{4}$  del quarto giro.

" " " 11 " " settimo "

Conchiglia lenticolare, rigonfia, con strie talvolta diritte, talvolta fortemente contorte verso il centro.

Spira regolare crescente come nella forma a megasfera. La lamina, di spessore circa  $\frac{1}{3}$  o  $\frac{1}{5}$  dell'altezza delle loggie, cresce, ma molto lentamente. I setti sottili sub-regolari si allontanano man mano che si va verso la periferia; sono poco inclinati, ricurvi nella parte superiore, un poco flessuosi. Si presenta molto simile alla compagna a megasfera.

Si trova a Monte Grumi presso Castel Gomberto, Mossano, Laverda, Monte Rivarossa, ecc.

*P. Laverdae* n. sp.

(Tav. I, fig. 9).

Diam. 4 mm., spessore 1,8 mm.

Giri 6-7.

Setti in num. di 3 in  $\frac{1}{4}$  del terzo giro.

" " " 5 " " quarto "

" " " 5-6 " " quinto "

Nummulite lenticolare, leggermente rigonfia al centro. Giri 7, con passo crescente nei primi giri come 1 a 1,5, nel sesto giro con rapporto minore; l'ultimo giro è doppio del precedente. Setti un po' inclinati alla base, ricurvi molto nella parte superiore in modo da formare un semicerchio. La loro

estremità superiore affilata tappezza la volta delle camere. La lamina spirale ha spessore eguale ad  $\frac{1}{3}$  dell'altezza delle loggie, che cresce dal centro al margine. Manca la camera centrale, ed altre sono alte, falciformi. La superficie è liscia, con strie poco visibili.

Questa specie è molto vicina alla *Numm. Bouillei* de la Harpe (*Études des Numm. suisses* ecc.), ma presenta la lamina più spessa, i setti meno numerosi e inclinati alla base. Il numero dei giri è inoltre maggiore.

Si potrebbe riavvicinare alla *Hantk. Crispa* Ficht et Moll. figurata dal Prever (*Le Numm. della Forca di Presta e dei dintorni di Potenza*, tav. IV, figg. 28-31); ma i setti sono meno numerosi e inclinati, mentre in quella sono dritti, perpendicolari alla loro lamina e più numerosi.

Rara a Laverda.

*P. Bouillei* de la Harpe 1879.

1879. *Numm. Bouillei* de la Harpe, *Numm. Falaises de Biarritz*. Bull. S. de Borda a Dax, pag. 142, tav. I, fig. 1-3.  
1906. *Paronea* " " " Parisch, *Di alcune Numm. e Orb.* ecc., pag. 78, tav. I fig. 25-26.  
1908. *Numm.* " " " Fabiani, *Paleont. Colli Berici*, pag. 52.

Dimensione 3,7-4 mm.

Giri 5-6.

Setti in num. di 4 in  $\frac{1}{4}$  del terzo giro.

" " " 6-7 " " quinto "

Nummulite di forma lenticolare, pochissimo rigonfia verso il centro; sulla superficie scorrono leggerissime strie.

La spira è sub-regolare, a svolgimento rapido, poichè il passo cresce nel rapporto di 1 a 1  $\frac{1}{2}$  nei giri centrali, nel quinto giro in rapporto maggiore, circa 1 a 2. La lamina spirale ha spessore crescente dal centro con regolarità; nel quinto giro lo spessore è massimo. Devo notare che esso è maggiore negli esemplari di Laverda che in quelli descritti dal de la Harpe. I setti sono alti, sottili, perpendicolari, dritti alla base; circa a metà della loro altezza si incurvano molto e tappezzano visibilmente le camere, che sono alte e falciformi. Rara a Laverda.

*Brugueria Fichteli* Mich. 1841.

(Tav. I, figg. 3, 6).

1841. *Numm. Fichteli* Mich., *Saggio stor. Rizop. Caratt.*, pag. 44, tav. III, fig. 7.  
1853. " " " D'Arch. et H., *Monogr.* ecc., pag. 100, tav. III, fig. 5.  
1853. " *garansensis* Leym. D'Arch et H. *Monogr.*, tav. II, fig. 7-9, non 6 a.  
1888. " *Fichteli* Mich. Tellini, *Numm. dell'Al. It. Occ.*, pag. 220.  
1906. *Br.* " " Parisch. *Di alcune numm. e Orb.* ecc., pag. 87, tav. II, fig. 17-23.

Diametro 4-4,5 mm., spessore 0,9 mm.

Giri 7.

Setti in num. di 5 in  $\frac{1}{4}$  del quarto giro.

" " " 7-8 " " settimo "



Nummulite piana, ricoperta alla superficie da un reticolo molto evidente. Le maglie sono talvolta regolari, spesso invece formano una rete irregolare. La specie tipica mostra sette giri, con andamento un po' flessuoso e sub-regolare; il passo è già grande alla camera centrale e aumenta poco in seguito; molto spesso è costante.

La lamina è di spessore pochissimo crescente, sottile o discretamente ingrossata, uguale circa alla metà dell'altezza delle loggie; nel punto d'attacco dei setti mostra un piccolo ispessimento. I setti sono sottili, poco inclinati, quasi diritti o leggermente flessuosi, rari; formano camere basse e larghe; è visibile il rivestimento dei setti sulla vólta della camera. Camera centrale sub-circolare grande, prima e seconda camera seriale semilunare. Molto comune a Laverda.

*B. Fichteli* var. *Vialei* Parisch 1906.

1906. *Brug. Fichteli* var. *Vialei*. Parisch, *Di alcune Numm. e Orb. ecc.*, pag. 87, tav. II, fig. 20-23.

Dimensione, numero di giri e setti come la precedente. Presenta per altro una maggiore regolarità nella spira, la camera centrale più piccola, inoltre il passo aumenta dal centro alla periferia lentamente, ma in rapporto maggiore che nella specie tipica, dove il passo è quasi costante. Lo spessore della lamina è inoltre molto più forte.

*B. intermedia* d'Archiac. 1846.

1853. *Numm. intermedia* d'Archiac et H., *Monogr. ecc.*, pag. 99, tav. III, fig.  
1906. " " " Parisch, *Di alcune Numm. e Orb.*, pag.

Dimensione 9 mm.

Giri 12-16.

Setti 9 in  $\frac{1}{4}$  della spira a  $\frac{1}{4}$  del raggio.

" 9-11 alla periferia.

Superficie ornata di reticolo ben manifesto a maglie sottili, piccole, irregolari, allungate nella direzione del raggio. Spira regolare a passo crescente regolare, costante per gli ultimi tre o quattro giri. Lamina sottile al centro; lo spessore cresce debolmente ed è massimo negli ultimi tre o quattro giri. Setti diritti e quasi perpendicolari alla lamina nel centro, un poco inclinati e un poco ricurvi alla periferia. Le camere isodiametriche al centro sono in generale più larghe che alte negli ultimi giri.

Questa specie, trovata nei calcari marnosi di Biarritz, nel Nizzardo, nel Piemonte, nel Vicentino è rappresentato anche a Laverda da numerosi individui. Devo però notare che sono molto diversi da quelli descritti dal Tellini e dalla Parisch, per il passo più ampio, i setti più alti, diritti, inclinati.

*Numm. Fichteli* Mich. var. *problematica* Tellini 1888.

*B. sub-Fabiani* Prever 1904-1905.

(Tav. I. figg. IV, V, VIII.

1853. *Numm. Fichteli* Mich. de la Harpe, *Monogr. der Aegypt. Numm. ecc.*, pag. 37, tav. VI, figg. 23-28.

1888 " var. *problematica* Tellini. — *Numm. terz. dell'Al. It. Occ.*, pag. 222.

1904-1905. *B. sub Fabiani* Prever. — Fabiani, *Studio geopaleont. Colli Berici*, pag. 15.

1906. *B. sub Fabiani* Boussac. — *Developp. et morpholog. de quelques Foram. de Priabona*, pag. 87, tav. IV, fig. 7. Bull. Soc. Geol. Fr., ser. 4, tomo VI.

Diam. 3-4 mm., spessore 0,9-1 mm.

Giri 5.

Setti in num. di 5 in  $\frac{1}{4}$  del terzo giro.

" " " 6-7 " " quinto "

Nummulite lenticolare, con superficie ornata di reticolo a maglie grandi rettangolari, disposte in serie circolari con i lati maggiori nella direzione del raggio. Si osserva lo stato di reticolo a maglie rettangolari date dall'intersezione della linea rilevata, che parte dal centro della conchiglia e descrive una spirale simile all'interna, con la lamina calcarea, che Boussac chiama lamina *transversa*. Nella sezione orizzontale si vedono cinque o sei giri a passo crescente; anche la lamina sottile al centro cresce con regolarità. I setti sono sottili, poco ricurvi e poco inclinati; all'incontro di essi con la lamina a spirale si vede un ispessimento, cosicchè le camere isodiametriche, o un poco più larghe che alte, hanno il soffitto a vòlta. Corrisponde bene alla *N. Fichteli* Mich. descritta dal De la Harpe (op. cit) che sono di parere di riunire con la *sub-Fabiani* Prever, come la forma corrispondente a microsfera descritta dallo stesso De la Harpe fu riunita alla *Fabiani* Prever. Difatti tanto l'una che l'altra differiscono per gli stessi caratteri dalle *Fichteli*, *intermedia* tipiche del Piemonte e del Veneto.

Si trova a Priabona ed è comune a Laverda. La *N. problematica*, che Tellini considera come varietà della *Fichteli*, credo non sia che la *N. sub-Fabiani* Prever, nel qual caso il nome del Tellini dovrebbe essere preferito; il numero dei giri, il passo ampio, i setti alti, la distinguono dalla *Fichteli* tipica e la avvicinano alla *sub-Fabiani*. Unica differenza sta nella mancanza in questa di reticolo, che invece si vede benissimo ed è caratteristico nell'altra. Il Tellini dice come essa si riavvicini molto alla figura della *Fichteli* descritta dal De la Harpe, che, come dissi, non deve essere che la *sub-Fabiani*.

Var. B. n.

Dimensioni 2,5-3 mm., spessore 0,6 mm.

Giri 5.

Alcuni esemplari della *sub-Fabiani* presentano un numero minore di giri, spirale a passo più ampio, setti più spessi e lamina a spirale anche a

spessore maggiore. Per la costanza di questi caratteri in molti esemplari, credo poterli separare dalla *sub-Fabiani* tipica.

*B. Fabiani* Prever 1905.

(Tav. I, fig. 10).

1905. *Brug. Fabiani* Prever (in litt.) *Fabiani. Colli berici*. Nota Prev., pag. 1824.  
 1906. " " Prever, *I terr. numm. di Gassino e Biarritz*, Nota 2<sup>a</sup>, pag. 13.  
 1906. *Numm* " Boussac, *Foram. de Priabona*. Bull. S. G. Fr., ser. 4, vol. 6, pag. 88, tavv. I, III, fig. 6.  
 1908. " " Prever. — *Fabiani, Paleont. Colli Berici*, pag. 40.

Dimensione 7-8 mm.

Giri 9-13.

Nummulite piana, con superficie ornata di reticolo a maglie disposte regolarmente come nella forma a megasfera, oppure irregolarmente. Si osservano anche numerose piccole granulazioni. Nella sezione orizzontale si vedono da 9 a 12 giri per lo più regolari; il passo è crescente costantemente dal centro. I setti sono sottili, poco spessi, dritti, perpendicolari o quasi alla lamina e formano camere più alte che larghe, qualche volta isodiametriche e raramente più larghe che alte. Comune a Laverda.

Devo alla gentilezza del dott. Fabiani alcuni esemplari di *Numm. Fabiani* di Priabona, che mi servirono per confronto. I miei esemplari differiscono da quelli, specialmente per la spira a svolgimento leggermente più rapido e per i setti più numerosi e dritti.

Var. A. n.

(Tav. I, fig. 11).

Diametro 5-7 mm.

Giri 9.

Riunisco in questa varietà diversi esemplari a foglietti settali reticolati, di forma lenticolare pianeggiante, che presentano 9 giri con caratteri uguali a quelli della specie tipica. Hanno per altro dimensioni minori (5-7 mm.), passo crescente più rapidamente in rapporto di 1 a 1 1/2: di conseguenza le camere sono più alte.

Rappresenta la forma a microsfera della varietà B della *sub-Fabiani*. Comune a Laverda.

SPIEGAZIONE DELLE FIGURE

(V. tav. seguente).

|       |                               |                                         |         |               |
|-------|-------------------------------|-----------------------------------------|---------|---------------|
| I.    | <i>Paronea Boucheri</i>       | De la Harpe . . . . .                   | Laverda | Ingrandim. 10 |
| II.   | "                             | " var. <i>variabilis</i> Tell . . . . . | "       | "             |
| III.  | <i>Brugnieria Fichteli</i>    | Mic. . . . .                            | "       | "             |
| IV.   | "                             | <i>sub-Fabiani</i> Prever . . . . .     | "       | "             |
| V.    | "                             | " (superficie) . . . . .                | "       | "             |
| VI.   | "                             | <i>Fichteli</i> Mich. . . . .           | "       | "             |
| VII.  | "                             | <i>vasca</i> Joly et Leym. . . . .      | "       | "             |
| VIII. | <i>Brugnieria sub-Fabiani</i> | Prever . . . . .                        | "       | "             |
| IX.   | <i>Paronea Laverdae</i>       | n. . . . .                              | "       | "             |
| X.    | <i>Brugnieria Fabiani</i>     | Prever . . . . .                        | "       | "             |
| XI.   | "                             | " " var. A n.                           | "       | "             |



FIG. 1.



FIG. 2.



FIG. 3.



FIG. 4.

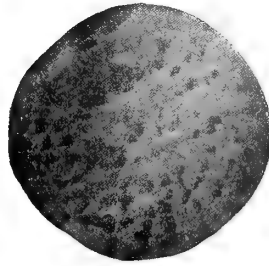


FIG. 5.



FIG. 6.

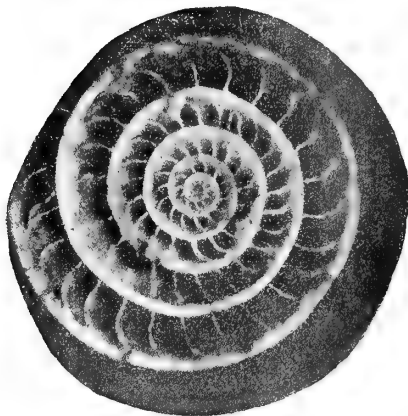


FIG. 7.



FIG. 8.



FIG. 9.



FIG. 10.



FIG. 11.

**Petrografia.** — *Ricerche su rocce eruttive basiche della Sardegna settentrionale.* Nota del dott. AURELIO SERRA, presentata dal Socio G. STRUEVER.

**Geologia.** — *Nuove ricerche geologiche sul nucleo centrale delle Alpi carniche.* Nota di P. VINASSA DE REGNY e M. GORTANI, presentata dal Socio T. TARAMELLI.

**Geologia.** — *Fenomeni di erosione accelerata nel pliocene di val Tronto.* Nota del prof. R. ALMAGIÀ, presentata dal Socio G. DALLA VEDOVA.

**Fisiologia.** — *Sulla sopravvivenza alla doppia vagotomia e sulla rigenerazione del N. Vago.* Nota del dott. MARIO CAMIS, presentata dal Socio LUCIANI.

**Fisiologia.** — *Sulle alterazioni del miocardio in seguito alla vagotomia. Osservazioni di segmentatio cordis sperimentale.* Nota del dott. MARIO CAMIS, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Queste Note saranno pubblicate in un prossimo fascicolo.

**Patologia vegetale.** — *Sulla propagazione della Sclerospora macrospora Sacc. per mezzo della sementa di frumento.* Nota del dott. VITTORIO PEGLION, presentata dal Socio G. CUBONI.

Le grandi infezioni di peronospora del frumento, manifestatesi nei seminati della Campagna romana negli anni 1900, 1901-02-04; nel territorio di Este nel 1904-06, ed in diverse località della provincia di Rovigo nella scorsa primavera, stanno ad indicare che realmente l'infezione stessa accade allorquando il frumento resta sommerso per un tempo più o meno lungo durante la sua vegetazione. Si potrebbe forse anche precisare nel senso che le infezioni diffuse e disastrose accadono allorquando il frumento stesso resta sommerso prima della tallitura. Su questa condizione indispensabile io ebbi a richiamare l'attenzione degli agricoltori sino dai miei primi studi su questa dannosissima infezione e, riferendomi alle condizioni agrolologiche delle te-

nute della Campagna romana ove quella fu scoperta per la prima volta, indicai la cannuccia da padule — crescente sulle scarpate — ed altre graminacee spontanee, come perenne focolaio d'infezione per i circostanti terreni, nei quali i germi di *Sclerospora macrospora* verrebbero ad essere trascinati durante le piene del fiume od il semplice rigurgito dei fossi.

Ma nelle altre località ove sono avvenute estese infezioni peronosporiche dei seminati, manca la cannuccia oppure essa non presenta i caratteristici scopazzi, così diffusi invece nelle pianure a valle di Roma. Era logico supporre che in tali condizioni la sorgente dei germi del parassita si dovesse ricercare nella eventuale immissione nel terreno di paglia, strame pula, od avanzi di cespi peronosporati rimasti a marcire sul terreno stesso.

Per quanto questa ipotesi non abbia ancora ricevuto la sanzione dell'esperienza, pur tuttavia essa rimane plausibile. Tuttavia le osservazioni che ho compiute nei frumenti peronosporati, raccolti nella scorsa estate nelle campagne polesane, mi pongono in grado di additare un altro modo di propagarsi dell'infezione peronosporica; esso è collegato alla presenza di micelio di *Sclerospora macrospora* in seno ai tegumenti delle cariossidi, originatesi in spiche peronosporate ma che hanno subito solo parziale castrazione parassitaria.

È noto infatti che i cespi infetti assai precocemente — prima dell'inverno — di solito si esauriscono colla emissione di innumerevoli getti che rapidamente si clorotizzano e disseccano. Se l'infezione è più tardiva, se cioè essa accade quando già è iniziata la tallitura normale, un numero variabile di culmi si svolge malgrado l'infezione e dà origine a spiche teratologiche. La maggior parte delle spichette è soggetta a virescenza ovvero a castrazione in seguito ad atrofia degli organi riproduttori.

Tuttavia non mancano spichette nelle quali le parti accessorie del fiore, pur essendo infarcite di micelio e di oospore del parassita, sono fornite di stami e carpello normali. Avvenuta la fecondazione, l'evoluzione della cariosside procede regolarmente: tutt'al più, in qualche caso, le deviazioni morfologiche delle glume e delle glumelle, plasmandosi sul seme in via di sviluppo, ne inducono più o meno profonde distorsioni. La maturazione subisce un ritardo abbastanza pronunciato, correlativo al prolungamento vegetativo dei cespi peronosporati. Gli esemplari fornitimi dagli egregi colleghi prof. Munerati e prof. Lusiani di Adria, raccolti venti giorni dopo che era stata eseguita la mietitura degli appezzamenti immuni, presentavano ancora centri di attività vegetativa nelle parti virescenti, in seno alle quali il voluminoso micelio di *Sclerospora* continuava tuttora a differenziarsi in ammassi di oospore.

L'esame microscopico dei semi incompletamente maturi rivela la presenza di micelio del parassita negli avanzi della parete ovarica. L'aspetto del micelio stesso è lungi dall'essere così rigoglioso come nelle altre parti infette della pianta. Ponendo questi semi immaturi in germinatoio, si mantengono per un certo tempo vitali, ma di solito essi soggiacciono a decomposizione

che non consente di seguire le vicende del micelio stesso in rapporto all'embrione: questo è costantemente immune, come sono immuni i tessuti che costituiscono il seme p. d.

Nelle cariossidi fisiologicamente mature e secche, l'embrione, l'albume ed il tegumento seminale non mostrano tracce di infezione: nello spessore del pericarpio si osservano invece tratti di micelio rattrappito, forniti di rigonfiamenti intercalari od apicali che ho segnalato in una precedente Nota, interpretandoli come formazioni clamidosporiche od espressione palese di arresto di sviluppo del micelio.

Ponendo detti semi in germinatoio ed assoggettandone i tegumenti a periodiche osservazioni, si rileva che queste formazioni miceliali passano sollecitamente dallo stato quiescente allo stato di vita attiva: esse diventano turgescenti così che le clamidospore arrivano in breve a misurare 35-40  $\mu$  di diametro, e danno origine a nuovi filamenti ialini, a contenuto finemente granuloso. L'insieme di questi filamenti colle dilatazioni globulari, apicali od intercalate sul percorso, ha molta analogia collo stato conidiale del *Pythium De Baryannm.*

Per definire se questo micelio latente nel seme fosse capace di propagare l'infezione alla piantina, ho seminato il 26 luglio u. s. 30 cariossidi di frumento provenienti da spiche peronosporate senza assoggettarle ad alcun trattamento anticrittogamico. Non tutte le cariossidi sono germinate, il che accade sempre che si costringano a schiudere semi di frumento appena raccolti. A tutt'oggi (22 settembre) nei due vasi in cui furono effettuate le semine, si contano dodici piantine, che al semplice esame microscopico rivelano caratteri anormali; quasi tutte presentano una tallitura intempestiva, disordinata: un cespo è formato da 14 getti a sviluppo irregolare e colle foglie irregolarmente disposte ed in via di clorotizzarsi. L'esame microscopico ha rivelato la presenza del micelio di *Sclerospora* diffuso in tutte le parti più giovani dei singoli cespi, quasi che esso tenda a localizzarsi in prossimità dei centri vegetativi, seguendoli man mano nel loro sviluppo.

Di fronte a questi risultati, che dimostrano che l'infezione peronosporica del frumento può propagarsi a mezzo di micelio, albergato dagli avanzi pericarpici, ho ritenuto opportuno di iniziare tosto altre esperienze, destinate a dimostrare se i mezzi di difesa usati contro altri parassiti critogamici, aventi un ciclo analogo, possano valere anche a prevenire l'infezione peronosporica. Su queste esperienze riferirò a tempo opportuno, poichè esse verranno in parte eseguite anche nelle condizioni di tempo e di ambiente della normale coltivazione del frumento.

Patologia vegetale — *Intorno all'oidio della quercia.* Nota del dott. VITTORIO PEGLION, presentata dal Socio G. CUBONI.

Questa Nota sarà pubblicata in un prossimo fascicolo.

Chimica. — *Ricerche sul sistema: solfo-iodio* <sup>(1)</sup>. Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I.

Un esame delle nostre cognizioni intorno alla chimica dei derivati alogenati dello zolfo mostra subito che, mentre per alcuni di essi è ancora problematica l'esistenza, per altri, la cui individualità sarebbe stabilita, non si accordano i valori dati per le costanti fisiche e si descrivono talvolta proprietà che si contraddicono a vicenda. La maggiore indecisione regna fra i composti iodurati, perchè in questi ultimi tempi i cloruri e bromuri di zolfo vennero più a fondo studiati, fra gli altri, da Ruff e Fischer <sup>(2)</sup>, Ruff e Winterfeld <sup>(3)</sup>, e da A. H. W. Aten <sup>(4)</sup>.

L'attitudine dello zolfo a combinarsi cogli alogeni decresce rapidamente dal fluoro all'iodio. Infatti, mentre il fluoro forma il composto a valenza massima  $SF_6$ , il quale è di una stabilità paragonabile all'azoto <sup>(5)</sup>, l'iodio non sembra fornire che leghe o miscugli dissociabili nei componenti per semplice soluzione <sup>(6)</sup>.

Tuttavia vennero descritti da vari autori i seguenti composti:  $S_3I_2$ ,  $S_2I_2$ ,  $SI_6$  e  $SI_2$ . Gli studî eseguiti per stabilirne l'individualità <sup>(7)</sup> non hanno sempre condotto a conclusioni sicure: così degli ioduri  $S_3I_2$  e  $S_2I_2$  è dato lo stesso punto di fusione (circa  $66^\circ$ ) che coincide col punto eutectico dei miscugli dei due componenti; inoltre la curva di congelamento è una semplice curva criodratrica. Gli ioduri  $S_2I_2$  e  $SI_6$ , che secondo alcuni autori (Linebarger, Rath) cristallizzerebbero indecomposti dalle soluzioni solfocarboniche di iodio e zolfo nei rapporti voluti, devono secondo altri (Mac Léod, Mac Jvor) considerarsi quali miscugli meccanici. Infine si è supposto che gli ioduri di zolfo siano o leghe (Sestini), qualifica che lascia affatto indeterminata la

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

<sup>(2)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. 36 p. 418 (1903).

<sup>(3)</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. 36 p. 2437.

<sup>(4)</sup> Zeit. f. physik. Chem. 54 p. 55 (1906).

<sup>(5)</sup> An. Ph. Ch. (7), 21, p. 205 (1900).

<sup>(6)</sup> Moissan, *Traité de Chimie Min.*, I, p. 347.

<sup>(7)</sup> Rath, An. Ph. Chem. 110, p. 116 (1860); Sestini, Rep. de Chim. Appl., p. 481 (1863); Linebarger, Am. Chem. Journ. 17, p. 33 (1895); Mac Jvor, Chem. N. 86, p. 5, (1902); Boulouch, C. R., t. 137, p. 1577 (1903); Smith e Carson, Z. f. physik. Chem. 61, p. 200 (1907).



natura dei prodotti in questione, o miscugli isomorfi (Linebarger), ipotesi senza alcuna base sperimentale.

Nella presente Nota si riferiscono i risultati di alcune ricerche istituite per chiarire la esistenza e il contegno dei così detti ioduri di zolfo.

## II.

*Fenomeni di congelamento nelle miscele binarie.* — Boulouch, e più recentemente Smith e Carson, hanno determinato con tutta esattezza la curva di congelamento delle miscele S—I, dimostrando che i due elementi fusi insieme non danno luogo nè a composti definiti nè a soluzioni solide. Tali esperienze sarebbero definitive se non presentassero una lacuna: come Tammann<sup>(1)</sup> ha insegnato, parallelamente alle determinazioni del punto di congelamento è conveniente eseguire la così detta analisi termica dei miscugli, che si basa sulla durata della cristallizzazione eutectica. Il vantaggio dell'analisi termica si manifesta principalmente nel caso in cui i due componenti siano parzialmente isomorfi o diano composti che si dissociano prima del loro punto di fusione.

Infatti, se essi sono parzialmente isomorfi, mentre la curva di congelamento nulla rivela perchè del tipo delle curve criodratice, la mancanza di arresto eutectico per soluzioni diluite di un componente nell'altro sarà invece una buona prova della loro parziale miscibilità allo stato solido: se poi danno composti il cui campo di esistenza è limitato, la curva di congelamento presenta soltanto dei punti di discontinuità che non sono sempre facilmente apprezzabili e non dimostrano la composizione stechiometrica dei composti stessi. Invece, eseguendo l'analisi termica, s'incontra un arresto eutectico anche alla temperatura di scomposizione, arresto la cui durata è massima in corrispondenza della composizione del composto.

Ho quindi creduto conveniente ripetere le esperienze crioscopiche completandole coll'analisi termica.

I punti di congelamento vennero eseguiti in una provetta senza tubulatura laterale, munita di un manicotto e di un termometro in decimi; i valori ottenuti, che si accordano assai bene con quelli degli sperimentatori precedenti, sono riassunti nella tabella I.

(1) Z. f. anorg. Chem. 37, p. 303; 45, p. 24; 47, p. 298.

TABELLA I.

| N. | Iodio<br>gr. at. % di<br>miscela | T     | $\theta$<br>in minuti | N. | Iodio<br>gr. at. % di<br>miscela | T     | $\theta$<br>in minuti |
|----|----------------------------------|-------|-----------------------|----|----------------------------------|-------|-----------------------|
| 1  | 100                              | 113,9 | 0                     | 17 | 42,80                            | 91,2  | —                     |
| 2  | 89,25                            | 110,7 | 0                     | 18 | 40,50                            | 89,2  | —                     |
| 3  | 84,76                            | 109,6 | 0                     | 19 | 37,32                            | 87,1  | —                     |
| 4  | 82,33                            | 109,0 | 4                     | 20 | 33,65                            | 83,5  | —                     |
| 5  | 80,02                            | 108,4 | —                     | 21 | 29,82                            | 78,8  | 43 00                 |
| 6  | 72,76                            | 106,2 | 8,15                  | 22 | 23,10                            | 70,6  | —                     |
| 7  | 69,07                            | 104,9 | —                     | 23 | 18,89                            | 66,8  | 57,30                 |
| 8  | 65,45                            | 103,7 | —                     | 24 | 13,83                            | 74,2  | 47,00                 |
| 9  | 60,59                            | 101,9 | —                     | 25 | 11,26                            | 81,0  | —                     |
| 10 | 57,39                            | 100,4 | 13,30                 | 26 | 8,50                             | 88,0  | —                     |
| 11 | 54,13                            | 98,6  | —                     | 27 | 7,16                             | 91,0  | 25,00                 |
| 12 | 51,20                            | 96,9  | —                     | 28 | 5,52                             | 96,4  | —                     |
| 13 | 49,42                            | 96,0  | —                     | 29 | 3,66                             | 102,5 | 10,00                 |
| 14 | 48,50                            | 94,9  | —                     | 30 | 2,75                             | 105,0 | —                     |
| 15 | 46,72                            | 93,9  | —                     | 31 | 1,28                             | 112,2 | 3,00                  |
| 16 | 45,07                            | 92,6  | 27,00                 | 32 | 0                                | 119,0 | 0                     |

Portando i dati nel solito diagramma  $t, c$  (atomi di I % di miscela) e rappresentando i tempi  $\theta$  di cristallizzazione eutectica con segmenti proporzionali ai tempi stessi, perpendicolari all'orizzontale che passa per il punto eutectico e diretti verso l'asse delle ascisse, si ottiene la fig. 1.

La curva di congelamento, del tipo delle curve criodratice, ha il punto eutectico a  $65^{\circ},7$  (80,8 atomi di S %) in corrispondenza del quale la durata della cristallizzazione eutectica è massima.

È esclusa quindi la formazione di composti per fusione reciproca degli elementi, e confermato che il presunto punto di fusione dei due ioduri  $S_3I_2$  e  $S_2I_2$  è il punto criodratice. Queste costanti debbono essere definitivamente tolte dalla letteratura.

La durata della cristallizzazione eutectica, determinata curando che il raffreddamento delle miscele proceda lentamente e sperimentando su notevoli quantità di solvente (40-50 gr.), sarebbe nulla in un piccolo intervallo (da 0 a 3-4 %) della conc. dello zolfo in iodio. Tale fatto che non appare evidente ponendo i valori di  $\theta$  in curva rientra piuttosto nei limiti di sensibilità del metodo: in ogni modo non può senz'altro autorizzarci ad affermare l'esistenza di un parziale isomorfismo fra i due componenti. Io ho cre-

duto necessario determinare il peso molecolare dello zolfo in soluzione di iodio.

L'iodio, è secondo Timmermanns (<sup>1</sup>), un solvente che si presta bene a misure crioscopiche e che possiede una costante elevata ( $k = 253,5$ ): quello

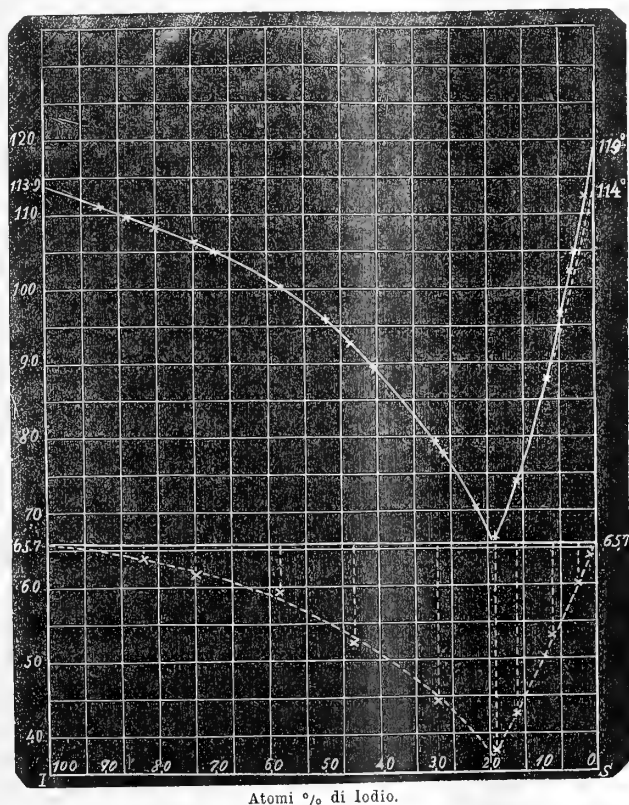


FIG. 1.

da me adoperato fondeva a  $113^{\circ}.9$ . L'ispezione della tabella II mostra che i pesi molecolari vanno rapidamente crescendo colla concentrazione: questo fenomeno si osserva ogni volta si sperimentano solventi molto densi con corpi che ne differiscono assai per densità, e dipende dal riferire le concentrazioni a 100 parti in peso del solvente (Raoult) anziché a un litro di soluzione (van t' Hoff).

(<sup>1</sup>) Journ. de Chim. Phys. 4, p. 170 (1906).

TABELLA II.

| Solvente  | Sostanza | conc. % | $\Delta$ | PM    |
|-----------|----------|---------|----------|-------|
| gr. 38,60 | 0,1603   | 0,4153  | 0,41     | 256,8 |
|           | 0,3466   | 0,8979  | 0,85     | 267,7 |
|           | 0,5100   | 1,321   | 1,18     | 283,8 |
|           | 0,8732   | 2,261   | 1,96     | 292,6 |
|           | 1,2210   | 3,163   | 2,70     | 297,0 |
|           | 1,5228   | 3,945   | 3,31     | 302,0 |
| gr. 38,50 | 0,0944   | 0,2452  | 0,245    | 253,7 |
|           | 0,2070   | 0,5377  | 0,53     | 257,2 |
|           | 0,3300   | 0,8571  | 0,82     | 271,2 |
|           | 0,5680   | 1,475   | 1,30     | 287,7 |
|           | 0,8224   | 2,136   | 1,85     | 297,7 |
|           | 1,8158   | 4,716   | 3,94     | 303,4 |
| gr. 43,60 | 0,1082   | 0,2842  | 0,25     | 251,7 |
|           | 0,2122   | 0,4935  | 0,475    | 263,3 |
| gr. 45,00 | 0,2060   | 0,4578  | 0,45     | 257,9 |

Ma le misure a bassa concentrazione a cui corrispondono valori normali  $S_3 = 256$  dimostrano in modo indubbio la non esistenza di isomorfismo fra i due elementi.

### III.

*Volume specifico delle miscele I—S.* — Il volume specifico  $V$  di una miscela, calcolato dai volumi  $v_1$  e  $v_2$  dei componenti e dal loro peso  $p_1$  e  $p_2$ , è  $V = \frac{v_1 p_1 + v_2 p_2}{p_1 + p_2}$ ; ponendo  $p_1 + p_2 = 100$ , si ha  $V = p_1 \frac{v_1 - v_2}{100} + v_2$ , equazione lineare in  $p_1$  rappresentante una retta che unisce i due punti di coordinate  $x = 0 \ y = v_2$ ,  $x = 100 \ y = v_1$  (fig. 2). Se i due componenti formano un composto, che avrà in generale un volume specifico suo proprio  $v_3$ , la curva dei volumi specifici è una spezzata  $v_2 v_3 v_1$  che giace al disopra o al disotto della retta  $v_2 v_1$  secondo che il composto si forma con dilatazione o con contrazione di volume.

Esempli di tali curve si sono realizzati studiando il volume specifico delle leghe (<sup>1</sup>). In casi in cui i componenti sono completamente isomorfi, la curva non differisce dalla retta  $v_2 v_1$  (<sup>2</sup>).

La misura del volume specifico delle miscele di due componenti può dunque servire a stabilire se essi formano combinazioni stabili al disopra del loro punto eutectico, ed è utile complemento alle determinazioni di congelamento.

(<sup>1</sup>) Maey, Zeit. f. physik. Chem. 29, p. 119; 38, p. 292; 50, p. 200.

(<sup>2</sup>) Retgers, Z. f. physik. Chem. 3, p. 497; Day e Allen, Z. f. physik. Chem. 54, p. 50.

Io presento nella tabella III i dati relativi al volume specifico di miscele di I e S determinato a 24° col metodo della boccetta. Per evitare una ben nota complicazione, ho sperimentato soltanto su miscele il cui punto di congelamento è inferiore a 92°. La curva dei volumi specifici (fig. 3) è una retta il cui prolungamento passa per il volume specifico dello iodio e per quello dello zolfo rombico; risulta confermata dunque la non esistenza di composti fra S e I.

TABELLA III.

| I %   | Volume a 24° |
|-------|--------------|
| 78,49 | 0,2610       |
| 74,26 | 0,2722       |
| 70,64 | 0,2840       |
| 67,70 | 0,2900       |
| 65,70 | 0,2964       |
| 58,52 | 0,3173       |
| 55,32 | 0,3263       |
| 49,78 | 0,3400       |
| 40,42 | 0,3630       |
| 28,50 | 0,4015       |

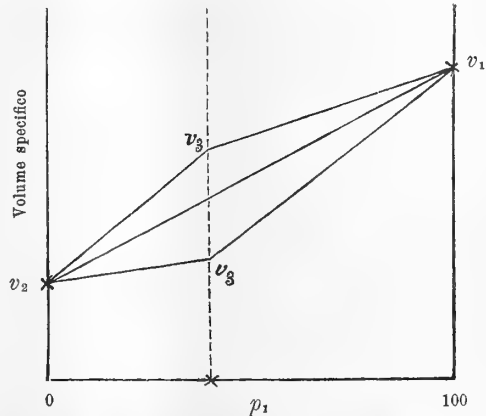


FIG. 2.

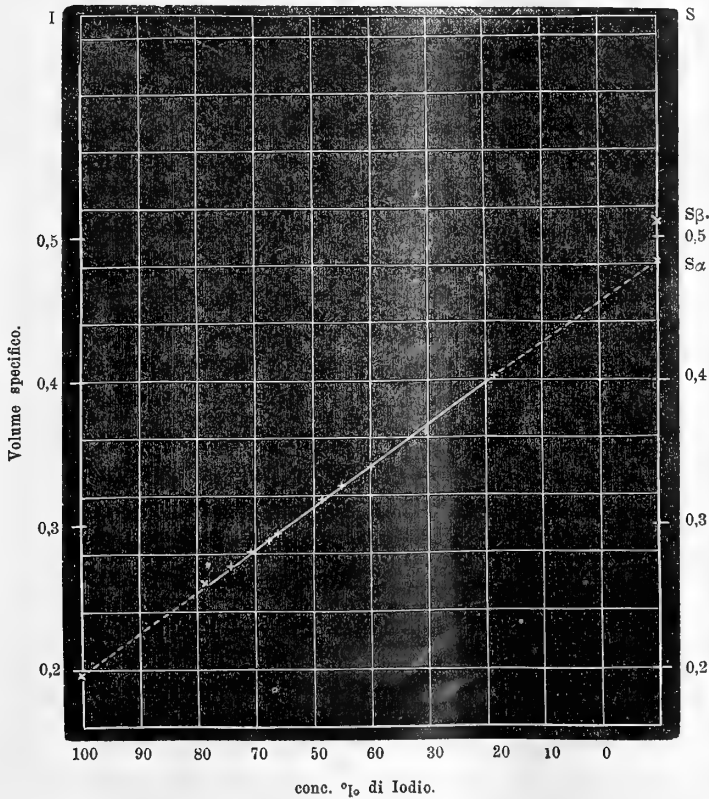


FIG. 3.

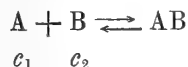
IV.

*Equilibri di saturazione nelle miscele ternarie.* — Che le esperienze di fusione abbiano risultato positivo è condizione soltanto sufficiente, non necessaria, per la esistenza di un composto: quindi, l'aver nelle parti precedenti dimostrato che non si formano per via diretta ioduri di zolfo, non esclude che questi possano ottenersi con speciali procedimenti chimici e si dissocino col riscaldamento nei loro componenti. Linebarger osservò che per evaporazione di una soluzione solfocarbonica di I e S nei rapporti atomici si ottengono tavole rombiche di color violetto scuro rispondenti alla formola  $(SI)_n$ , e suppose che si trattasse del composto  $S_2I_2$ : tale composto si dissocia completamente per soluzione, come risulta dalle determinazioni del peso molecolare. L'ioduro  $S_2I_2$  si formerebbe anche per azione del  $S_2Cl_2$  sull'ioduro di etile <sup>(1)</sup>; ma Emerson Mac Jvor ha dimostrato che la reazione conduce a miscugli di iodio e zolfo. Invece si può, secondo lo stesso autore, preparare l'ioduro  $S_3I_2$  di Grosourdy <sup>(2)</sup> sotto forma di polvere rossastra facendo passare una corrente di  $H_2S$  in una soluzione acquosa di tricloruro di iodio e cloruro potassico, avendo cura di arrestare l'azione del gas prima che l'ioduro stesso venga ridotto ad HI e S. I solventi neutri (?) dell'iodio e dello zolfo non lo dissociano. La mia attenzione si è allora rivolta allo studio di questi processi.

Il composto  $S_2I_2$  che si dissocia nelle sue soluzioni e da queste cristallizza inalterato (Linebarger), avrebbe un comportamento analogo alle forme racemiche, ai picrati e a molti sali doppi e sali con acqua di cristallizzazione.

Per gli studi di Behrend <sup>(3)</sup> e di Kuriloff <sup>(4)</sup> è noto che questo caso di dissociazione in soluzione obbedisce alle stesse leggi dell'equilibrio nella dissociazione di un solido in uno o più componenti gassosi, cioè al principio dell'azione di massa <sup>(5)</sup>.

Si supponga che due componenti A e B formino il composto AB completamente dissociato nel solvente S; la relazione:



viene numericamente rappresentata dall'equazione  $c_1 \cdot c_2 = K$  dell'isoterma di dissociazione, che in questo caso è una iperbole equilatera riferita agli asintoti.

<sup>(1)</sup> Guthrie J. Chem. Soc., 14, p. 57.

<sup>(2)</sup> J. Chim. Méd., 9, p. 429.

<sup>(3)</sup> Z. f. physik. Chem., 15, p. 183 (1894).

<sup>(4)</sup> Z. f. physik. Chem., 24, p. 697 (1897).

<sup>(5)</sup> Nernst, Theoretical Chemistry, p. 477.

Se la dissociazione è polimolecolare, l'equazione  $c_1^m \cdot c_2^n = K$  rappresenta una iperbole d'ordine superiore.

Dunque, per verificare se dalle soluzioni comuni dei componenti: iodio e zolfo si separa un composto  $4I_2 + S_8 \rightleftharpoons 4S_2I_2$ , basta esaminare come varia (a  $t = \text{cost}$ ) la solubilità di un componente per aggiunta dell'altro; la cristallizzazione frazionata conduce al medesimo scopo, ma presenta l'inconveniente della separazione (per l'analisi) della fase solida. Nel nostro caso il prodotto  $c_1^4 \cdot c_s$  dovrebbe rimanere costante.

Riporto (Tabella IV) una serie di esperienze riguardanti la solubilità dell'iodio nelle soluzioni di zolfo in una miscela di  $CHCl_3$  e  $CS_2(3:1)$ . L'aggiunta di solfuro di carbonio ha per iscopo di aumentare la solubilità dei componenti senza oltrepassare il limite oltre il quale non valgono i confronti teorici precedenti.

TABELLA IV.

| S                      | I          |
|------------------------|------------|
| in 10 cc. di soluzione |            |
| gr. 0,0000             | gr. 0,7390 |
| " 0,0817               | " 0,7379   |
| " 0,1015               | " 0,7392   |
| " 0,1428               | " 0,7401   |
| " 0,2010               | " 0,7388   |
| " 0,2518               | " 0,7397   |
| " 0,3072               | " 0,7395   |
| " 0,3854               | " 0,7386   |
| " 0,4366               | " 0,7398   |
| " 0,4508 (satura)      | " 0,7404   |

Come si vede, la concentrazione dello iodio non muta per aggiunta di quantità crescenti di zolfo: le fasi solide ottenute per cristallizzazione non sono dunque che semplici miscugli meccanici.

Allo stesso risultato si giunge anche studiando i fenomeni di congelamento completi nelle miscele ternarie. Per le ricerche sperimentali, come per le considerazioni teoriche di G. Bruni <sup>(1)</sup>, è risultato che gli equilibri in sistemi di due componenti valgono altresì per quelli in sistemi di tre componenti, uno dei quali sia (in quantità costante) il solvente degli altri due. Partendo da soluzioni sature di un componente, per aggiunta dell'altro si può descrivere tutta la curva di congelamento la quale presenta un punto eutectico, uno o più punti di massimo, un andamento continuo secondo che i due componenti non diano alcun composto, formino uno o più composti, o siano completamente isomorfi fra loro.

<sup>(1)</sup> Gazz. Chim. It., 1898, 2, p. 508.

Per considerare solo il caso che c'interessa, anche se il composto AB è più o meno dissociato in soluzione, risulta dalla regola delle fasi, che la curva deve presentare un punto di massimo in corrispondenza del quale il soluto e la fase solida hanno la composizione del composto stesso. Il principio di massa conduce allo stesso risultato: infatti un punto di massimo significa qui un minimo nella somma  $c_1 + c_2$  delle molecole dei componenti in soluzione.

Posto  $c_1 + c_2 = S$ , l'equazione  $c_1 \cdot c_2 = K$  diviene  $c_1^2 - Sc_1 + K = 0$ , equazione iperbolica in cui S è minimo per  $c_1 = \sqrt{K}$ , cioè per  $c_1 = c_2$ . Questa eguaglianza esprime appunto la composizione di AB: il calcolo può estendersi ai casi più complessi (1).

I risultati delle determinazioni crioscopiche da me eseguite in bromuro di etilene (Tabella V), dimostrano che, tanto partendo da soluzioni sature di iodio e aggiungendo zolfo, quanto procedendo in senso inverso, si raggiunge lo stesso punto criodratrico doppio: la concentrazione della soluzione criodratrica doppia dedotta coll'analisi è nel primo caso  $I = 5,926\%$ ,  $S = 1,563\%$ ; nel secondo,  $I = 5,919\%$ ,  $S = 1,570\%$ , cioè praticamente la stessa. Dunque dalle soluzioni dei due componenti non cristallizza alcun composto.

TABELLA V.

| Solvente  | I             | S             | T    |
|-----------|---------------|---------------|------|
|           | gr.           | gr.           |      |
| gr. 50,00 | —             | —             | 9°56 |
| "         | 0,7964        | —             | 8,82 |
| "         | 1,7800        | —             | 7,91 |
| "         | soluz. satura | —             | 6,81 |
| "         | —             | 0,2084        | 6,61 |
| "         | —             | 0,5641        | 6,31 |
| "         | —             | soluz. satura | 6,09 |
| "         | —             | —             | 9,56 |
| "         | —             | 0,4410        | 9,16 |
| "         | —             | soluz. satura | 8,83 |
| "         | 0,8615        | —             | 8,01 |
| "         | 2,2340        | —             | 6,76 |
| "         | soluz. satura | —             | 6,09 |

Ho fatto inoltre alcuni tentativi per confermare l'esistenza dell'ioduro  $S_3I_2$ , ma con risultato negativo. Precipitando frazionatamente con idrogeno solforato una soluzione acquosa di  $ICl_3$  e  $KCl$ , ho bensì ottenuto una porzione con l'aspetto

(1) Si noti però che l'applicazione ai fenomeni di congelamento non è rigorosa pel fatto che la temperatura non rimane costante.



descritto (rossastro) e con una composizione assai prossima a quella richiesta da  $S_3I_2$ : ma essa non resiste ai solventi ( $CS_2$ ,  $C_2H_4Br\dots$ ) liberando una buona parte dello zolfo che contiene (modificazione insolubile in  $CS_2$ ). Il fatto poi che nella massa si osservano distintamente per ingrandimento cristallini di iodio, convalida l'ipotesi che si tratti di miscela. Altrettanto dicasi per il così detto ioduro di zolfo di Prunier che ho preparato seguendo le norme date da questo autore <sup>(1)</sup>.

*Conclusioni.* — 1. È esclusa la formazione di composti fra zolfo e iodio per fusione reciproca; non esiste isomorfismo nè totale nè parziale fra i due componenti.

2. La curva dei volumi specifici delle miscele è una retta che congiunge il volume specifico dei componenti.

3. Gli ioduri  $S_2I_2$  ed  $SI_6$  ottenuti per cristallizzazione dalle soluzioni, sono miscugli meccanici di zolfo e iodio: un miscuglio è forse anche l'ioduro  $S_3I_2$ .

*Appendice.* — Il presente lavoro era già completato quando comparve sulla *Zeit. für anorg. Chem.* (B. 58, p. 338, [1898]) una Memoria di F. Ephraim sullo stesso argomento: « Ueber die Existenz von Verbindungen des Schwefels mit Iod ». Anche l'autore eseguisce l'analisi termica, dai cui risultati conclude: « Iod vermag etwa 7-8 % Schwefel aufzunehmen, indem sich Mischkrystalle bilden, Schwefel dagegen scheint auch mit sehr geringer Mengen Iod keine Mischkrystalle zu bilden ».

Le mie esperienze escludono invece in modo evidente che possa parlarsi di parziale isomorfismo.

Inoltre ripete con risultati negativi le determinazioni ebullioscopiche di Linebarger (solvente  $CS_2$ ), che per le ragioni addotte non hanno alcun valore per decidere sull'esistenza di ioduri allo stato solido.

(<sup>1</sup>) *Journ. de Chim. Ph.* [6] 2, p. 505; 9, p. 421.

## PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente BLASERNA dà comunicazione dei ringraziamenti, per le loro recenti nomine, dei Soci nazionali: SOMIGLIANA, MARCHIAFAVA, PARONA; dei Corrispondenti: ARTINI, CARDANI, SILVESTRI; dei Soci stranieri: CROOKES, HEIM, LACROIX, LIAPOUNOFF, SEELIGER, e STERNECK.

Lo stesso Presidente dà poscia il triste annuncio delle perdite fatte dalla Classe nelle persone dei Soci stranieri H. BECQUEREL e E. MASCART, e ne tesse gli elogi seguenti.

ANTONIO ENRICO BECQUEREL nacque a Parigi il 15 dicembre 1852 nella stessa casa ove suo nonno Antonio e suo padre Edmondo avevano tanto lavorato. Studiò all'*École Polytechnique*; fu nel 1875 proclamato ingegnere *des Ponts et Chaussées* e divenne, nell'anno successivo, ripetitore alla medesima scuola. Nel 1878 fu nominato assistente al Museo di Storia Naturale, e nel 1888 proclamato dottore in scienze. Già a 37 anni, e cioè nel 1889, fu eletto membro dell'Istituto al posto di Berthélot, nominato Segretario perpetuo; nel 1892 fu professore di Fisica applicata al Museo di Storia Naturale e nel 1895 anche professore alla Scuola Politecnica.

Becquerel fu iniziato negli studi di fisica da suo padre Edmondo, col quale collaborò in parecchi lavori relativi alla temperatura del suolo e allo scambio di calore fra questo e l'atmosfera. Nel 1883 egli fece lavori indipendenti, servendosi della fosforescenza per iniziare lo studio della regione ultrarossa dello spettro solare. Collo stesso metodo studiò la regione ultrarossa dello spettro di emissione di una serie di vapori metallici, come pure dello spettro d'assorbimento dell'acqua e di diverse altre sostanze. Nel 1883 iniziò i suoi studi sul potere rotatorio magnetico, in misura assoluta, del solfuro di carbonio e di parecchie altre sostanze; studiò la rotazione magnetica del piano di polarizzazione della luce nei gas, la magnetizzazione temporanea del nickel e del cobalto confrontandola con quella del ferro; come pure l'assorbimento della luce nei cristalli, nonchè altre questioni consimili. Nel 1898 studiò separatamente per le linee di Fraunhofer segnate colle lettere  $D_1$  e  $D_2$  la dispersione anomala nella fiamma a sodio, lavoro molto importante e assai bene condotto.

Ma il suo nome verrà sempre ricordato per la sua ultima serie di lavori che lo condussero alla scoperta delle radiazioni che portano il suo nome. Il nostro Socio cercava se le sostanze luminescenti erano capaci di emettere raggi analoghi ai raggi Röntgen, e riconobbe che i sali di Uranio emettevano delle radiazioni spontaneamente e indefinitamente. Dapprima credette fossero radiazioni rifrangibili e polarizzabili, ma presto conobbe trattarsi di radiazioni dotate di proprietà affatto nuove, incapaci cioè di riflettersi, di rifran-

gersi e di polarizzarsi, e dotate della facoltà di caricare a distanza i corpi elettrizzati.

Con ciò egli aprì un campo nuovo alla Scienza, campo che fu mietuto da molti e che oramai può dirsi in massima parte esaurito. Bisogna però ricordare, in questo mirabile svolgimento avvenuto in pochi anni, la parte avuta da Becquerel. Egli stabilì la complessità delle radiazioni, isolando le tre specie di raggi, segnate con  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ; e studiò il loro potere penetrante, le azioni chimiche, le azioni elettriche, la deviabilità magnetica e tutte le altre loro proprietà. Questi lavori, di prim'ordine, gli valsero nel 1903 il premio Nobel, che divise coi coniugi Curie.

Morì il 25 agosto 1908 nella sua campagna di Croissie, all'improvviso, nell'età ancor verde di 56 anni, in piena attività scientifica, dalla quale potevano ripromettersi ancora grandi successi.

Nell'anno decorso 1907, in conformità della Convenzione dell'Associazione internazionale del Metro, la quale stabilisce che le sessennali conferenze generali di Pesi e Misure devono essere presiedute dal Presidente *pro tempore* dell'Accademia delle Scienze, Egli presiedette con molta autorità e con molto garbo la IV Conferenza generale, e fu poco tempo dopo eletto Segretario perpetuo dell'Accademia delle Scienze.

Egli apparteneva alla nostra Accademia, nella qualità di Socio straniero, dal 1903. Lascia un figlio, Jean, che è il quarto della dinastia scientifica dei Becquerel e che promette di continuare brillantemente le tradizioni gloriose della famiglia.

Quasi nello stesso momento, e cioè con un solo giorno di ritardo, moriva a Poissy, il 26 agosto 1908, ELIA ELEUTERIO NICOLA MASCART. Nacque il 20 febbraio 1837 a Quarrouble (Nord). Per poter studiare al Liceo di Lilla, dovette accettare il posto pesante di ripetitore; nel 1858 fu scolaro alla Scuola normale superiore di Parigi; nel 1864 vi prese la laurea in scienze, e fu dal 1864 al 1870 successivamente professore al liceo di Metz, di Parigi e di Versailles. Durante la guerra del 1870-71 diresse una fabbrica di capsule; divenne nel 1871 supplente di Regnault al *Collège de France* e gli successe nel 1872. Nel 1878 fu nominato Direttore dell'Ufficio Centrale di Meteorologia, che diresse fino al 1907; nel 1884 divenne membro dell'Accademia di Parigi.

Mascart non fu inventore il cui nome s'imponga d'un tratto a tutta la moltitudine, ma bensì un lavoratore serio, persistente, preciso, un teorico rigoroso, che s'impose lentamente, ma sicuramente, alla stima di tutto il mondo scientifico. I suoi lavori sono numerosissimi e tutti importanti e maestrevolmente condotti: essi riguardano vari campi della Fisica, e in modo più speciale l'Ottica e l'Elettricità. Nel 1864 egli inizia col metodo fotografico lo studio della regione ultravioletta dello spettro solare, rilevandovi 700 righe.

Stabilisce la coincidenza fra alcune di queste e quelle date dai metalli nella scintilla elettrica, e segnala per primo la relazione fra i diversi gruppi di strie di uno stesso metallo. Nel 1869 fa una ricerca sulla sensibilità dell'occhio per le radiazioni ultraviolette e nel 1871 dà la teoria dei fenomeni d'interferenza di Haidinger nelle lamine a facce piane e parallele. Con un lavoro magistrale determina, nel 1877-78, l'indice di rifrazione dei gas, dimostrando che questo varia proporzionalmente alla densità.

Nel 1887 egli modifica, semplificandola, l'esperienza coi tre specchi di Fresnel, come pure il refrattometro interferenziale di Jamin, e studia le proprietà focali dei reticoli. Dà la teoria delle frange acromatiche che si ottengono nella luce polarizzata convergente. Modifica in modo ingegnoso la esperienza classica di Fresnel coi due specchi, concentrando i raggi riflessi con una lente, ed ottiene così che ciascun fascio venga nei fuochi reali separato dall'altro e ridotto in uno spazio minimo: disposizione che rende possibile tutta una serie di esperienze.

Notevoli sono pure i suoi lavori sull'indice di rifrazione delle diverse sorti di vetro, sulla riflessione metallica, sull'indice di rifrazione dell'acqua compressa e su quello della calcite; infine la sua teoria dell'arcobaleno.

Nel campo dell'elettricità egli ha molto e fecondamente lavorato. Nel 1878 eseguì, assieme col suo assistente Angot, una importante serie di misure sulle macchine dinamo-elettriche; nel 1882 egli fa costruire una serie di registratori delle variazioni del magnetismo terrestre per dotarne l'Osservatorio di Parc S. Maur e la spedizione francese al Capo Horn. Egli prese una parte notevole nella definizione delle Unità elettriche al Congresso del 1881; ne fece costruire i campioni, e procedette alla determinazione dell'equivalente elettrochimico dell'argento. Determinò assieme a Nerville e Benoît il valore dell'ohm, prima col metodo di Weber fondato sull'induzione terrestre, e poi col metodo dello smorzamento. Egli costruì una bilancia elettrodinamica che segna un notevole progresso sulle precedenti; modificò, semplificandolo notevolmente, l'elettrometro a quadranti di lord Kelvin, esponendo i vari modi di usarlo. Immaginò gli isolatori elettrostatici che portano il suo nome, e costruì infine un apparecchio completo per la registrazione fotografica delle variazioni dell'elettricità atmosferica. Sono a notarsi ancora i suoi lavori concernenti la distribuzione dell'elettricità sui conduttori nell'azione tra sfere elettrizzate, l'influenza dell'elettrizzazione nella evaporazione, la resistenza dei conduttori per le correnti alternanti e la determinazione della posizione dei poli nei magneti.

Nel 1874 Mascart fece una notevole esperienza per dimostrare che in un ambiente soprassaturo di vapore acqueo l'aria ozonizzata può provocare la condensazione del vapore come la polvere. L'importanza di questa esperienza si rilevò soltanto trent'anni più tardi, quando cioè le ricerche sulla ionizzazione ne diedero la spiegazione corrispondente.

Mi sono limitato a segnare soltanto i lavori più importanti; ma la serie dei lavori di Mascart è lunghissima: sulle anomalie, sulle perturbazioni e sulla distribuzione del magnetismo terrestre, sui fenomeni dell'elettricità atmosferica, sui temporali, e molti altri.

Eleuterio Mascart fu inoltre un insegnante di primo ordine, e ne fanno fede i trattati da lui pubblicati, che rappresentano il sunto delle sue lezioni. È classico il suo trattato di Elettricità statica, pubblicato nel 1876. Si può dire che fu il primo trattato ove questa parte tanto importante della Fisica sia svolta con rigore conveniente ad una scienza originata e imperniata nell'esperienza, e giunta a uno sviluppo considerevole. Da questo punto di vista il Mascart deve essere considerato come il vero introduttore in Francia delle dottrine di W. Thomson, di Clausius e di Kirchhoff, dottrine che egli seppe fondere insieme in una teoria unica.

Negli anni 1882 e 1896 egli pubblicò dapprima con Joubert, e poi solo in nuova edizione, il famoso trattato di Elettricità e Magnetismo. Questo trattato segna veramente una data importante nella teoria dell'elettricità per tutti i paesi. Noi l'abbiamo tutti studiato, come quello che rese chiara ed accessibile l'opera di Maxwell; e si può dire senza esagerazione, che non vi sia stato cultore delle scienze elettriche il quale non si sia giovato di questo celebre libro. Lo stesso dicasi del suo grande trattato di Ottica, che è un vero repertorio di Ottica fisica, e dell'importante suo trattato sul Magnetismo terrestre, che ne espone in modo sottile e particolareggiato la teoria e i metodi di misura.

Mascart ebbe due premî da parte dell'Accademia di Parigi, nel 1873 e 1875 per le sue esperienze relative al trascinamento dell'etere luminoso e alle modificazioni che subisce la luce in seguito al moto della sorgente e dell'osservatore, nonchè per i suoi lavori di Ottica fisica.

Egli fu Presidente della Società internazionale degli Elettricisti, della Società d'incoraggiamento per l'industria nazionale, della Società francese di Fisica, della Società Meteorologica di Francia, del Comitato Meteorologico internazionale, del Consiglio superiore della Pubblica Istruzione, della Commissione d'esame delle invenzioni relative alla Difesa Nazionale, e negli ultimi anni della sua vita fu membro del Comitato internazionale di Pesi e Misure. Anche i suoi talenti di amministratore furono altamente apprezzati dagli uomini d'affari, che lo elessero a presidente di varie compagnie e società industriali.

Egli contribuì a stringere i legami fra scienziati puri e tecnici pratici: la Società internazionale degli Elettricisti, il Laboratorio Centrale di Elettricità e la Scuola Superiore di elettricità debbono a lui il progresso compiuto e la prosperità ora raggiunta. I suoi lavori di elettricità e la parte eminente che egli prese nel Congresso degli Elettricisti del 1881, gli valsero l'inalterabile amicizia che lo unì a Lord Kelvin e che durò fino al giorno della morte.

Mascart appartenne alla nostra Accademia, quale Socio straniero, dal 1889. Cosa strana e dolorosa: la Francia ha perduto in pochi anni quattro fisici di primo ordine, e sono: A. Cornu, Curie, Becquerel e Mascart. È una perdita gravissima per la scienza di tutti i paesi. A nome della nostra Accademia, che ebbe tre di questi a Soci stranieri, esprimo all'Istituto di Francia la parte vivissima che noi prendiamo al suo lutto.

Il Presidente BLASERNA, aggiunge alcune parole per ricordare il nome del colonnello RENARD, morto anch'egli prematuramente, in un momento in cui avrebbe potuto vedere realizzate le sue idee relative alla direzione dei palloni.

Il colonnello Renard è stato veramente il precursore che pose la questione sopra una base stabile e sicura; in questi giorni in cui Francia, Germania e Italia dimostrano un vivo interessamento per le esperienze sui dirigibili, il nome del Renard non può e non deve essere dimenticato.

Il Presidente BLASERNA comunica di essersi recato a Faenza per rappresentare l'Accademia dei Lincei alle feste Torricelliane. In quella occasione egli ebbe il grazioso incarico da parte dell'Università di Bonn, di presentare un indirizzo in latino dell'Università stessa. In pari tempo l'Istituto di Francia gli rivolse l'onorifico invito di rappresentarlo nella sua qualità di Presidente dei Lincei. È questa una forma nuova di accomunare le due grandi Istituzioni scientifiche nel tributo di ammirazione reso all'illustre fisico italiano.

Informa inoltre la Classe dell'invito rivolto all'Accademia di far parte, nel suo complesso, del Comitato franco-italiano per l'erezione in Parigi di un monumento a Giosuè Carducci; invito che egli si è affrettato ad accettare in nome dell'Accademia.

Il PRESIDENTE dà parte anche dell'invito trasmesso all'Accademia per il Congresso internazionale di chimica applicata, che si terrà a Londra dal 27 maggio al 2 giugno 1909. Altro invito è pervenuto all'Accademia dall'Università di Cambridge, per la Commemorazione del centenario della nascita di CARLO DARWIN, Commemorazione che avrà luogo in Cambridge alla fine di giugno del venturo anno.

#### PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Presidente BLASERNA offre, a nome di GUGLIELMO MARCONI, una Conferenza da quest'ultimo tenuta alla Royal Institution di Londra, in cui l'illustre inventore fa la storia di tutte le sue ricerche e dei perfezionamenti arrecati ai suoi sistemi di telegrafia senza filo. È un opuscolo che tutti gli ammiratori di Marconi leggeranno con grande interesse e profitto, e dalla

lettura di esso apparirà ad ognuno manifesto il continuo progresso conseguito da Marconi nel perfezionamento del sistema.

Il Segretario MILLOSEVICH presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci: BERTINI, NACCARI, BERLESE, FISCHER, GILL, HAECKEL, LOCKYER, PFLUEGER; e dai signori: LORIA GINO, VAN LAAR, EGINITIS. Fa inoltre particolare menzione delle pubblicazioni seguenti: *Atti del sesto Congresso Geografico italiano (1907)*; *Onoranze al prof. Alfonso Sella*; volume XI delle *Opere complete di Christian Huyghens*; vol. II delle *Opere* del defunto accademico P. L. TCHEBYCHEF.

Il Socio CAPELLINI offre due sue Memorie sui *Mastodonti del Museo geologico di Bologna*, e un volume contenente il resoconto delle onoranze tributate in Bologna a ULISSE ALDROVANDI nel terzo centenario della sua morte.

Il Corrispondente GRASSI G. fa omaggio del I volume, 2<sup>a</sup> edizione, del suo *Corso di elettrotecnica*.

#### CORRISPONDENZA

Il PRESIDENTE annuncia che il sig. AUGUSTO LAICI e il prof. CARLO MILTENI, hanno inviato dei pieghi suggellati perchè siano conservati negli archivi accademici.

Il Segretario MILLOSEVICH dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia danese delle scienze di Stoccolma; la R. Accademia prussiana delle scienze di Berlino; la R. Accademia delle scienze di Upsala; la R. Società geologica di Amsterdam; la Società di scienze naturali di Lisbona; la Società geologica di Manchester; la Società fisico-medica di Erlangen; la Società geologica di Tokyo; il Museo britannico; il Museo nazionale di Mexico; la Biblioteca comunale di Bologna; l'Osservatorio di marina di San Fernando.

E. M.

---





|                                                                                                                                                         |          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <i>Camis</i> . Sulla sopravvivenza alla doppia vagotomia e sulla rigenerazione del N. Vago (pres. dal Socio <i>Luciani</i> ) (*) . . . . .              | Pag. 509 |
| <i>Id.</i> Sulle alterazioni del miocardio in seguito alla vagotomia. Osservazioni di segmentatio cordis sperimentale (pres. <i>Id.</i> ) (*) . . . . . | " "      |
| <i>Peglion</i> . Sulla propagazione della Sclerospora macrospora Sacc. per mezzo della semina di frumento (pres. dal Socio <i>Cuboni</i> ) . . . . .    | " "      |
| <i>Id.</i> Intorno all'oidio della quercia (pres. <i>Id.</i> ) (*) . . . . .                                                                            | " 511    |
| <i>Olivari</i> . Ricerche sul sistema solfo-iodio (pres. dal Socio <i>Ciamiciani</i> ) . . . . .                                                        | " 512    |

PERSONALE ACCADEMICO

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <i>Blaserna</i> (Presidente). Annuncia che inviarono ringraziamenti per la loro recente elezione, i Soci nazionali: <i>Somigliana, Marchiava, Parona</i> ; i Corrispondenti: <i>Artini, Cardani, Silvestri</i> ; i Soci stranieri: <i>Crookes, Heim, Lacroix, Liapounoff, Seeliger e Sterneck</i> . . . . . | " 522 |
| <i>Id.</i> Da annuncio della morte dei Soci stranieri <i>H. Becquerel</i> e <i>E. Mascart</i> e legge una Commemorazione di entrambi . . . . .                                                                                                                                                              | " "   |
| <i>Id.</i> Aggiunge alcune parole in ricordo del colonnello <i>Renard</i> e de'suoi lavori sui dirigibili . . . . .                                                                                                                                                                                         | " 526 |
| <i>Id.</i> Riferisce sulle feste Torricelliane e sulla parte che vi presero la Università di Bonn e l'Istituto di Francia, che gli affidarono l'incarico di rappresentarle alle feste stesse . . . . .                                                                                                      | " "   |
| <i>Id.</i> Comunica gl'inviti pervenuti all'Accademia di far parte del Comitato per un monumento a <i>G. Carducci</i> in Parigi; per il Congresso internazionale di Chimica a Londra; per la Commemorazione di <i>C. Darwin</i> a Cambridge . . . . .                                                       | " "   |

PRESENTAZIONE DI LIBRI

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <i>Blaserna</i> (Presidente). Offre una pubblicazione a nome di <i>G. Marconi</i> e ne segnala la importanza . . . . .                                                                                                                                                                               | " "   |
| <i>Millosevich</i> (Segretario). Presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle dei Soci <i>Bentini, Naccari, Berlese, Fischer, Gill, Haeckel, Sockyer</i> e <i>Plüeger</i> ; del defunto accademico <i>Tchebychef</i> e dei signori <i>Loria, van Laar</i> e <i>Egmontis</i> . . . . . | " 527 |
| <i>Capellini</i> . Fa omaggio di varie sue pubblicazioni . . . . .                                                                                                                                                                                                                                   | " "   |
| <i>Grassi G.</i> Offre un suo lavoro e ne parla . . . . .                                                                                                                                                                                                                                            | " "   |

CORRISPONDENZA

|                                                                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>Blaserna</i> (Presidente). Annuncia l'invio di pieghi suggellati dal sig. <i>Laici</i> e dal prof. <i>Carlo Milteni</i> perchè siano conservati negli Archivi accademici . . . . . | " " |
| <i>Millosevich</i> (Segretario). Da conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti . . . . .                                                                                | " " |

---

(\*) Questa Nota verrà pubblicata in un prossimo fascicolo.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta dell' 8 novembre 1908.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

|                                                                                                                                                                         |          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <i>Segre</i> . Complementi alla teoria delle tangenti coniugate di una superficie . . . . .                                                                             | Pag. 405 |
| <i>Levi-Civita</i> . Sull'attrazione newtoniana di un tubo sottile . . . . .                                                                                            | 413      |
| <i>Millosevich</i> . Osservazioni della cometa 1908 e Morehouse fatte al R. Osservatorio al Collegio Romano . . . . .                                                   | 427      |
| <i>Riccò</i> . Lo spettreliografo del R. Osservatorio di Catania (*) . . . . .                                                                                          | » 428    |
| <i>Paternò e Mazzucchelli</i> . Sopra gli spettri d'emissione di alcuni elementi ad elevata temperatura »                                                               | »        |
| <i>Nasini e Levi</i> . Radioattività di rocce e altri materiali dell'isola d'Ischia . . . . .                                                                           | 432      |
| <i>Id. Id.</i> Comparsa della radioattività in materiali inattivi vulcanici dell'ultima grande eruzione vesuviana (aprile 1906) . . . . .                               | » 435    |
| <i>Viola</i> . Sopra un esemplare di ematite con rutile di provenienza dubbia . . . . .                                                                                 | » 437    |
| <i>Id.</i> Sull'associazione del rutile con l'ematite (*) . . . . .                                                                                                     | » 445    |
| <i>Bottazzi e Scalinci</i> . Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina . . . . .                                                                                 | » »      |
| <i>Boggio</i> . Sopra alcune formole fondamentali relative alle equazioni integrali (pres. dal corrisp. <i>Levi-Civita</i> ) . . . . .                                  | » 454    |
| <i>Picone</i> . Del legame fra l'equazione di Fredholm e le equazioni differenziali lineari ordinarie (pres. dal Socio <i>Bianchi</i> ) . . . . .                       | » 458    |
| <i>Quintili</i> . Sulla continuità di un integrale rispetto ad un parametro (pres. dal Socio <i>Cerruti</i> ) (*) »                                                     | » 465    |
| <i>Severi</i> . Sulla regolarità del sistema aggiunto ad un sistema lineare di curve appartenente ad una superficie algebrica (pres. dal Socio <i>Segre</i> ) . . . . . | » »      |
| <i>Corbino</i> . L'emissione luminosa nei vari azimut da parte d'un vapore incandescente in un campo magnetico (pres. dal corrisp. <i>Cantone</i> ) . . . . .           | » 170    |
| <i>Chilesotti</i> . Sui composti del piombo con l'acido nitroso (pres. dal Socio <i>Cannizzaro</i> ) . . . . .                                                          | » 474    |
| <i>Levi-Malvano e Mannino</i> . Equilibri negli stereoisomeri della santonina (pres. dal Socio <i>Paternò</i> ) »                                                       | » 484    |
| <i>Mascarelli</i> . Il cicloesano come solvente crioscopico (pres. dal Socio <i>Ciamician</i> ) . . . . .                                                               | » 494    |
| <i>Marzetti</i> . Intorno all'azione della luce ultravioletta su d'uno spinterometro (pres. dal corrisp. <i>Battelli</i> ) (*) . . . . .                                | » 499    |
| <i>Pannain</i> . Elettrolisi della santonina e dei suoi derivati (pres. dal Socio <i>Cannizzaro</i> ) . . . . .                                                         | » »      |
| <i>Rimini</i> . Sui prodotti di ossidazione dell'artemisina (pres. dal Socio <i>Ciamician</i> ) (*) . . . . .                                                           | » 500    |
| <i>Ravagli</i> . Nummuliti oligoceniche di Laverda nel Vicentino (pres. dal Socio <i>De Stefani</i> ) . . . . .                                                         | » »      |
| <i>Serra</i> . Ricerche su rocce eruttive basiche della Sardegna settentrionale (pres. dal Socio <i>Strüver</i> ) (*) . . . . .                                         | » 509    |
| <i>Vinassa de Regny e Gortani</i> . Nuove ricerche geologiche sul nucleo centrale delle Alpi carniche (pres. dal Socio <i>Taramelli</i> ) (*) . . . . .                 | » »      |
| <i>Almagià</i> . Fenomeni di erosione accelerata nel pliocene di val Tronto (pres. dal Socio <i>Dalla Vedova</i> ) (*) . . . . .                                        | » »      |

Segue in terza pagina.

(\*) Questa Nota verrà pubblicata in un prossimo fascicolo.

# ATTI

MEMORIE DELLA

## REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

### RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

*Seduta del 22 novembre 1908.*

Volume XVII.° — Fascicolo 10.°

2.° SEMESTRE.

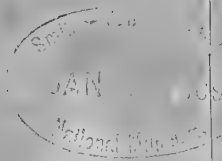


ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908



ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO  
PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - a) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - b) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - c) Con un ringraziamento all'autore. - d) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

# RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

~~~~~  
Seduta del 22 novembre 1908.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Astronomia. — *Lo spettreliografo del R. Osservatorio di Catania.* Nota del Corrispondente A. Riccò.

Essendo questo il primo spettreliografo che funziona stabilmente in Italia, stimo mio dovere di informarne codesta R. Accademia, dandone una breve descrizione.

Storia. — Nel 1894 ebbi la fortunata occasione di adoprare questo mirabile strumento insieme con l'inventore del medesimo il prof. G. E. Hale, ed ammirandone l'ingegnoso funzionamento, vagheggiai l'idea di procurarlo all'Osservatorio di Catania. Però la cosa non era facile per il costo elevato dello strumento e perchè, non possedendo noi un grande eliostata o celostata, avremmo dovuto attaccare il nuovo apparato al tubo di legno del nostro refrattore di 30 cm. d'apertura, e quindi lo spettreliografo avrebbe dovuto essere non molto pesante per non cimentare troppo la resistenza del detto cannocchiale.

Nel 1903, l'Osservatorio di Catania fu invitato dal prof. Hale (allora direttore dell'Osservatorio di Chicago, ora direttore di quello di Monte Wilson in California) a far parte della *Unione internazionale per le ricerche solari*, nel programma della quale vi è pure l'esecuzione quotidiana di fotografie della fotosfera solare e della cromosfera, insieme alle protuberanze, mediante

lo spettreliografo, che dà immagini in luce monocromatica, cioè di una riga dello spettro solare: ordinariamente la H o la K del calcio.

Accettando il lusinghiero invito, diveniva necessario provvedere lo spettreliografo. Ne feci proposta al ministro dell'istruzione del tempo, S. E. Orlando e domandai la somma minima che io credevo necessaria: la quale fu benevolmente accordata.

Dopo prese informazioni ed avuti consigli dagli astronomi Hale, Newall e Kempf, dopo avere discussa la costruzione dello spettreliografo dal punto di vista tecnico e finanziario con parecchi dei principali costruttori di Europa ed America, l'esecuzione dello strumento fu affidata alla rinomata ditta O. Toepfer und Sohn di Potsdam, la quale aveva già costruito lo spettreliografo da me adoprato insieme al prof. Hale e quello dell'Osservatorio di Potsdam, entrambi fatti per attaccarsi a cannocchiali, come quello che ci occorreva.

Costruzione. — Lo strumento doveva essere non molto pesante, nè molto costoso, e quindi non avrebbe potuto comprendere tutta l'immagine focale del sole data dall'obbiettivo Merz, la quale ha il diametro di 52 mm. circa. Bisognò contentarsi di uno spettreliografo colle fessure di solo 37 mm. ed assoggettarsi alla necessità di fotografare il disco solare in due volte; con tutto ciò lo strumento venne a costare una volta e mezza la somma concessa. Il prof. Hale, conosciuto l'imbarazzo in cui io mi trovavo per il pagamento, spontaneamente offerse di farmi accordare i fondi mancanti dalla Istituzione *William E. Hale* di Chicago; non solo, ma affinché il nostro spettreliografo potesse avere la grande dispersione necessaria per agire anche colle righe dell'idrogeno, ci fece dono di un magnifico reticolo di diffrazione, inciso in bronzo dal rinomato ottico americano Brashear con la macchina di Rowland.

Lo spettreliografo fu compiuto soltanto sul finire del 1906; è di bella ed esatta esecuzione, corrispondente alla meritata fama del costruttore: è fatto principalmente di alluminio e di lega leggera di alluminio e nickel, per esser meno pesante. È poi costruito in modo da poter funzionare con tre gradi di dispersione, cioè I, due prismi soli; II, reticolo di diffrazione solo; III, prismi e reticolo.

Lo strumento ⁽¹⁾ si compone di una intelaiatura rettangolare fissa A, che si attacca al refrattore, e di una intelaiatura B mobile su 12 rotelle, che porta i principali pezzi ottici, cioè il collimatore C colla prima fessura ed il suo obbiettivo, l'altro tubo parallelo D, colla seconda fessura e coll'obbiettivo della camera fotografica, l'apparato dispersivo, composto dei due prismi E, e lo specchio F, oppure il reticolo. Alla parte fissa è attaccata la camera G col

⁽¹⁾ Vedasi la figura 1, che rappresenta lo spettreliografo in forma puramente schematica e colle sole parti essenziali.

telaio per la lastra sensibile; una carrucola H, su cui passa la corda, che per mezzo di un peso mette in movimento la parte mobile; una clessidra I, la quale regola il movimento colla resistenza uniforme che presenta l'acqua (con 20 % di glicerina) nel passaggio dalla camera anteriore alla posteriore o viceversa, attraverso al rubinetto L più o meno aperto.

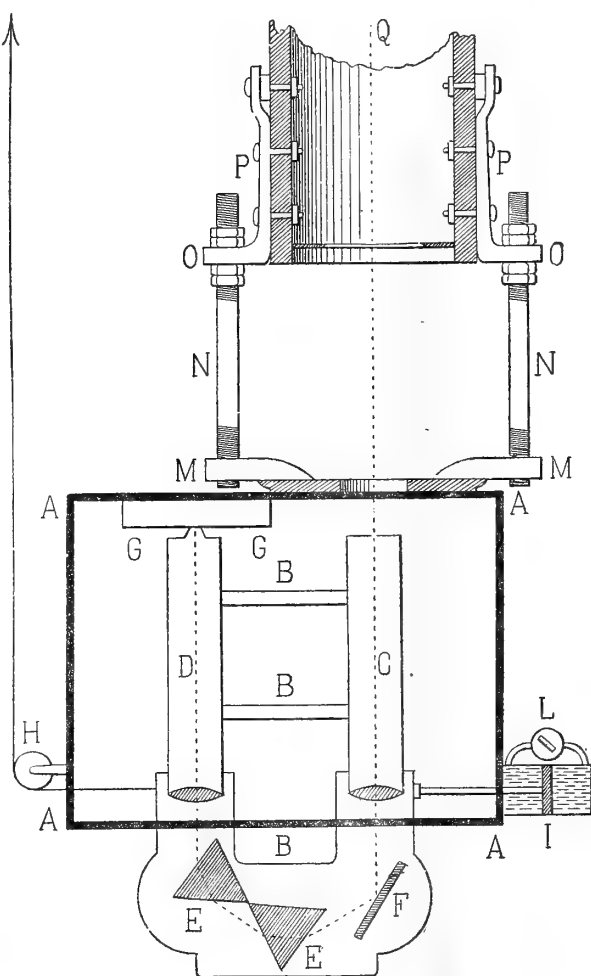


FIG. 1. — Schema dello spettreliografo dell'Osservatorio di Catania.

L'obbiettivo del collimatore e quello della camera sono doppi, da ritratti. I prismi sono di vetro di Jena O 102, che è molto dispersivo e molto trasparente per i raggi bleu e violetti: hanno l'angolo rifrangente di 66° , e producono una deviazione totale di circa 120° . Il reticolo di diffrazione ha la superficie rigata 46×83 mm., e contiene 600 linee per millimetro. Lo

specchio è di vetro argentato anteriormente. Nella seconda combinazione viene surrogato dal reticolo; nella terza il reticolo si mette nel posto dei prismi.

Il tubo D porta al di sopra della seconda fessura, lateralmente e perpendicolarmente al suo asse ottico, un cannocchialino o microscopio (non indicato nello schema), il quale, mediante un prisma a riflessione totale, fa vedere la faccia anteriore della seconda fessura, e quindi può servire a regolarne la larghezza e la posizione, in modo da comprendere una data riga spettrale, e può servire a mettere nel piano focale dell'obbiettivo della camera la fessura stessa e la lastra sensibile, come si vedrà dopo.

Lo spettreliografo pesa circa 45 kg. Per non aggiungere tutto questo peso alla estremità oculare del cannocchiale, in questo abbiamo da prima tolti tutti i contrappesi che vi erano e tutto ciò che non era strettamente necessario per l'uso dello spettreliografo; e così si è potuto alleggerire il rifrattore di quasi quanto è il peso dello spettreliografo.

Attacco. — Per unire lo spettreliografo al cannocchiale, abbiamo costruito una piattaforma M anulare, di ghisa, che si unisce alla intelaiatura esterna fissa A dello spettreliografo mediante otto viti che penetrano nella detta intelaiatura, passando per otto spacchi circolari della piattaforma: così si possono dare diversi orientamenti allo spettreliografo rispetto al cannocchiale e si può rettificarne la posizione con spostamenti, scorrendo entro gli spacchi, prima di stringere le otto viti. Dalla piattaforma sorgono quattro tubi d'acciaio N colle estremità fatte a vite, le quali penetrano in quattro occhi O praticati in quattro forti pezzi d'acciaio a squadra P, che col braccio più lungo sono imbullonati lungo il tubo del cannocchiale Q e su di un anello di ferro che lo abbraccia a 40 cm. dall'estremità. Con dadi e controdadi i quattro tubi si possono fissare per modo che l'asse ottico del collimatore sia parallelo a quello del cannocchiale, e la prima fessura sia prossimamente nel piano focale dell'obbiettivo del rifrattore.

Quest'attacco è riuscito ben rigido ed abbastanza leggero (pesa 10 kg.). Per equilibrare questo nuovo peso e tutto l'apparato in declinazione, abbiamo dovuto applicare all'altra parte del tubo una fascia di piombo; per equilibrare poi il refrattore in ascensione retta, è bastato spostare alquanto in fuori i grandi contrappesi, posti all'estremità dell'asse di declinazione.

Rettifiche. — 1) Per centrare il collimatore col cannocchiale si è posto sulla prima fessura allargata una lamina con un foro corrispondente al centro della fessura medesima, poi si è adattato all'obbiettivo del collimatore una specie di cappuccio, portante un vetro smerigliato, su cui sono segnati dei cerchi concentrici all'obbiettivo stesso; quindi si sono allungate od accorciate le colonne opposte dell'attacco, finchè, fatta cadere l'immagine focale del sole formata dal refrattore sul detto foro, si vedesse sul vetro smerigliato un dischetto luminoso ben concentrico ai detti cerchi.

2) Per mettere in prima approssimazione la prima fessura nel piano focale dell'obbiettivo del refrattore per i raggi violetti, si è determinata la posizione di questo fuoco rispetto al porta-oculare, mediante lo spettroscopio; poi si è perfezionata questa determinazione facendo collo spettreliografo delle serie di fotografie dello stesso gruppo di macchie e facole solari, mentre si [avvicinava o si allontanava la prima fessura dalla posizione prima trovata.

3) Per mettere la prima fessura nel fuoco del collimatore, si è posto davanti ad essa un filo finissimo, e posto lo specchio dello spettreliografo in posizione perpendicolare all'asse del collimatore stesso, si è variata la distanza della fessura dall'obbiettivo, fino a vedere ugualmente ben distinto il filo e la sua immagine riflessa.

4) Per mettere la pellicola della lastra sensibile nel piano focale dell'obbiettivo della camera, si è posta nel telarino di questo una lamina di vetro comune, su di una faccia del quale si sono fatti tratti finissimi col diamante; e poi si è spostata la camera, finchè nel cannocchialino adiacente si vedessero nettamente insieme i detti tratti e le righe dello spettro.

Si ammette per ora che i prismi siano nella posizione della minima deviazione per i raggi violetti, e che non vi sia altra rettifica da fare, ciò che per la nota grande abilità del costruttore dev'essere molto prossimamente vero.

Prove. — Eseguite le rettifiche e posto al luogo della seconda fessura una camera oscura, si sono fatte delle fotografie dell'intero spettro, che sono riuscite finissime, ma colle righe fortemente curvate (raggio di curvatura circa cm. $4\frac{1}{2}$), per il noto effetto della incidenza obliqua dei raggi che provengono dalle estremità della fessura (rettilinea) e vanno ai prismi, e la conseguente più forte rifrazione di essi raggi. Rimessa la seconda fessura, che ha curvatura uguale a quella della riga K del calcio, e fatte delle fotografie del disco solare, facendo funzionare regolarmente lo spettreliografo, cioè scorrere la prima fessura sotto l'immagine focale del sole, formata dal refrattore e mantenuta immobile dal suo motore, la fotografia del sole è riuscita molto sensibilmente ovale.

La ragione di questa deformazione è, che per ogni elemento rettilineo del disco solare, lasciato passare dalla prima fessura, se ne produce nella seconda fessura un'immagine curvilinea avente per corda la lunghezza della prima fessura, con gli estremi spostati verso il violetto, per modo da uscire dal contorno dell'immagine ideale circolare.

Wadsworth ha dimostrato che quando nello spettreliografo vi è un numero dispari di riflessioni, la predetta deformazione si può eliminare, facendo *entrambe* le fessure curve e con raggio di curvatura metà di quello delle righe, e la curvatura rivolta alla stessa parte: e ciò per la inversione simmetrica che l'immagine subisce nella riflessione. Ho provato prima questo

espediente, applicando sulla fessura prima e seconda, allargate al massimo, due fessure provvisorie tagliate in lamina metallica sottile: e l'immagine del sole data dallo spettreliografo è riuscita ben rotonda. Allora mi son deciso a fare eseguire da Toepfer altre due fessure di platino-iridio, come le prime, ma entrambe curve e col raggio di curvatura di 83 mm.; che è il doppio del raggio di curvatura della riga H, esattamente misurata sulla fotografia ottenuta colla prima fessura dritta. Ricevute le nuove fessure, messe a posto, e rifatti i necessari saggi e le necessarie rettifiche, si ebbero infine buone fotografie con contorno perfettamente circolare, nelle quali le macchie, le facole ed i fioccoli sono rappresentati esattamente e finamente.

Orientamento. — Dopo aver provato diversi orientamenti dello spettreliografo rispetto al refrattore, si è visto che il più conveniente per noi è quello in cui la parte mobile dello spettreliografo si muove da Ovest verso Est, cosicchè di primo mattino, epoca in cui noi dobbiamo lavorare per l'*Unione internazionale*, lo spettreliografo scende per il proprio peso e quindi si risparmia di fare uso del peso motore; il che costituisce una semplificazione che giova al buon funzionamento dello strumento.

Tale orientamento l'abbiamo dato allo spettreliografo con grande approssimazione: però di tempo in tempo si fa la fotografia dell'orlo nord e sud col refrattore immobile, portando la prima fessura, molto allargata, da una all'altra estremità della corsa del carrello dello spettreliografo e lasciando passare dall'una all'altra posizione il sole col suo moto diurno. Si verifica poi se la congiungente o la tangente comune delle due fotografie dell'orlo è parallela alla traccia lasciata dalla estremità della fessura nel fare la fotografia ordinaria del disco solare.

Esecuzione delle fotografie. — Quando si fotografa la cromosfera e le protuberanze, affinchè la viva luce del disco solare, durante la lunga esposizione necessaria, non alteri l'immagine, si attacca alla parte fissa dello spettreliografo un dischetto o schermo nero che intercetta quasi tutta l'immagine focale del sole, eccetto l'estremo orlo.

La riga K si vede coll'apposito cannocchialino con estrema difficoltà, anche facendo uso di un vetro violetto, applicato all'oculare; perciò si è stabilito di servirci della riga H, che si vede con minor difficoltà.

Per ora abbiamo applicato allo spettreliografo soltanto i due prismi, che danno dispersione sufficiente per le fotografie fatte colle righe H e K del calcio: adopereremo poi per altri studi le altre due combinazioni dispersive, che per altro abbiamo già provate.

Finora nelle fotografie in discorso ci siamo sempre valse della parte lucida, od invertita, della riga H, che si ritiene spettare ad uno strato di media altezza. Perciò alla seconda fessura diamo la larghezza intorno a mm. 0,07 per la fotosfera, e intorno a mm. 0,15 per le protuberanze, secondo lo stato del cielo.

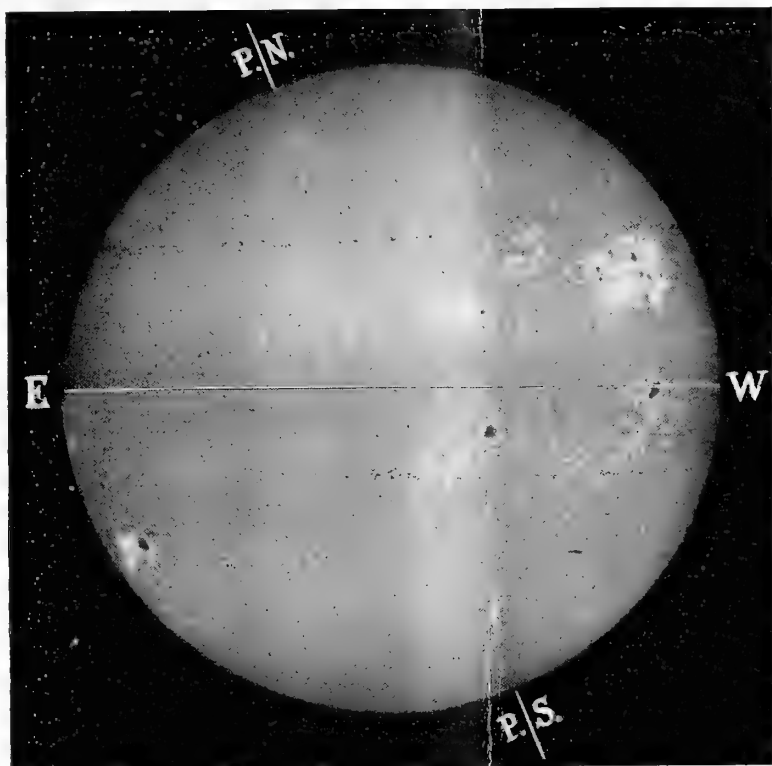


FIG. 2. — Fotografia del Sole ottenuta collo spettreliografo dell'Osservatorio di Catania nella riga H del Calcio il 4 settembre 1908.

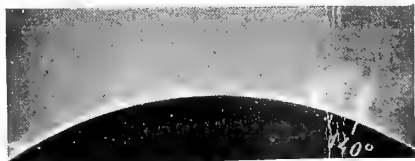


FIG. 3. 27 luglio 1908.

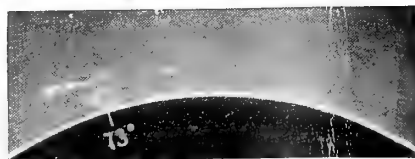


FIG. 4. 3 sett. 1908.

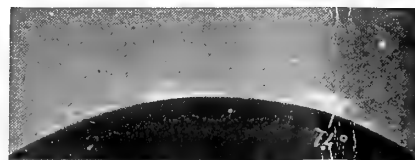
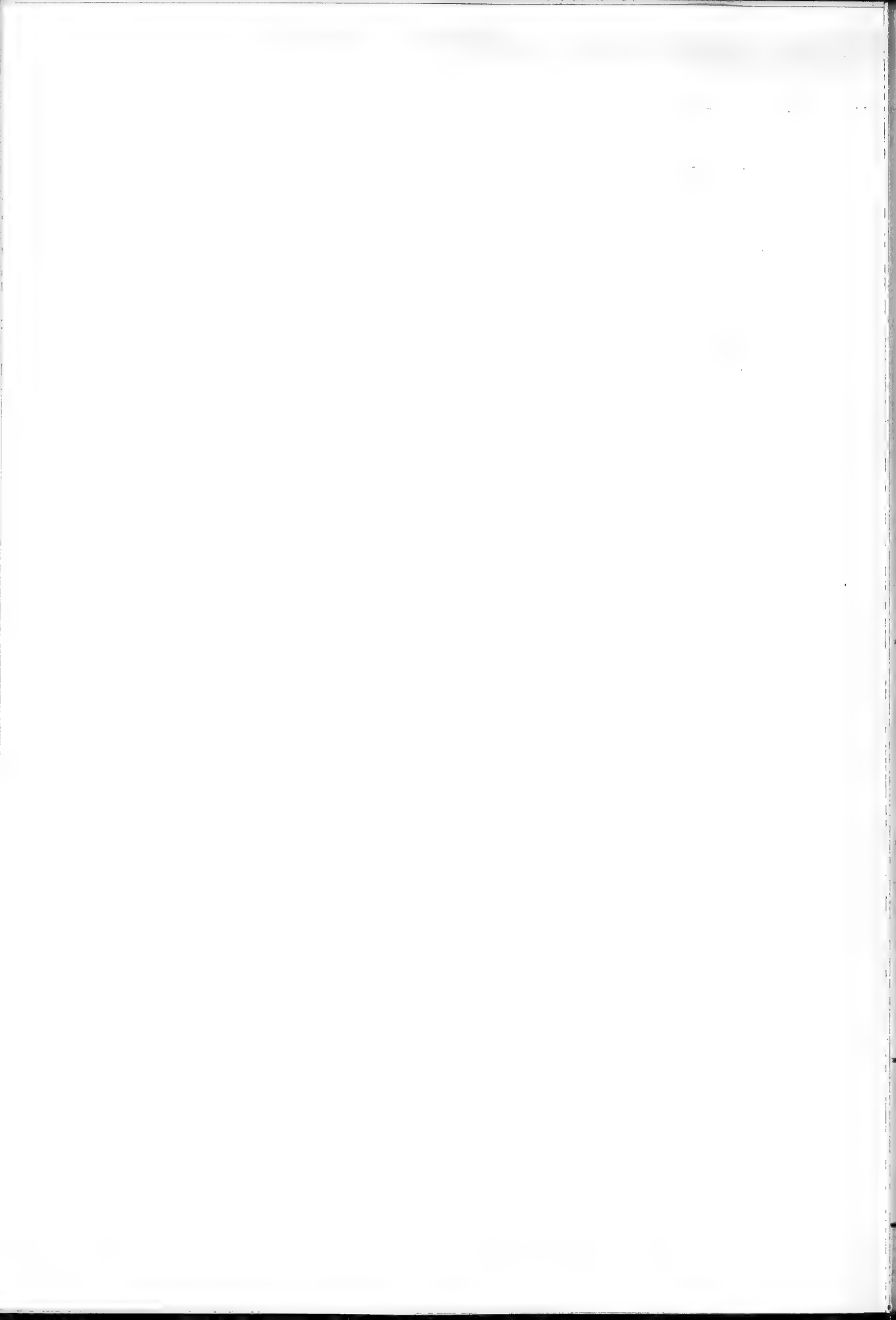


FIG. 5. 16 sett. 1908.

Fotografie di protuberanze notevoli ottenute collo spettreliografo dell'Osservatorio di Catania.



Il tempo dell'esposizione, ossia il tempo della corsa della fessura attraverso il disco solare, è fra sei e dieci secondi per la fotosfera, e circa due minuti per le protuberanze.

Per la fotosfera adoperiamo lastre *Lumière* comuni (etichetta bleu); per la cromosfera e protuberanze, lastre *Lumière* extra-rapide (etichetta violetta).

Rettificato lo strumento, fatti i saggi necessari ed organizzato il relativo servizio, ho affidato l'esecuzione quotidiana delle fotografie collo spettreliografo al sig. L. Taffara, assistente, il quale mi aveva aiutato assiduamente nelle ultime operazioni, ed aveva appreso bene il maneggio non facile, nè semplice dello strumento.

Non comprendendo (come si disse) il nostro spettreliografo tutta la immagine solare, ogni giorno si fa una fotografia comprendente più del semi-disco settentrionale, una fotografia comprendente più del semi-disco meridionale, una fotografia comprendente la zona centrale. Così colle due prime fotografie si ha il disco più che completo, e colla terza si ha la ripetizione della zona centrale, che per esser estesa circa 90° , contiene sempre le zone di maggior frequenza delle macchie, delle facole e delle protuberanze eruttive, e quindi è la più importante. Colle due prime fotografie, troncandole secondo il diametro Est-Ovest, e col controllo della terza, è facile comporre l'immagine dell'intero disco. Tutto ciò vale tanto per la fotosfera, come per la cromosfera colle protuberanze.

La figura 2 è un saggio di tale composizione per la fotosfera, e le figure 3, 4, 5 sono riproduzioni parziali di fotografie di protuberanze notevoli.

Nella figura 2 l'ingrandimento rispetto alle fotografie originali è 1, 7: quello delle altre figure è 2 volte. Gli angoli di posizione, scritti in bianco sul disco solare occultato, sono contati da Nord per Ovest.

Dai primi di giugno 1908 si fanno regolari e quotidiane fotografie della fotosfera e della cromosfera colle protuberanze.

Meccanica. — *Sull'attrazione newtoniana di un tubo sottile* ⁽¹⁾.
Nota del Corrispondente LEVI-CIVITA.

5. *Scomposizione di V.* — Prendiamo a considerare la sezione trasversale del tubo T praticata colla superficie $w = \text{cost}$, che passa per il punto potenziato Q; sia O il punto in cui essa taglia la linea L' passante per un generico punto potenziante Q'.

Riattaccandoci alle notazioni del n. 2, diciamo σ questa sezione; x_0, y_0, z_0 le coordinate cartesiane di O; u_0, v_0 le sue coordinate curvilinee sopra σ .

Appartenendo, per definizione, O e Q' ad una medesima linea L, sarà

$$u_0 = u', \quad v_0 = v',$$

(1) Cfr. Nota I, a pag. 413 (seduta dell'8 novembre corrente).

mentre, trovandosi O e Q sulla medesima sezione trasversale, w_0 coincide con w .

Se P designa l'intersezione di σ colla direttrice C, saranno (n. 1) $u = v = 0$, e sempre la stessa w , le coordinate curvilinee di questo punto.

Introduciamo ancora due punti R ed S di σ , caratterizzando cogli indici R ed S rispettivamente quanto ad essi si riferisce.

Così in particolare ϱ_s designerà il valore della densità ϱ in S; c_R la curvatura della linea L passante per R; $\alpha_R, \beta_R, \gamma_R$ i coseni direttori della tangente alla L nello stesso punto.

Indicheremo inoltre con

$$t_R = \alpha_R(x - x_0) + \beta_R(y - y_0) + \gamma_R(z - z_0)$$

la componente di OQ secondo la detta tangente, e con n_R la componente secondo la normale principale.

Anzitutto, per l'osservazione finale del n. 2, b), il rapporto $\frac{t_R}{\varepsilon}$ (coseno dell'angolo compreso fra la corda OQ e la tangente alla L in R) non supera mai, in valore assoluto, un numero fisso, minore dell'unità. Ne consegue che la funzione

$$\log \left(1 - \frac{t_R^2}{\varepsilon^2} \right) = \log \{ 1 - (\alpha_R \varepsilon_1 + \beta_R \varepsilon_2 + \gamma_R \varepsilon_3)^2 \}$$

degli argomenti

$$\varepsilon_1 = \frac{x - x_0}{\varepsilon}, \quad \varepsilon_2 = \frac{y - y_0}{\varepsilon}, \quad \varepsilon_3 = \frac{z - z_0}{\varepsilon},$$

e dei parametri $\alpha_R, \beta_R, \gamma_R$, cioè, possiamo dire, del punto parametrico R, è finita e dotata di derivate d'ordine primo e secondo ⁽¹⁾ rispetto alle ε e alle coordinate del punto parametrico R.

Nelle stesse condizioni si trovano manifestamente t_R ed n_R , salvo la sostituzione degli argomenti $x - x_0, y - y_0, z - z_0$ ai tre rapporti $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$.

Dopo ciò, è subito visto che, ponendo [con notazione già usata al n. 2, b)]

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} g_1(R, S) &= - \frac{|D_{OR}|}{h_R} \varrho_s \log \left(1 - \frac{t_R^2}{\varepsilon^2} \right), \\ g_2(R, S) &= - \frac{|D_{OR}|}{h_R} \varrho_s (2 + c_R n_R) - 2 \frac{1}{h_R} \frac{d}{dw} \left(\frac{|D_{OR}|}{h_R} \varrho_s \right) \cdot t_R, \end{aligned} \right.$$

le funzioni g_1 e g_2 godono delle proprietà contemplate al n. 2, g).

⁽¹⁾ Date le ipotesi fatte originariamente sulle (1), si potrebbe anzi affermare l'esistenza delle derivate fino al terz'ordine. Ci limitiamo al secondo per enunciare una proprietà comune anche ad n_R .

D'altra parte si verifica immediatamente, in base alle (12) e (12'), che il valore di $V^{(a)}$, definito dalla (15), non è altro che ciò che diventa

$$(17) \quad g(R, S) = g_1(R, S) + g_2(R, S) \log \frac{\varepsilon}{l},$$

quando i due punti parametrici R, S vengono entrambi a coincidere con O (con che h_R si riduce ad h_0 , D_{OR} al valore di D in O , ecc.).

Si può dunque scrivere

$$V^{(a)} = g(O, O),$$

od anche, aggiungendo e togliendo $g(P, S)$ (in cui al primo punto parametrico R è attribuita, come si vede, la speciale posizione P , mentre il secondo punto parametrico rimane indeterminato),

$$(15') \quad V^{(a)} = g(P, S) + \{ g(O, O) - g(P, S) \}.$$

Ove si ponga

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{l} V_1 = - \frac{|D_{OP}|}{h_P} \varrho_s \log \frac{\varepsilon^2 - t_P^2}{l^2}, \\ V_2 = - \left\{ \frac{|D_{OP}|}{h_P} \varrho_s c_P n_P + 2 \frac{1}{h_P} \frac{d}{dw} \left(\frac{|D_{OP}|}{h_P} \varrho_s \right) \cdot t_P \right\} \log \frac{\varepsilon}{l}, \\ V_3 = g(O, O) - g(P, S), \\ V_4 = W, \end{array} \right.$$

si ha subito dalle (16) e (17)

$$g(P, S) = V_1 + V_2,$$

quindi, per la (15'),

$$V^{(a)} = V_1 + V_2 + V_3,$$

e infine, risalendo alla (14),

$$(14') \quad V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4.$$

6. *Contributo recato da V_1 al potenziale U . Ordine di grandezza.* — Nella (11') l'integrazione si riferisce alle coordinate curvilinee u', v' , del punto potenziente Q' . Siccome queste coincidono colle u_0, v_0 del punto O , si può riguardare O come punto corrente di integrazione, e scrivere in conformità

$$(11'') \quad U = \int_w du_0 dv_0 V.$$

Rappresentando con U_i il contributo recato ad U da V_i , si ha manifestamente

$$(19) \quad U_i = \int_{\omega} du_0 dv_0 V_i \quad (i = 1, 2, 3, 4).$$

Occupiamoci in particolare di U_1 . Mentre (u_0, v_0) descrive ω , il punto O descrive la sezione σ ; d'altra parte, in virtù della (3), l'elemento di superficie $d\sigma_0$, circostante ad O , vale

$$d\sigma_0 = H_0 du_0 dv_0,$$

dove si intende manifestamente con H_0 il valore di H in O .

Mettendo in evidenza il campo di integrazione σ , sostituendo per V_1 il suo valore (18), e notando [n. 3, b)] che

$$\frac{|D_{OP}|}{H_0 h_P}$$

rappresenta il coseno dell'angolo (acuto) ψ formato dalla direttrice C (cioè dalla tangente a C in P) colla normale a σ in O , la espressione (13) di U_1 diviene

$$U_1 = -e_s \int_{\sigma} d\sigma_0 \cos \psi \log \frac{\varepsilon^2 - t_r^2}{l^2}.$$

e_s figura fuori del segno di integrazione: ciò implica che il punto parametrico S sia scelto senza alcun legame colle variabili u_0, v_0 di integrazione (cioè colla posizione di O sulla sezione σ). D'ora innanzi riterremo S indipendente, non soltanto da u_0, v_0 , ma anche dalle coordinate u, v del punto potenziato Q : precisamente come accade per il punto P .

Giova attribuire ad U_1 una forma più espressiva, facendo intervenire il piano normale alla direttrice C nel punto P .

Sia τ la proiezione ortogonale della sezione σ sul detto piano; siano O_0 e Q_0 quei due punti di τ , in cui si proiettano rispettivamente O e Q ; $d\tau_0$ la proiezione di $d\sigma_0$.

Dacchè l'angolo diedro, formato dai piani dei due elementi $d\sigma$ e $d\tau_0$ è misurato da quello delle rispettive normali, sarà ovviamente

$$d\tau_0 = d\sigma_0 \cos \psi.$$

D'altra parte, essendo $|t_P|$ e

$$\overline{O_0 Q_0} = A$$

le proiezioni del segmento OQ secondo la tangente e secondo il piano normale a C in P, si ha ancora

$$\varepsilon^2 - t_p^2 = \overline{O_0 Q_0^2} = l^2.$$

Ne consegue

$$(20) \quad U_1 = q_s \int_{\tau} d\tau_0 \log \frac{l^2}{\chi^2}.$$

Facciamo qualche considerazione sull'ordine di grandezza della funzione U_1 .

All'uopo, riprendiamo la espressione di U_1 , che risulta dalle due prime formule (18) e (19). Badando all'identità

$$\log \frac{\varepsilon^2 - t_p^2}{l^2} = \log \left(1 - \frac{t_p^2}{\varepsilon^2} \right) + \log \frac{\varepsilon^2}{\chi^2} - \log \frac{l^2}{\chi^2},$$

e ponendo

$$U'_1 = q_s \int_{\omega} du_0 dv_0 \frac{|D_{OP}|}{h_P} \log \frac{l^2}{\chi^2},$$

$$U''_1 = - q_s \int_{\omega} du_0 dv_0 \frac{|D_{OP}|}{h_P} \left\{ \log \left(1 - \frac{t_p^2}{\varepsilon^2} \right) + \log \frac{\varepsilon^2}{\chi^2} \right\},$$

avremo anzitutto

$$(21) \quad U_1 = U'_1 + U''_1.$$

Ora, intendendo χ definito dalla (7), il termine U''_1 è di secondo ordine in δ [ossia, n. 2, c), verifica una disuguaglianza tipo (10)], e ciò perchè [n. prec. e n. 2, a)] $\log \left(1 - \frac{t_p^2}{\varepsilon^2} \right)$ e $\log \frac{\varepsilon^2}{\chi^2}$ sono funzioni finite, ed è pur finito $\frac{1}{h_P}$, come è stato osservato in principio del n. 2. Sarà dunque, per un'opportuna costante M (indipendente dalle dimensioni trasversali del tubo)

$$(22) \quad |U''_1| < M\delta^2.$$

È giunto il momento di disporre della indeterminata positiva l . Ci limiteremo a prenderla $> \delta$. Con questo — si noti bene — scelto, per un caso concreto, un determinato valore numerico di l , si può star certi che la disuguaglianza seguita a sussistere, anche se si passa a tubi più sottili, si fa cioè rimpicciolire ω e con esso la massima corda δ .

Ciò posto, designiamo con d il limite inferiore di $|D_{OP}|$, al variare di

P su C e di O sulla corrispondente sezione σ (1), e notiamo che χ non può mai superare δ .

Dacchè $\log \frac{l^2}{\chi^2} \geq \log \frac{l^2}{\delta^2} > 0$, sussiste la disuguaglianza

$$(23) \quad |U_1| > |e_s| \frac{d}{h_p} \varpi \log \frac{l^2}{\delta^2}.$$

Immaginiamo ora che ϖ converga a zero *uniformemente*, cioè in modo che resti compreso entro limiti finiti il rapporto $\frac{\varpi}{\delta^2}$ (come avviene in particolare quando il campo si restringe conservandosi simile alla sua configurazione iniziale). Sotto tale ipotesi si può dedurre dalla (23)

$$(23') \quad |U_1| > M_1 |e_s| \delta^2 \log \frac{l^2}{\delta^2},$$

essendo M_1 una quantità positiva (indipendente dalle dimensioni del campo ϖ).

Allora, supposto che non si annulli e_s , il rapporto

$$\frac{|U_1''|}{|U_1'|} < \frac{M}{M_1 |e_s| \log \frac{l^2}{\delta^2}}$$

converge a zero con δ ; converge quindi a 1 il rapporto

$$\left| \frac{U_1 + U_1''}{U_1'} \right| = \frac{|U_1|}{|U_1'|}.$$

Scende di qua, in virtù della (23'), che, scelto a piacimento un $m < M_1$, sussiste la disuguaglianza

$$(24) \quad |U_1| > m |e_s| \delta^2 \log \frac{l^2}{\delta^2},$$

per ogni δ abbastanza piccolo.

La (24) ci mostra che U_1 è di un ordine di grandezza superiore a quello d'ogni quantità Ω , che soddisfaccia ad una limitazione del tipo (10).

Segue infatti, da

$$|\Omega| < M\delta^2$$

(1) Questo limite inferiore è certo diverso da zero [cfr. n. 2, b)].

e dalla (24),

$$\frac{|\Omega|}{|U_1|} < \frac{M}{m|e_s|} \frac{1}{\log \frac{l^2}{\delta^2}}$$

donde apparisce che (ove si supponga diverso da zero il limite inferiore di $|e_s|$) il rapporto $\frac{|\Omega|}{|U_1|}$ tende a divenire infinitamente piccolo assieme a δ , cioè quanto più va assottigliandosi il tubo T.

7. *Riferimento a speciali coordinate. Componenti trasversali dell'attrazione.* — Per rendere più spedito il calcolo delle derivate del potenziale U, è conveniente particularizzare come segue il significato dei parametri u, v, w :

Designando con s l'arco della direttrice C (contato a partire da un'origine arbitraria), assumeremo come superficie $w = \text{cost}$ i varî piani normali a C, il valore di w per un piano determinato essendo la s del punto P, in cui esso piano incontra la curva.

Fissato poi uno (a priori qualunque) di questi piani normali, assumeremo come parametri u, v le relative coordinate cartesiane riferite alla coppia normale principale e binormale.

Il piano rappresentativo II, l'intorno ϖ , i piedi delle L, ecc. vengono così ad assumere un significato concreto nel detto piano normale.

Supponiamo, per fissar le idee, che esso corrisponda al valore zero di w , e rileviamo alcune conseguenze delle (1), dovute alla speciale scelta dei parametri.

Introduciamo all'uopo, accanto agli assi di riferimenti x, y, z , una terna cartesiana ausiliaria ξ, η, ζ (congruente alla prima), costituita dalla tangente (nel senso in cui si contano gli archi), normale principale (nel senso della concavità) e binormale (in tal senso da rendere le due terne congruenti) alla curva C nel punto P del detto piano normale $w = 0$.

Per un punto qualunque di questo piano, si ha, in base alla definizione di u, v , e della terna ausiliaria,

$$\xi = 0, \quad \eta = u, \quad \zeta = v.$$

D'altra parte, fra i due sistemi di assi x, y, z e ξ, η, ζ , intercedono le formule di trasformazione

$$\begin{cases} x = x_P + \alpha\xi + \alpha_1\eta + \alpha_2\zeta, \\ y = y_P + \beta\xi + \beta_1\eta + \beta_2\zeta, \\ z = z_P + \gamma\xi + \gamma_1\eta + \gamma_2\zeta, \end{cases}$$

in cui x_P, y_P, z_P rappresentano le coordinate di P; $\alpha = \frac{dx}{dw}, \beta = \frac{dy}{dw}$,

$\gamma = \frac{dz}{dw}$ i coseni direttori della tangente a C in P (rispetto alla terna generica x, y, z); $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ e $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ gli analoghi coseni direttori della normale principale e della binormale.

Nelle formule di trasformazione, per i punti del piano $w = 0$, va posto $\xi = 0, \eta = u, \zeta = v$; risulta quindi

$$(25) \quad \begin{cases} x = x_P + \alpha_1 u + \alpha_2 v, \\ y = y_P + \beta_1 u + \beta_2 v, \\ z = z_P + \gamma_1 u + \gamma_2 v. \end{cases}$$

Queste espressioni devono naturalmente coincidere con quelle che si traggono dalle formule generali (1), quando (dopo aver scelto i parametri nel modo indicato) vi si faccia $w = 0$. Possiamo pertanto ravvisare nelle (25) la speciale forma che compete nel caso nostro alle (1), per il valore $w = 0$.

Ciò posto, torniamo al nostro potenziale U. Essendo Q il generico punto potenziato, consideriamo il piano normale a C, che lo contiene, e scegliamolo (per semplificare le formule) come sostegno dei parametri u, v , contando l'arco s di C, e quindi w , a partire da esso.

Le derivate di U, rapporto alle coordinate u, v di Q, porgono (coi loro valori relativi al punto Q, e quindi in particolare a $w = 0$) le componenti A_u e A_v dell'attrazione (subita da Q) secondo le due direzioni della normale principale e della binormale alla direttrice (nella sua intersezione col piano normale passante per Q): com'è naturale, chiameremo complessivamente $\frac{dU}{du}, \frac{dU}{dv}$ le componenti trasversali dell'attrazione.

Riportiamoci alle notazioni dei nn. precedenti, osservando in primo luogo che σ e τ sono ora la stessa cosa, e che il segmento

$$\overline{OQ} = \varepsilon = A,$$

appartenendo al piano τ , riesce perpendicolare alla tangente a C in P, sicchè $t_P = 0$; inoltre, ove si ritenga $w = 0$, si ha, per la definizione dei parametri u e v ,

$$\begin{aligned} A^2 &= (u - u_0)^2 + (v - v_0)^2, \\ u_P &= u - u_0. \end{aligned}$$

Nel punto P si ha in particolare

$$\frac{dx}{dw} = \alpha, \frac{dy}{dw} = \beta, \frac{dz}{dw} = \gamma,$$

sicchè

$$h_P = \left| \sqrt{\left(\frac{dx}{dw}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dw}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dw}\right)^2} \right| = 1;$$

le (25) porgono poi (per qualunque u, v)

$$\frac{dx}{du} = \alpha_1, \quad \frac{dy}{du} = \beta_1, \quad \frac{dz}{du} = \gamma_1,$$

$$\frac{dx}{dv} = \alpha_2, \quad \frac{dy}{dv} = \beta_2, \quad \frac{dz}{dv} = \gamma_2.$$

Se ne trae

$$D_{OP} = \begin{vmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 & \gamma_2 \\ \alpha & \beta & \gamma \end{vmatrix} = 1.$$

Con ciò, la seconda delle (18), diviene, per $w = 0$,

$$V_2 = \varrho_s c_p (u - u_0) \log \frac{l}{A},$$

e si ha per conseguenza dalla seconda delle (19) (tenendo conto che si può identificare τ con ϖ , $d\tau_0$ con $du_0 dv_0$)

$$(26) \quad U_2 = \varrho_s c_p \int_{\tau} (u - u_0) \log \frac{l}{A} \cdot d\tau_0.$$

Quando si deriva U_2 rispetto ad u (dacchè ϱ_s e c_p ne sono indipendenti), nascono due termini: il primo, proveniente dalla derivazione del fattore $u - u_0$, non è altro che

$$\frac{1}{2} c_p U_1,$$

come apparisce dalla (20); l'altro è

$$- \varrho_s c_p \int_{\tau} \frac{(u - u_0)^2}{A^2} d\tau_0.$$

A noi basta rilevare che la funzione sotto il segno si conserva ovunque finita, sicchè l'integrale riesce di second'ordine (almeno) rispetto a δ , esiste cioè una costante M (indipendente da δ), tale che il valore assoluto dell'integrale non supera $M\delta^2$.

Lo stesso può dirsi per $\frac{dU_2}{dv}$, nonchè per una derivata qualsiasi di U_3 e di U_4 .

Quest'ultima affermazione si giustifica subito, badando alle espressioni (18) delle rispettive funzioni sotto il segno:

$$V_3 = g(O, O) - g(P, S),$$

$$V_4 = W;$$

di queste, la prima possiede [n. 2, lemma g)] derivate semi-finite, mentre la seconda si mantiene senz'altro finita (e integrabile) assieme alle sue derivate.

Da tutto ciò si raccoglie che

$$(27) \quad \left\{ \begin{aligned} A_n &= \frac{dU}{du} = \sum_1^4 \frac{dU_i}{du} = \frac{dU_1}{du} + \frac{1}{2} c_P U_1 + \dots, \\ A_b &= \frac{dU}{dv} = \sum_1^4 \frac{dU_i}{dv} = \frac{dU_1}{dv} + \dots, \end{aligned} \right.$$

gli addendi omissi essendo entrambi di secondo ordine almeno rispetto a δ .

8. *Componente longitudinale.* — Per quanto abbiamo osservato nel n. precedente, $\frac{dU_3}{dw}$, $\frac{dU_4}{dw}$ riescono senz'altro di second'ordine in δ ; va notato che anche $\frac{dU_2}{dw}$ gode della stessa proprietà: resta infatti finita la funzione sotto il segno $\frac{dV_2}{dw}$, come si riconosce badando alla sua espressione (18) e usufruendo delle considerazioni sub *d*) (n. 2).

Si ha quindi

$$(28) \quad \frac{dU}{dw} = \frac{dU_1}{dw} + \dots,$$

la parte omissa essendo di second'ordine almeno, rispetto a δ .

Se si osserva che l'elemento di linea L ($u = \text{cost.}$, $v = \text{cost.}$), passante per il punto potenziato Q, è dato da $h_Q dw$, si vede che

$$\frac{1}{h_Q} \frac{dU}{dw}$$

misura la componente dell'attrazione nel senso della tangente alla linea L passante per Q.

Possiamo facilmente desumere la componente longitudinale A_Q^L , cioè secondo la tangente alla direttrice C in P.

All'uopo, si nota anzi tutto che i coseni direttori $\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q$ della linea L nel punto Q, possono porsi sotto la forma

$$\alpha + \overline{PQ} \alpha^*, \beta + \overline{PQ} \beta^*, \gamma + \overline{PQ} \gamma^*,$$

α, β, γ riferendosi al punto P (e quindi alla direttrice C) e $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ designando funzioni finite.

Del pari è a ritenersi

$$\frac{1}{h_Q} = \frac{1}{h_P} + \overline{PQ} h^*$$

con h^* finita, ossia, per essere $h_p = 1$,

$$\frac{1}{h_Q} = 1 + \overline{PQ} h^* .$$

Ciò posto, badiamo all'identità

$$\frac{1}{h_Q} \frac{dU}{dw} = \alpha_Q A_t + \beta_Q A_n + \gamma_Q A_b ,$$

e facciamo per un momento coincidere gli assi generici x, y, z colla terna principale ξ, η, ζ di C in P, con che $\alpha = 1, \beta = 0, \gamma = 0$.

Potremo scrivere

$$A_t = \frac{dU}{dw} + \overline{PQ} \left\{ h^* \frac{dU}{dw} - (\alpha^* A_t + \beta^* A_n + \gamma^* A_b) \right\} .$$

Dacchè

$$U = \int_{\omega} du_0 dv_0 V ,$$

e le derivate di V divengono infinite di prim'ordine al più (nel punto Q), si potrà assegnare [cfr. n. 2, c)] una costante M (indipendente da δ) tale che nessuna derivata di U superi $M\delta$.

Ad analoga limitazione soddisfano allora le componenti dell'attrazione, e per conseguenza il coefficiente di \overline{PQ} . Ma quest'ultimo non supera δ , sicchè si ha col consueto comportamento della parte omessa

$$A_t = \frac{dU}{dw} + \dots ,$$

donde, ricordando la (28),

$$(28') \quad A_t = \frac{dU_1}{dw} + \dots .$$

Data la convenzione fatta al n. precedente, la w del punto potenziato Q è nulla; a derivazione eseguita, andrà quindi posto $w = 0$.

9. Risultante delle attrazioni subite da una fetta infinitesima di tubo. — Consideriamo, accanto alla sezione generica τ di T, una sezione parallela τ' , distante ds .

Essendo $du dv = d\tau$ l'elemento di sezione circostante al punto potenziato Q, $\rho_Q du dv ds$ rappresenterà la massa della fetta infinitesima di tubo, compresa fra τ e τ' .

L'attrazione complessiva $\mathbf{F} ds$, subita dalla fetta, ove si ometta il ds (ove cioè la si riporti all'unità di lunghezza) avrà per componenti

$$\left\{ \begin{aligned} F_t &= \int_{\tau} \varrho_s A_t du dv, \\ F_n &= \int_{\tau} \varrho_s A_n du dv, \\ F_b &= \int_{\tau} \varrho_s A_b du dv, \end{aligned} \right.$$

secondo la tangente, normale principale e binormale alla direttrice C in P .
Ricorriamo all'identità

$$\varrho_s A_t = \varrho_s A_t + (\varrho_s - \varrho_s) A_t$$

e alle due analoghe concernenti A_n e A_b , osservando che il secondo addendo, in causa del fattore $\varrho_s - \varrho_s$, è di second'ordine almeno rispetto a δ .

Il corrispondente integrale, esteso a τ , risulta pertanto di quart'ordine (almeno), si mantiene cioè, all'assottigliarsi del tubo, costantemente inferiore in valore assoluto a $M\delta^4$ (con M costante positiva, indipendente da δ). Bando alle (27) e (28'), potremo dedurne

$$\left\{ \begin{aligned} F_t &= \varrho_s \int_{\tau} \frac{dU_1}{dw} du dv + \dots, \\ F_n &= \varrho_s \int_{\tau} \frac{dU_1}{du} du dv + \frac{1}{2} \varrho_s c_p \int_{\tau} U_1 du dv + \dots, \\ F_b &= \varrho_s \int_{\tau} \frac{dU_1}{dv} du dv + \dots, \end{aligned} \right.$$

i termini omissi essendo di quart'ordine almeno rispetto a δ .

Per attribuire ai termini scritti una forma più espressiva, conviene porre

$$(29) \quad k = \frac{1}{\tau^2} \int_{\tau} d\tau \int_{\tau} d\tau_0 \log \frac{l}{A}$$

e osservare che, una volta fissato P e con esso la sezione normale τ del tubo, k è una costante numerica ben determinata, mentre, se si riguarda P come un punto scorrente lungo la direttrice C , la stessa k è (al pari di τ) funzione dell'argomento s ($= w$, arco della curva C).

Formiamo $\frac{d}{ds} (\varrho_s^2 \tau^2 k)$ e mostriamo che, a meno di termini di quart'ordine in δ , questa derivata coincide con F_t .

Va da sè che, trattandosi di derivare rispetto ad s , o, ciò che è lo stesso, rispetto a w , non è lecito porre preventivamente, nell'espressione (29) di k , $w = 0$ (e identificare senz'altro $A^2 = \overline{OQ}^2$ con $(u - u_0)^2 + (v - v_0)^2$, $d\tau$ con $du dv$, ecc.).

Giova invece attribuire a $e_s^2 \tau^2 k$ una forma, in cui apparisca esplicita la dipendenza da w , e sia fisso il campo di integrazione.

Ciò si ottiene facilmente, eseguendo a ritroso (così per l'integrazione, relativa al punto O, come per quella relativa a Q) la trasformazione indicata al n. 6.

La corrispondente espressione di

$$e_s^2 \tau^2 k = e_s^2 \int_{\tau} d\tau \int_{\tau} d\tau \log \frac{l}{A}$$

può essere scritta

$$\int_w e_s \frac{|D_{QP}|}{h_p} du dv \int_w e_s \frac{|D_{OP}|}{h_p} du_0 dv_0 :$$

per $w = 0$ — quasi è superfluo il notarlo — i fattori $\frac{|D_{QP}|}{h_p}$, $\frac{|D_{OP}|}{h_p}$ si riducono all'unità.

Il coefficiente di $du dv du_0 dv_0$ si presenta quale prodotto dei tre fattori

$$\varphi_1 = e_s \frac{|D_{QP}|}{h_p}, \quad \varphi_2 = e_s \frac{|D_{OP}|}{h_p}, \quad \varphi = \log \frac{l}{A}.$$

La derivata del prodotto può scriversi

$$\varphi_1 \frac{d(\varphi_2 \varphi)}{dw} + \varphi_2 \frac{d(\varphi_1 \varphi)}{dw} - \varphi_1 \varphi_2 \frac{d\varphi}{dw},$$

e, siccome

$$\frac{d\varphi}{dw} = \frac{d}{dw} \log \frac{l}{A} = - \frac{d}{dw} \log \frac{\varepsilon}{l}$$

si conserva finita [n. 2, lemma d)], mentre φ_1 e φ_2 si ricavano l'uno dall'altro per scambio materiale dei due punti Q ed O, così risulta

$$\frac{d}{ds} (e_s^2 \tau^2 k) = \int_w \varphi_1 du dv \frac{d}{dw} \int_w 2\varphi_2 \varphi du_0 dv_0 + \dots,$$

il termine omissso essendo almeno di quart'ordine in δ .

Riponendo per le φ i loro valori e tornando a mettere in evidenza la sezione τ come campo di integrazione, risulta

$$\frac{d}{ds} (e_s^2 \tau^2 k) = \int_{\tau} e_s d\tau \frac{d}{dw} e_s \int_{\tau} \log \frac{l^2}{A^2} d\tau_0 + \dots,$$

che, confrontata colla (20), porge appunto l'annunciata relazione

$$F_t = \frac{d}{ds} (e_s^2 \tau^2 k).$$

Più semplice riesce la riduzione di F_n e di F_b , potendosi porre nei secondi membri $w = 0$, anche prima di eseguire le derivazioni rapporto ad u e a v .

Per $w = 0$, si ha infatti

$$A^2 = (u - u_0)^2 + (v - v_0)^2,$$

e le derivate

$$\frac{d}{du} \log \frac{l}{A} = -\frac{u - u_0}{A^2}, \quad \frac{d}{dv} \log \frac{l}{A} = -\frac{v - v_0}{A}$$

mutano segno, quando si scambiano fra loro i punti O e Q.

Ne viene

$$\int_{\tau} d\tau \int_{\tau_0} d\tau_0 \frac{d}{du} \log \frac{l}{A} = \int_{\tau} d\tau \int_{\tau} d\tau_0 \frac{d}{dv} \log \frac{l}{A} = 0,$$

che, in virtù della (20), equivalgono a

$$\int_{\tau} du dv \frac{dU_1}{du} = \int_{\tau} du dv \frac{dU_1}{dv} = 0.$$

Con ciò, ove si osservi che, per le (20) e (29),

$$\frac{1}{2} \varrho_s \int_{\tau} du dv U_1$$

non è altro che $\varrho_s^2 \tau^2 k$, le espressioni di F_n e di F_b assumono la forma

$$\begin{cases} F_n = \varrho_s^2 \tau^2 k c_r + \dots, \\ F_b = 0 + \dots, \end{cases}$$

i termini omissi essendo di quart'ordine almeno rispetto a δ (massima distanza fra due punti della sezione τ).

RIASSUNTO — CONSIDERAZIONI QUALITATIVE.

Riassumendo, si ha che le componenti (unitarie) F_t , F_n , F_b dell'attrazione complessiva, esercitantesi sulla fetta considerata, hanno per espressioni asintotiche

$$(30) \quad F_t^{(a)} = \frac{d}{ds} (\varrho_s^2 \tau^2 k), \quad F_n^{(a)} = \varrho_s^2 \tau^2 k c_r, \quad F_b^{(a)} = 0,$$

essendo k definita dalla (29), c_r la curvatura della direttrice C del tubo nel punto P, e ϱ_s il valore della densità in un punto S, che può essere scelto con criterio arbitrario entro alla sezione τ del tubo, praticata col piano normale a C in P.

La giustificazione della qualifica « espressioni asintotiche » risiede nel fatto che, dei due vettori $\mathbf{F}^{(a)}$ di componenti

$$F_t^{(a)}, F_n^{(a)}, F_b^{(a)},$$

e \mathbf{G} di componenti

$$F_t - F_t^{(a)}, F_n - F_n^{(a)}, F_b - F_b^{(a)},$$

i quali insieme costituiscono l'attrazione risultante \mathbf{F} , il secondo è infinitesimo rispetto al primo, è tale cioè che il rapporto delle lunghezze $\frac{G}{F^{(a)}}$ converge a zero assieme a δ .

Per rendersene conto in modo preciso, conviene osservare:

1°. I termini omissi nelle espressioni di F_t, F_n, F_b , cioè le differenze $F_t - F_t^{(a)}, F_n - F_n^{(a)}, F_b - F_b^{(a)}$, sono di quart'ordine rispetto a δ , talchè la stessa proprietà compete alla lunghezza

$$G = \left| \sqrt{(F_t - F_t^{(a)})^2 + (F_n - F_n^{(a)})^2 + (F_b - F_b^{(a)})^2} \right|.$$

Si può quindi ritenere, col solito significato di M ,

$$G < M\delta^4.$$

2°. A norma della (20), U_1 conserva sempre il medesimo segno, quello di e_s . Perciò $e_s U_1$ è essenzialmente positivo (in quanto si esclude che e_s si annulli), e, avendosi dalla disuguaglianza (24)

$$|e_s U_1| > m e_s^2 \delta^2 \log \frac{l^2}{\delta^2},$$

si può sopprimere nel primo membro il segno di valore assoluto. Così dall'identità

$$e_s^2 r^2 k = \frac{1}{2} e_s \int_{\tau} du dv U_1,$$

si ricava

$$e_s^2 r^2 k > m e_s^2 \delta^2 \log \frac{l}{\delta} \int_{\tau} du dv.$$

Se quindi si suppone che la sezione vada assottigliandosi *uniformemente* (nel senso dichiarato al n. 6), si potrà affermare l'esistenza di una costante positiva m_1 (indipendente da δ), tale che

$$e_s^2 r^2 k > m_1 \delta^4 \log \frac{l}{\delta}.$$

Questa disuguaglianza, assieme alla

$$G < M \delta^4,$$

mette in evidenza il carattere asintotico di $F^{(\alpha)}$.

Si ha infatti, essendo la lunghezza $F^{(\alpha)}$ del vettore superiore o per lo meno eguale alla sua componente $\varrho_s^2 \tau^2 k c_r$,

$$\frac{G}{F^{(\alpha)}} \leq \frac{G}{\varrho_s^2 \tau^2 k c_r} < \frac{M}{m_1 c_r \log \frac{l}{\delta}}.$$

Di qua apparisce che, ove non si annulli la curvatura c_r , il rapporto delle due lunghezze converge effettivamente a zero con δ . c. d. d.

È appena necessario aggiungere che, attesa l'equipollenza

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}^{(\alpha)} + \mathbf{G},$$

dall'esser nullo il limite del rapporto $\frac{G}{F^{(\alpha)}}$, segue che, al convergere di δ verso zero, $F^{(\alpha)}$ tende ad identificarsi con \mathbf{F} : le direzioni tendono cioè a coincidere, e il rapporto delle lunghezze tende all'unità.

Per riconoscere, in un caso concreto, se effettivamente si possa (coll'approssimazione che ci si prefigge di raggiungere) trascurare \mathbf{G} di fronte ad $F^{(\alpha)}$, sarebbe necessario rendersi conto del valore numerico di

$$\frac{M}{m_1 c_r \log \frac{l}{\delta}}$$

Siccome M può dipendere da l , converrebbe anzi tutto scegliere l (compatibilmente colla condizione $l > \delta$) in modo da rendere minima la frazione suddetta. Nella maggior parte dei casi basterà tuttavia un apprezzamento grossolano per un determinato valore di l . Questo valore si sceglierà col criterio seguente:

Per l'attrazione di un (sottile) toro omogeneo, avente per direttrice una circonferenza di raggio a , gli sviluppi, forniti dalla teoria degli integrali ellittici, mostrano ⁽¹⁾ che il valore più conveniente di l è $8a$.

Per una direttrice qualunque L , assimilandola, nell'intorno di un punto generico, P , al suo cerchio osculatore, si prenderà $l = \frac{8}{c_r}$. Ove si voglia una stessa l per tutta la linea L , si potrà prendere otto volte il raggio medio di curvatura.

⁽¹⁾ Cfr. per es. Tisserand, *Traité de mécanique céleste*. T. II, pag. 137-154.

FORME PARTICOLARI DELLE ESPRESSIONI ASINTOTICHE.

Meritano ancora esplicita menzione due aspetti particolari delle formule (30).

Essi si ottengono disponendo in modo opportuno del punto parametrico S.

In primo luogo, si può far coincidere S con P, dando così rilievo al comportamento della densità (cubica) ρ lungo la direttrice.

Ma più interessante è un secondo criterio, con cui si mette in evidenza la densità lineare del nostro tubo T. Ecco in qual modo.

La massa della fetta, cui si riferisce l'attrazione risultante testè calcolata, vale

$$ds \int_{\tau} \rho d\tau,$$

talchè

$$(31) \quad v = \int_{\tau} \rho d\tau$$

sarà a dirsi la densità lineare del tubo T (in P).

Ora, applicando all'integrale del secondo membro il primo teorema della media, si può scrivere, in sua vece, il prodotto della sezione τ per il valore (medio) assunto da ρ in un certo punto interno alla sezione.

Noi assumeremo per S un tale punto, e avremo così

$$(32) \quad v = \tau \rho_s.$$

Portando nelle (30) questo speciale valore di ρ_s si ottengono le formule

$$(33) \quad F_t^{(a)} = \frac{d}{ds} (v^2 k) , \quad F_n^{(a)} = v^2 k c_r , \quad F_b^{(a)} = 0 ,$$

già riferite nell'introduzione (v. Nota I) come mèta della presente ricerca.

Chimica. — *Radioattività di alcune emanazioni gassose italiane* (1). Nota del Socio R. NASINI e di M. G. LEVI.

In questa Nota riportiamo alcune misure da noi fatte sulla radioattività di gas in località italiane. A parte sarà riferito sulle numerose esperienze da noi istituite sopra i gas dei soffioni boraciferi toscani.

Fra i prodotti da noi esaminati, i più attivi (eccetto quelli di Bad Gastein) si sono manifestati i gas delle terme di Abano, così bene studiati dal prof. Vicentini. È nostra intenzione di esaminare il maggior numero possibile di gas naturali in regioni italiane, e saremmo grati a chiunque volesse

(1) Lavoro eseguito negli Istituti chimici delle Università di Padova e di Pisa.

farcene invio, accompagnandolo con indicazioni esatte della località da cui i gas provengono, del modo in cui escono dal terreno o dall'acqua, del metodo seguito nella raccolta e del giorno e dell'ora in cui furono prelevati. Alcuni dei gas qui studiati erano già stati oggetto di esame per parte nostra in relazione al loro contenuto in argo e in elio e al loro comportamento allo spettroscopio.

La radioattività dei gas studiati fu misurata sempre col solito elettroscopio a grande campana di Elster e Geitel oppure, quando era piccola la quantità di gas disponibile o molto forte la sua radioattività, con un elettroscopio espressamente costruito con campane di capacità diverse e che era campionato col primo elettroscopio; oppure ancora diluendo il gas con quantità note d'aria a volume noto. I numeri dati però sono tutti calcolati in modo da corrispondere a misure fatte con l'elettroscopio classico di Elster e Geitel; lo strumento nostro ha una campana di cm. 18×34 , cioè della capacità di ca. 8,5 litri, ed ha una capacità elettrica di 14 cm. Soltanto per i gas di Salsomaggiore ci fu possibile eseguire anche misure direttamente sul posto: tutti gli altri gas ci furono spediti direttamente dalle sorgenti o in damigiane o in palloni di vetro chiusi a perfetta tenuta da tappi di gomma masticati e già provvisti per lo più dei tubi di vetro per lo spostamento del gas stesso. Di ciascun gas si tenne il più esattamente possibile conto del giorno ed ora della raccolta in modo da conoscere, diremo così, l'età del gas chiuso nei recipienti e poterne calcolare almeno approssimativamente la perdita, nella più semplice ipotesi che i gas contenessero tutti emanazione di solo radio, ipotesi che è del resto anche la più logica. Di quasi tutti i gas esaminati si determinò anche il contenuto in anidride carbonica ⁽¹⁾ ed in ossigeno, sia per avere un'idea della composizione, sia per assicurarci che insieme coi gas non era stata raccolta dell'aria. Prima di essere introdotti nell'elettroscopio, i gas venivano depurati dell'idrogeno solforato, là dove ce n'era bisogno, facendoli passare attraverso torri contenenti un miscuglio di cloruro e carbonato di piombo, e venivano poi in ogni caso seccati attraverso cloruro di calcio. Dai recipienti, i gas venivano spostati con acqua per lo più satura di anidride carbonica, e nell'elettroscopio venivano introdotti per lo più spostandone l'aria con la massima rapidità possibile per rendere minimi i fenomeni di induzione della radioattività: soltanto in un caso (gas di Bad Gastein) si fece il vuoto nella campana dell'elettroscopio, avendo poco gas a disposizione.

Nella tabella che segue diamo in prima colonna tutte le indicazioni generali inerenti al gas esaminato; nella seconda, l'età del gas dal giorno della raccolta; nella terza, i dati analitici riguardanti l'anidride carbonica ed eventualmente l'ossigeno; nella quarta, la dispersione espressa in Volt per

⁽¹⁾ Ed eventualmente di idrogeno solforato insieme, venendo la determinazione eseguita per assorbimento con idrato potassico in soluzione.

ora prodotta dal gas nell'elettroscopio di misura a campana piena; nella quinta, la dispersione stessa calcolata per il gas esaminato subito alla sorgente nell'ipotesi già esposta che si tratti sempre di emanazioni di radio; nella sesta, l'intensità di corrente di saturazione prodotta dal gas nell'elettroscopio, calcolata in base ai valori della colonna quinta e alla capacità elettrica dell'apparecchio ed espressa in Ampères.

Non ci fu possibile di sapere l'età del gas di Gastein; ma certo doveva essere stato raccolto da circa una settimana.

| N. | INDICAZIONI I | Età in giorni II | Dati analitici III | Disper- | Disper- | Intensità di corrente amperes IV |
|----|---|------------------------|---|------------------------------------|-------------------------------------|--|
| | | | | sione trovata Volt-ora IV | sione calcolata Volt-ora V | |
| 1 | gas delle sorgenti termali di Abano (Padova) contenente H ₂ S | 3 | CO ₂ + H ₂ S = 22% | 47000 | 82400 | 368.7 × 10 ⁻¹² |
| 2 | gas della Grotta del Cane presso Napoli | 4 | CO ₂ = 55 % | 2500 | 5400 | 24.2 × 10 ⁻¹² |
| 3 | gas delle sorgenti di Pergine compresso in bombola (porzione sfuggita alla condensazione di CO ₂) | 9 | CO ₂ = 85 % | 75 | 415 | 1.8 × 10 ⁻¹² |
| 4 | gas delle acque Albule di Tivoli (Lago maggiore della solfatara) | 3 | CO ₂ + H ₂ S = 83.5 % | 314 | 550 | 2.5 × 10 ⁻¹² |
| 5 | gas di Bad Gastein — (Grabebäckerquelle). | ? | — | 70000 | — | — |
| 6 | gas dei soffioni di Trequanda (Siena) — tenuta Carraresi | 3 | — | 1300 | 2200 | 9.8 × 10 ⁻¹² |
| 7 | gas dalle acque acidule (T) dei Bagni di Casciana | 4 | CO ₂ = 98.5 % | 100 | 220 | 0.98 × 10 ⁻¹² |
| 8 | gas delle terme — Bagni di Casciana | 6 | CO ₂ = 16.7 % | 188 | 570 | 2.6 × 10 ⁻¹² |
| 9 | gas di Salsomaggiore — pozzo delle Saline — inviato. | 4 | CO ₂ = 0.8 % O ₂ = 0.2 % | 181 | 400 | 1.8 × 10 ⁻¹² |
| 10 | id. id. esaminato sul posto — pozzo Dalla Rosa profondo m. 350 | 0 | — | — | 300 | 1.3 × 10 ⁻¹² |
| 11 | id. id. pozzo delle Saline — profondo m. 117 | 0 | — | — | 400 | 1.8 × 10 ⁻¹² |
| 12 | gas della sorgente « La Perla » presso Castelnuovo (Val di Cecina) | 4 | CO ₂ = 55 % | 360 | 800 | 3.6 × 10 ⁻¹² |
| 13 | gas estratto per ebollizione dall'acqua della sorgente « La Perla » | 2 | CO ₂ = 56 % O ₂ = 8 % | 236 | 340 | 1.5 × 10 ⁻¹² |

Cristallografia. — *Sull'associazione del rutilo con l'ematite.*
Nota del Corrispondente C. VIOLA.

Io posso limitarmi a fare poche citazioni relativamente alla storia di quest'associazione, avendola Baumhauer ⁽¹⁾ riassunta e illuminata.

È noto che giusta le prime osservazioni dovute a Breithaupt ⁽²⁾ la faccia (100) ovvero (010) del rutilo è parallela alla base (111) dell'ematite, e la zona principale [001] di quello dovrebbe essere sempre parallela a una delle tre direzioni principali di questa $[\bar{2}11]$, $[1\bar{2}1]$, $[11\bar{2}]$. I diversi cristalli di rutilo appoggiati sulla base (111) dell'ematite sarebbero dunque, secondo Breithaupt, orientati in tre direzioni principali dell'ematite facenti 120° risp. 60° fra di loro. Se la regola di questa associazione fosse così, una faccia $\{101\}$ del rutilo riuscirebbe vicinissima a una delle faccie $\{100\}$ dell'ematite, poichè l'angolo polare di queste rispetto a (111) dell'ematite è di 57°,30' secondo Strüver ⁽³⁾ e di 57°,37' secondo Koksharov e Dana ⁽⁴⁾, dove che l'angolo polare della faccia (111) del rutilo rispetto a (100) di questo è di 57°,12',44" secondo Miller e Dana ⁽⁵⁾, e di 57°,13',25" secondo Baumhauer ⁽⁶⁾.

Haidinger ⁽⁷⁾, G. vom Rath ⁽⁸⁾, Kenngott ⁽⁹⁾, Pelikan ⁽¹⁰⁾, Schrauf ⁽¹¹⁾, Bücking ⁽¹²⁾ e altri confermarono la legge di associazione annunciata da Breithaupt.

Nuova luce su questo importante argomento, nonchè ricco contributo, viene gettata da una Memoria di Baumhauer ⁽¹³⁾, dove è dimostrato che la

(1) H. Baumhauer, *Ueber die regelmässige Verwachsung von Rutil und Eisenglanz.* Sitzb. d. k. preuss. Akad. der Wissenschaften, Berlin, 1906, 322.

(2) A. Breithaupt, *Min.* 1836, I, 309, fig. 159; 1847, 3, 794.

(3) G. Strüver, *Studi cristallografici intorno all'ematite di Traversella.* Atti della R. Accad. di Torino, 1872, VII, 377.

(4) Dana, *Man. of Mineral.* 1892, 214.

(5) Dana, *Man. of Mineral.* 189, 237.

(6) H. Baumhauer, *Ueber den Rutil des Binnentals im Canton Wallis.* Comptes rendus d. 4° Congrès scientif. intern. d. Cathol. 1897. Fribourg 1898. *Zeitsch. f. Krystall.* 33, 653.

(7) W. Haidinger, *Handb. d. bestimm. Mineral.* 1845, 281, fig. 457.

(8) G. vom Rath. *Zeitsch. d. geol. Gesellsch.* 1862, 14, 414, 415; *Miner. Mitt. Pogendorf Annalen*, 152 (228), 21.

(9) Kenngott, *Mineral. Schweiz*, 1866, 27.

(10) Pelikan, *Tschermak'sche Mineral. Mitteil.* N. F. 16, 58.

(11) Schrauf, *Wien. Sitzb. Akad. d. Wiss.* 1869, 27, 214; *Neues Jahrb. f. Min.* 1870, 355. *Zeitsch. f. Krystall.* 9, 470.

(12) H. Bücking, *Zeitsch. f. Krystall.* I, 562, II, 416.

(13) H. Baumhauer, *Ueber die regelmässige Verwachsung von Rutil und Eisenglanz.* Sitzb. d. k. preuss. Akad. d. Wiss. Berlin, 1906, 322.

legge di Breithaupt non è verificata pienamente dal rutilo in associazione con l'ematite.

Baumhauer pervenne a questo risultato casualmente, come egli stesso asserisce, osservando due individui di rutilo appoggiati con la loro faccia (100) sulla base (111) dell'ematite; i quali due individui, invece di essere fra di loro paralleli, come vorrebbe la legge di Breithaupt, fanno fra loro, rispetto alla loro zona principale [001], un angolo di $4^{\circ},20'$, e con una delle tre zone principali dell'ematite $\{[\bar{2}11]\}$ un angolo di $2^{\circ},10'$ ciascuno.

Posteriori osservazioni di Baumhauer ⁽¹⁾ confermarono questa deviazione di $\epsilon = 2^{\circ},10'$: cosicchè i cristalli di rutilo invece di essere distribuiti in tre direzioni principali di 120° , si trovano in 6 direzioni secondarie, due a due delle quali fanno $2^{\circ},10'$ rispettivamente con le tre zone principali $[\bar{2}11]$, $[\bar{1}\bar{2}1]$, e $[11\bar{2}]$ dell'ematite.

Avendo avuto a mia disposizione il bel campione di ematite con sopra numerosi cristallini di rutilo della collezione Guidotti appartenente al Museo della R. Università di Parma, mi sono proposto di intraprendere alcune misure per verificare o confermare il risultato di Baumhauer, misure delle quali darò subito comunicazione.

Ma prima devo dire che visitai varie collezioni svizzere contenenti bellissimi esemplari del Tavetsch e di Cavradi (Caveradi), quali la collezione esistente nel convento di Disentis, la collezione privata e ricca di Pally pure a Disentis e il negozio di minerali di Tschamut.

Osservando i numerosi esemplari di ematite con cristalli di rutilo di queste collezioni, si rimane grandemente sorpresi come gli osservatori e naturalisti eminenti, prima di Baumhauer, non abbiano riconosciuto che la legge di Breithaupt non è quasi mai verificata; che anzi, in quella vece, si nota distintamente non solo con la lente, ma persino a occhio nudo, la divergenza fra due e due cristallini di rutilo vicini fra loro.

Ed ora esponiamo i risultati dell'osservazione. I cristallini di rutilo che ho sottoposto a misura, si trovano segnati con i Nⁱ. 1, 2, 3, 4, 5 e 6 nella fig. 1, la quale dà, come si è veduto ⁽²⁾, l'immagine abbastanza fedele del cristallo di ematite della collezione Guidotti.

Il goniometro essendo a due cerchi (goniometro Goldschmidt), fu disposto il cristallo di ematite in guisa che la base di esso (111), ovvero la faccia (100) dei cristalli di rutilo, fosse faccia polare dell'istrumento. Così facendo, si ottiene che gli angoli orari danno direttamente la posizione dei cristalli di rutilo per rispetto alle zone principali dell'ematite, essendo (100) di quello sovrapposte a (111) di questo, come osservò già Breithaupt e ha confermato

⁽¹⁾ H. Baumhauer, *Ueber das Gesetz der regelmässigen Verwachsung von Rutil und Eisenglanz*. Zeitsch. f. Krystall., 43, 61.

⁽²⁾ C. Viola, *Sopra un campione di ematite con rutilo di provenienza dubbia*. R. Accad. dei Lincei, Rendiconti 1908, II, pag. 437.

di recente Baumhauer. Ecco ora le misure ordinate secondo la posizione delle faccie dell'isosceloedro ($\bar{1}31$).

Cristallo di rutilo N° 1.

| | angolo orario | differenza |
|---|---------------|-----------------------------------|
| Ematite ($\bar{1}3\bar{1}$) | 360°,0' | — |
| Rutilo (111) | 360°,36 | 0°,36' = ϵ_1 |
| " ($\bar{1}\bar{1}1$) | 295°,07 | 64°,53' = $\epsilon_2 + 60^\circ$ |

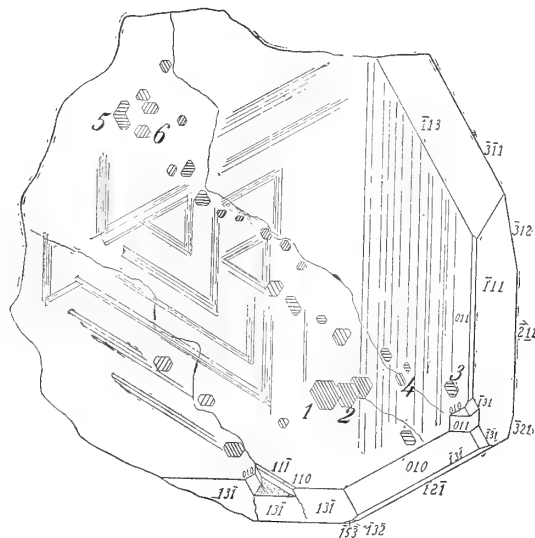


Fig. 1.

Cristallo di rutilo N° 2.

| | | |
|--|---------|-----------------------------------|
| Ematite ($\bar{1}31$) | 300°,0' | — |
| Rutilo ($\bar{1}\bar{1}1$) | 299°,36 | 0°,24' = ϵ_1 |
| " (111) | 364°,52 | 64°,52' = $\epsilon_2 + 60^\circ$ |

Cristallo di rutilo N° 3.

| | | |
|--|---------|-----------------------------------|
| Ematite ($\bar{1}31$) | 240°,0' | — |
| Rutilo ($\bar{1}\bar{1}1$) | 239°,38 | 0°,22' = ϵ_1 |
| " (111) | 304°,48 | 64°,48' = $\epsilon_2 + 60^\circ$ |

Cristallo di rutilo N° 4.

| | | |
|---|---------|-----------------------------------|
| Ematite ($\bar{1}3\bar{1}$) | 360°,0' | — |
| Rutilo (111) | 360°,20 | 0°,20' = ϵ_1 |
| " ($\bar{1}\bar{1}1$) | 295°,03 | 64°,57' = $\epsilon_2 + 60^\circ$ |

Cristallo di rutilo N° 5.

| | | |
|-----------------------------------|----------|--------------------------------------|
| Ematite (31 $\bar{1}$) | 60° — | — |
| Rutilo (111) | 59° 30 | 0°, 30' = ε_1 |
| " (1 $\bar{1}$ 1) | 124°, 36 | 64°, 36 = $\varepsilon_2 + 60^\circ$ |

Cristallo di rutilo N° 6.

| | | |
|-----------------------------------|----------|---------------------------------------|
| Ematite (1 $\bar{1}$ 3) | 240°, 0' | — |
| Rutilo (1 $\bar{1}$ 1) | 178°, 45 | 61°, 15' = $\varepsilon_1 + 60^\circ$ |
| " (111) | 244°, 45 | 4°, 45 = ε_2 |

Riassumendo, si ha il seguente quadro :

| | ε_1 | ε_2 | $\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$ |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|--|
| Cristallo di rutilo N° 1 | 0,36' | 4,53' | 2,08' $\frac{1}{2}$ |
| " " " 2 | 0,24 | 4,52 | 2,14 |
| " " " 3 | 0,22 | 4,48 | 2,26 |
| " " " 4 | 0,20 | 4,57 | 2,18' $\frac{1}{2}$ |
| " " " 5 | 0,30 | 4,36 | 2,03 |
| " " " 6 | 1,15 | 4,45 | 1,15 |

Le medie degli angoli fra i primi cinque cristalli sono :

$$\varepsilon_1 = 0^\circ.26' \frac{2}{5} \quad , \quad \varepsilon_2 = 4^\circ.49' \frac{1}{2}$$

$$\varepsilon = 2^\circ.14' ;$$

e tenendo conto di tutti e sei i cristalli :

$$\varepsilon_1 = 0^\circ.34' \frac{1}{2} \quad , \quad \varepsilon_2 = 4^\circ.48' \frac{2}{3}$$

$$\varepsilon = 2^\circ.04' \frac{1}{6} .$$

Le osservazioni dànno dunque una deviazione media ε , la quale varia da 2°, 14' a 2°, 04' $\frac{1}{6}$, secondo che si prendano in considerazione 5 ovvero 6 cristalli. Questa è una deviazione che si avvicina a quella data da Baumhauer. Bisogna notare che Baumhauer usò nelle misure una singolare precisione, poichè disponeva di un materiale che ad essa si prestava più di quanto si può prestare l'esemplare del museo di Parma. E io per questo voglio concedere che, calcolando in qualche esemplare la media sopra un numero maggiore di cristalli, la deviazione risulti di 2°, 10', come concluse Baumhauer.

Ma io devo qui inserire una considerazione. Calcolando la media aritmetica da più osservazioni, si suppone naturalmente che le singole posizioni dei cristalli di rutilo siano affette da errori imprevedibili, che portano fuori

i cristalli da una posizione costante, ora più ora meno, ora positivamente e ora negativamente. Noi esamineremo in seguito se convenga ammettere che esista questa posizione costante fra ematite e rutilo, seguendo una determinata legge, come è opinione di Baumhauer.

Questi calcolò quale sarebbe la deviazione ε del rutilo pel caso che una faccia della sua bipiramide tetragonale inversa $\{041\}$ coincidesse con una faccia del prisma disagonale $\{2\bar{5}3\}$ dell'ematite, e trovò che la detta deviazione importa $2^{\circ}, 11', 36''$; infatti gli angoli citati da Baumhauer sono i seguenti:

$$\begin{aligned} \text{Ematite } (2\bar{5}3) : (0\bar{1}1) &= 23^{\circ}, 24', 48'' \\ \text{Rutilo } (041) : (010) &= 21^{\circ}, 13', 12'' \\ \text{Differenza} &= 2^{\circ}, 11', 36'' \end{aligned}$$

Si presentava perciò ovvia l'ipotesi di Baumhauer che l'associazione del rutilo con l'ematite segua una legge costante, data dalla sovrapposizione della faccia (041) del rutilo con la faccia $(2\bar{5}3)$ dell'ematite.

Ma le obiezioni da sollevarsi a questo riguardo possono essere diverse e di qualche peso. In primo luogo, la deviazione ε del rutilo rispetto alla posizione regolare supposta da Breithaupt non è costante, ma è spesso minore di $2^{\circ}, 11', 36''$, e talvolta è anche maggiore. In secondo luogo si può osservare che la forma $\{041\}$ del rutilo è rarissima, come è ancora rarissima la forma $\{2\bar{5}3\}$ dell'ematite; si può poi altresì osservare che se nell'associazione dei due cristalli le faccie delle due forme poco probabili $\{041\}$ e $\{2\bar{5}3\}$ vengono a sovrapporsi, in tutto o in parte, questo deve essere un fenomeno possibile certamente, ma raro e perciò di poca importanza.

Guidato da queste considerazioni, mi sono proposto di esaminare se la deviazione ε che presentano i cristalli di rutilo rispetto alle zone principali dell'ematite non possa trovare un'altra spiegazione e più plausibile di quella data da Baumhauer.

A questo fine, consideriamo i seguenti tre angoli tra le faccie più probabili dell'ematite e del rutilo:

$$\begin{aligned} (101) : (100) &= \varphi, \\ (111) : (3\bar{1}1) &= \varphi_1, \\ (1\bar{1}1) : (31\bar{1}) &= \varphi_2; \end{aligned}$$

i quali angoli sono piccoli e press'a poco dello stesso ordine degli angoli $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ e della deviazione ε (vedi fig. 2).

I detti tre angoli sono conosciuti, quando siano dati la deviazione ε e le costanti $(101) : (100) = \varphi$, $(111) : (100) = \varphi'$ del rutilo; $(100) : (111) = \varphi_1$, $(3\bar{1}1) : (111) = \varphi'_1$ dell'ematite.

Infatti si ha:

$$(1) \quad \begin{cases} \cos \varphi = \cos \varphi \cos \varphi_1 + \sin \varphi \sin \varphi_1 \cos \varepsilon, \\ \cos \varphi_1 = \cos \varphi' \cos \varphi'_1 + \sin \varphi' \sin \varphi'_1 \cos \varepsilon_1, \\ \cos \varphi_2 = \cos \varphi' \cos \varphi'_1 + \sin \varphi' \sin \varphi'_1 \cos \varepsilon_2. \end{cases}$$

Il problema che ora ci proponiamo di risolvere, è il seguente: quale deve essere la deviazione ε affinchè la somma $\varphi + \varphi_1$ sia minima? Esso si riduce a grande semplicità calcolando le derivate di φ e di φ_1 rispetto alla variabile ε , osservando che $d\varepsilon = -d\varepsilon_1$. Applicando questo calcolo, le due prime equazioni (1) danno:

$$(2) \quad \begin{cases} \operatorname{sen} \varphi \cdot \frac{d\varphi}{d\varepsilon} = \operatorname{sen} \varrho \cdot \operatorname{sen} \varrho_1 \cdot \operatorname{sen} \varepsilon, \\ \operatorname{sen} \varphi_1 \frac{d\varphi_1}{d\varepsilon} = -\operatorname{sen} \varrho' \cdot \operatorname{sen} \varrho'_1 \cdot \operatorname{sen} \varepsilon_1. \end{cases}$$

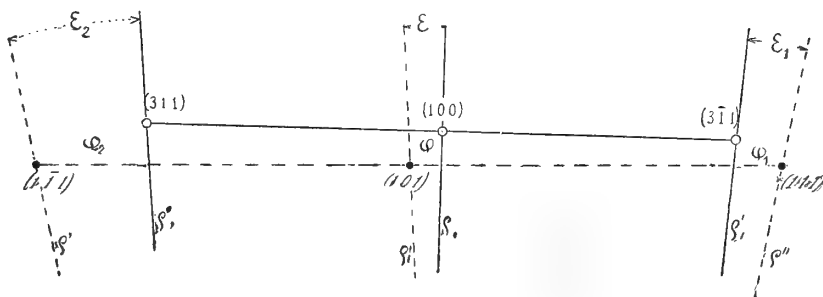


FIG. 2.

La somma $\varphi + \varphi_1$ è minima quando è

$$(3) \quad \frac{d}{d\varepsilon} (\varphi + \varphi_1) = 0 \quad \text{ossia} \quad \frac{d\varphi}{d\varepsilon} = \frac{d\varphi_1}{d\varepsilon_1};$$

il che porta alla seguente condizione del minimo:

$$(4) \quad \frac{\operatorname{sen} \varrho}{\operatorname{sen} \varrho_1} \cdot \frac{\operatorname{sen} \varepsilon}{\operatorname{sen} \varepsilon_1} = \frac{\operatorname{sen} \varrho'_1}{\operatorname{sen} \varrho_1} \cdot \frac{\operatorname{sen} \varphi}{\operatorname{sen} \varphi_1}.$$

La risoluzione per via diretta di questa equazione è oltremodo laboriosa; essa è invece rapidissima per via indiretta; scegliendo la quale, portiamo le due prime equazioni (1), a scopo della maggiore esattezza dei piccoli angoli, sotto la forma:

$$(1)^a \quad \begin{cases} \operatorname{sen}^2 \frac{\varphi}{2} = \operatorname{sen}^2 \left(\frac{\varrho - \varrho_1}{2} \right) + \operatorname{sen} \varrho \operatorname{sen} \varrho_1 \operatorname{sen}^2 \frac{\varepsilon}{2}, \\ \operatorname{sen}^2 \frac{\varphi_1}{2} = \operatorname{sen}^2 \left(\frac{\varrho_1 - \varrho'_1}{2} \right) + \operatorname{sen} \varrho' \operatorname{sen} \varrho'_1 \operatorname{sen}^2 \frac{\varepsilon_1}{2}, \end{cases}$$

e calcoliamo φ e φ_1 per varî valori di ε di 5 in 5 minuti primi.

Ma prima d'ogni cosa, dobbiamo metterci d'accordo circa le costanti da assegnarsi al rutilo e all'ematite. Per l'ematite, la costante cristallografica è stata riferita così:

$$\begin{aligned} \varphi_1 = (111) : (100) &= 57,30' \text{ secondo Miller e Strüver,} \\ &57,38 \quad \text{ " Haidinger,} \\ &57,37 \quad \text{ " Koksharow,} \\ &57,29,40 \quad \text{ " Dufrenoy;} \end{aligned}$$

per il rutilo:

$$\begin{aligned} \varphi = (100) : (101) &= 57,12,44'' \text{ secondo Miller,} \\ &57,32 \quad \text{ " Haidinger,} \\ &57,13 \quad \text{ " Koksharow,} \\ &57,13,25 \quad \text{ " Baumhauer.} \end{aligned}$$

Si potrebbe eseguire il suddetto calcolo, combinando a due queste costanti; ma data la piccola differenza di essi, il risultato riesce press'a poco lo stesso, sia che si prendano gli uni o gli altri valori delle costanti del rutilo o dell'ematite.

Assumiamo ad esempio le costanti comunemente accettate:

$$\varphi_1 = 57^{\circ},37' \text{ per l'ematite}$$

e

$$\varphi = 57^{\circ},13' \text{ per il rutilo,}$$

con le quali si calcola facilmente:

$$\varphi'_1 = 61^{\circ},31',21'' \text{ per l'ematite}$$

e

$$\varphi' = 61^{\circ},33',58'' \text{ per il rutilo.}$$

E ora esponiamo qui appresso i valori di φ , φ_1 e $\varphi + \varphi_1$ per i diversi valori di ε calcolati con la formola (1^a).

| ε | ε_1 | φ | φ_1 | $\varphi + \varphi_1$ | $8\varphi + 9\varphi_1$ |
|---------------|-----------------|-----------|-------------|-----------------------|-------------------------|
| 1,30 | 1,17 | 1,19,34'' | 1,10,40'' | 2,30,14'' | 21,12,32'' |
| 1,35 | 1,12 | 1,23,34 | 1,06,28 | 2,30,02 | 21,06,44 |
| 1,40 | 1,07 | 1,27,36 | 1,02,20 | 2,29,56 | 21,01,48 |
| 1,45 | 1,02 | 1,31,40 | 0,58,13 | 2,29,53 | 20,57,17 |
| 1,50 | 0,57 | 1,35,44 | 0,54,08 | 2,29,52 | 20,53,04 |
| 1,55 | 0,52 | 1,39,50 | 0,50,06 | 2,29,56 | 20,49,34 |
| 2,00 | 0,47 | 1,43,56 | 0,46,08 | 2,30,04 | 20,46,40 |
| 2,05 | 0,42 | 1,48,02 | 0,42,14 | 2,30,16 | 20,44,22 |
| 2,10 | 0,37 | 1,52,08 | 0,38,28 | 2,30,36 | 20,43,16 |
| 2,15 | 0,32 | 1,56,16 | 0,34,50 | 2,31,06 | 20,34,38 |
| 2,20 | 0,27 | 2,00,22 | 0,31,24 | 2,31,46 | 20,44,22 |

La conclusione che si può tirare da questi risultati, è che esiste un minimo di $\varphi + \varphi_1$, che esso è di $2^\circ, 29', 52''$ ed avviene per una deviazione ε del rutilo rispetto a una direzione principale dell'ematite, che importa $1^\circ, 50'$.

Ed in conseguenza, se la deviazione principale dei cristalli di rutilo e le direzioni principali dell'ematite fosse effettivamente di $1^\circ, 50'$, si potrebbe fondare l'ipotesi che *l'associazione regolare fra rutilo ed ematite avviene in guisa che la somma degli angoli tra faccie più sviluppate e più probabili dell'uno e dell'altro cristallo è minima.*

L'osservazione dimostra infatti che la deviazione avviene dalla parte ove le faccie corrispondenti di $\{111\}$ del rutilo sono più sviluppate. A questo proposito

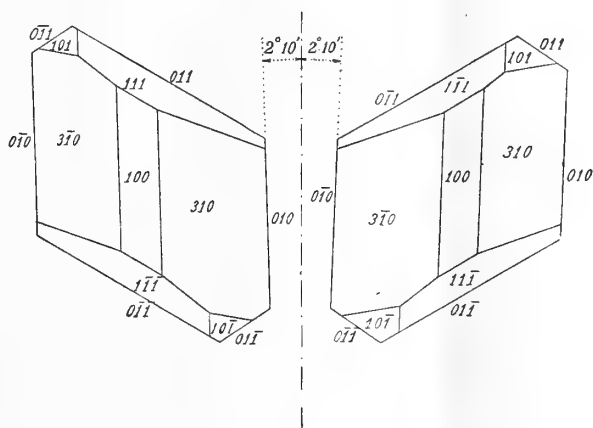


FIG. 3.

serva la fig. 3, ove sono effigiati due cristalli di rutilo devianti di $2^\circ, 10'$, l'uno a destra, l'altro a sinistra dalla direzione principale dell'ematite. In quello a destra figurano sviluppate due sole faccie della bipiramide unitaria $\{111\}$, cioè $(1\bar{1}1)$ e $(11\bar{1})$; in quello a sinistra, all'opposto, figurano sviluppate le faccie (111) e $(1\bar{1}\bar{1})$. Ambidue i cristalli hanno oltre di ciò la forma $\{101\}$.

Se la deviazione dei cristalli di rutilo dalla loro posizione regolare dovesse avere luogo seguendo la legge del minimo della somma degli angoli tra faccie più sviluppate, la deviazione stessa sarebbe o dovrebbe essere di $2^\circ, 47'$ ($90 - 57^\circ, 13'$), ove mancassero le faccie $\{101\}$ e fosse sviluppata unicamente la metà di $\{111\}$, poichè il minimo riguarderebbe solamente l'angolo φ_1 . Se all'incontro fossero sviluppate uniformemente tutte le faccie della bipiramide $\{111\}$, il minimo riguarderebbe la somma $\varphi + \varphi_1 + \varphi_2$ di tre angoli, già sopra considerati, cioè φ tra (101) del rutilo e (100) dell'ematite e i due angoli φ_1 e φ_2 fra (111) e $(1\bar{1}1)$ del rutilo, e rispettivamente $(3\bar{1}1)$ e $(31\bar{1})$ dell'ematite (vedi fig. 2), e questo minimo avrebbe luogo naturalmente per una deviazione di $\varepsilon = 0^\circ$. Se poi la faccia $(1\bar{1}1)$ del rutilo

fosse soppressa, e l'estensione della faccia (101) stesce all'estensione della faccia (111) del rutilo come 8 : 9, il minimo della somma $8\varphi + 9\varphi_1$ avrebbe luogo per una deviazione $\varepsilon = 2^\circ,15'$ (vedi quadro a pag. 000).

In conclusione dunque, tutte le deviazioni fra 0° e $2^\circ,47'$ dovrebbero essere possibili, ove effettivamente l'associazione avvenisse seguendo il principio della minima somma degli angoli, poichè tutti gli sviluppi delle faccie nelle forme suddette, possono presentarsi entro certi limiti.

Le osservazioni ci diranno se la deviazione ε è costante o variabile nei limiti su riferiti, e quindi se la supposta ipotesi sia ammissibile e, rispettivamente, che probabilità essa abbia. A tal fine serve ancora molto bene l'esemplare di ematite del museo di Parma, sulla cui base (111) sono impiantati centinaia di cristallini di rutilo. Si tratta qui soltanto di assumerli possibilmente tutti nell'osservazione.

Ma intanto si vede già nei sei cristalli misurati, e di cui si è parlato sopra, che essi presentano una deviazione, la quale oscilla fra $1^\circ,15'$ e $2^\circ,26'$. Noi possiamo seguire un metodo di misura di esattezza sufficiente, che ci dia le posizioni medie di tutti i cristallini di rutilo appoggiati su (111) dell'ematite. Questo metodo consiste nell'illuminare contemporaneamente tutti i cristalli di rutilo, raccogliere da tutti la luce riflessa, e riunire i riflessi vicini in un'unica figura luminosa, come si suol procedere nello studio delle figure di corrosione di una faccia, mediante la riflessione della luce. Se le faccie riflettenti sono parallele, esse danno una figura luminosa che si avvicina a un punto, un punto luminoso essendo il segnale; se all'incontro esse fanno fra di loro un piccolo angolo, la figura luminosa riunita apparisce allungata, e il suo centro può dare la deviazione media di un certo numero di faccie.

Avendo in questo modo operato, nel quadro seguente sono esposti gli angoli orari dei riflessi prodotti dalla faccie $\{111\}$ dei cristallini di rutilo, le quali capitano in vicinanza delle rispettive faccie appartenenti all'isosceloedro $\{3\bar{1}1\}$ dell'ematite. Fatte le debite compensazioni, eccone i risultati:

| | angoli orari | differenza |
|---|--|-------------------------------|
| Ematite ($\bar{1}\bar{1}3$) | $360^\circ,0'$ | — |
| Rutilo (111). | $\left. \begin{array}{l} 1 \quad 355^\circ,11' \\ 2 \quad 358^\circ,49' \\ 3 \quad 364^\circ,14' \end{array} \right\}$ | $4^\circ,49' = \varepsilon_2$ |
| | | $1^\circ,11' = \varepsilon_1$ |
| | | $4^\circ,14' = \varepsilon_2$ |
| Ematite ($1\bar{1}3$) | $60^\circ,0'$ | — |
| Rutilo (111). | $\left. \begin{array}{l} 1 \quad 54^\circ,20' \\ 2 \quad 60^\circ,41' \\ 3 \quad 64^\circ,17' \end{array} \right\}$ | $5^\circ,40' = \varepsilon_2$ |
| | | $0^\circ,41' = \varepsilon_1$ |
| | | $4^\circ,17' = \varepsilon_2$ |
| Ematite ($3\bar{1}1$) | $120^\circ,0'$ | — |
| Rutilo (111). | $\left. \begin{array}{l} 1 \quad 115^\circ,16' \\ 2 \quad 119^\circ,02' \end{array} \right\}$ | $4^\circ,44' = \varepsilon_2$ |
| | | $0^\circ,58' = \varepsilon_1$ |

| | | | |
|---|--|--------------------------|----------------------------|
| Ematite ($3\bar{1}\bar{1}$) | 180°,0' | — | |
| Rutilo (111) | $\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \end{array} \right.$ | 5°,08' = ε_2 | |
| | | 174°,52' | 0°,55' = ε_1 |
| | | 179°,05' | 3°,48' = ε_2 |
| | 183°,48' | | |
| Ematite ($1\bar{3}\bar{1}$) | 240°,0' | — | |
| Rutilo (111) | $\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \end{array} \right.$ | 4°,24' = ε_2 | |
| | | 244°,24' | 0°,20' = ε_1 |
| | 239°,40' | | |
| Ematite ($\bar{1}31$) | 300°,0' | — | |
| Rutilo (111) | $\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 2 \end{array} \right.$ | 4°,34' = ε_2 | |
| | | 304°,34' | 1°,10' = ε_1 . |
| | 298°,50' | | |

Per avere da questi angoli orari le posizioni medie dei cristalli di rutilo per rispetto alle direzioni principali dell'ematite, dovremo combinare fra di loro i riflessi che si trovano in vicinanza delle direzioni principali dell'ematite a distanza angolare di 60°. Le combinazioni possono essere le seguenti:

| | ε_1 | ε_2 | $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ | $\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$ |
|--|-----------------|-----------------|---------------------------------|--|
| ($\bar{1}13$) e ($1\bar{1}3$); | 0,41' | 4,49' | 5,30' | 2,04' |
| ($\bar{1}13$) e ($\bar{1}\bar{1}3$); | 1,11 | 4,17 | 5,28 | 1,32 |
| ($1\bar{1}3$) e ($3\bar{1}\bar{1}$); | 0,58 | 5,40 | 6,38 | 2,21 |
| ($3\bar{1}\bar{1}$) e ($13\bar{1}$); | 0,55 | 4,24 | 5,19 | 1,44 ¹ / ₂ |
| ($13\bar{1}$) e ($\bar{1}31$); | 0,20 | 4,34 | 4,54 | 2,07 |
| ($\bar{1}31$) e ($\bar{1}\bar{1}3$); | 1,10 | 4,14 | 5,24 | 1,32 |

Il metodo di osservazione qui adottato e reso indispensabile per tenere conto, in uno, di tutti i cristallini di rutilo disseminati sull'ematite, è fonte di errori; ma ciò malgrado, salta all'occhio che la deviazione ε non è costante. Essa è varie volte minore, ed è talvolta maggiore di 2°,10'; oscilla fra 1°,37' e 2°,21', anzi fra 1°,15' e 2°,26' secondo le precedenti misure.

L'ipotesi che l'associazione fra rutilo ed ematite avvenga seguendo il minimo della somma degli angoli tra faccie più probabili e sviluppate dei due cristalli, prende effettivamente valore da questi dati di osservazione, poichè il luogo del minimo varia secondo varia lo sviluppo delle faccie dei due cristalli, tra le quali si misurano gli angoli φ , φ_1 , φ_2 . Ed io credo che con una considerazione teorica, il fenomeno possa riuscire più evidente messo in confronto con l'ipotesi fatta.

Si consideri dapprima per semplicità una sola coppia di faccie f , f_1 (fig. 4), di due cristalli dati, facenti un piccolo angolo φ . Le due faccie sono bagnate da una soluzione. Il menisco che si formerà all'orlo delle due faccie

dipende dalla costante di capillarità, dall'angolo φ e dalle dimensioni delle faccie che chiameremo con S . Volendo aumentare la pellicola superficiale del menisco, bisognerà spendere un lavoro di capillarità per vincere la tensione superficiale; e questo lavoro è proporzionale al prodotto $S d\varphi$, essendo $d\varphi$ l'aumento elementare che subisce l'angolo φ , ed essendo questo piccolo.

Supposti i due cristalli in perfetta mobilità, e dato che fra essi esista la sola tensione superficiale, essi raggiungeranno lo stato di equilibrio quando il detto lavoro elementare è nullo. Ciò vuol dire che la condizione di equilibrio è

$$d\varphi = 0,$$

ossia $\varphi = \text{min}$. In questo semplice caso il minimo di φ è zero. I due cri-

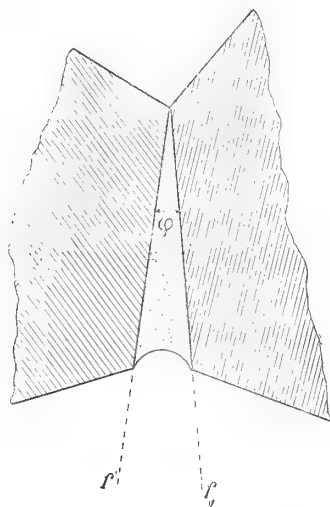


FIG. 4.

stalli, fra i quali esiste solamente la tensione superficiale, si trovano in equilibrio quando le due facce f e f_1 si sovrappongono.

Analogo risultato si ottiene quando più coppie di faccie di due cristalli sono sottoposte alle forze capillari. Siano n le coppie di faccie di dimensioni S_1, S_2, \dots, S_n , fra le quali esistano piccoli angoli che chiameremo con $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$. Un movimento elementare $d\varepsilon$ di un cristallo rispetto all'altro farà aumentare o rispettivamente diminuire di quantità infinitesime, quali $d\varphi_1, d\varphi_2, \dots, d\varphi_n$, gli angoli dati.

Supposto i due cristalli siano in perfetta mobilità, e che tra essi non si abbiano altre forze che capillari, il lavoro superficiale necessario per produrre il movimento $d\varepsilon$ sarà proporzionale alla somma:

$$dL = S_1 d\varphi_1 + S_2 d\varphi_2 + \dots + S_n d\varphi_n$$

salvo una costante. E questo lavoro elementare è nullo pel caso di equilibrio fra le forze capillari :

$$dL = 0.$$

La condizione dell'equilibrio fra i due cristalli è dunque :

$$S_1 \varphi_1 + S_2 \varphi_2 + \dots + S_n \varphi_n = \text{Min.}$$

Questa considerazione è applicabile al caso concreto fra rutilo ed ematite con (100) dell'uno sovrapposta a (111) dell'altra.

Siano S_1, S_2, S le dimensioni rispettive delle faccie (111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) e (101) del cristallo di rutilo, le quali si trovino in vicinanza delle rispettive faccie ($3\bar{1}\bar{1}$), ($31\bar{1}$) e (100) dell'ematite. I due cristalli, fra le cui faccie si suppone esistano solamente forze capillari, ammetteranno una posizione relativa tale, che ci sia lo stato di equilibrio fra le dette tensioni superficiali, e questa condizione di equilibrio è appunto

$$S\varphi + S_1 \varphi_1 + S_2 \varphi_2 = \text{Min.}$$

Si potrebbero ora considerare i diversi casi possibili. Mancandovi la faccia ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) del rutilo, ossia $S_2 = 0$, la condizione d'equilibrio si riduce a

$$S\varphi + S_1 \varphi_1 = \text{Min.}$$

Per $S = S_1$, è $\varphi + \varphi_1 = \text{Min.}$ $\varepsilon = 1^\circ, 50'$;
 per $S = 8, S_1 = 9$, è $8\varphi + 9\varphi_1 = \text{Min.}$, $\varepsilon = 2^\circ, 15'$;

e così via.

Riassumendo le considerazioni teoriche fatte e i dati di osservazione, potremo così concludere :

La deviazione fra direzione principale del rutilo e direzione principale dell'ematite non è costante, ma varia in limiti larghi secondo lo sviluppo delle faccie $\{111\}$ del rutilo; la condizione di equilibrio tra le forze capillari varia anch'essa in limiti larghi secondo lo sviluppo di $\{111\}$ del rutilo, e ha luogo per una deviazione che può essere da 0° a $2^\circ, 47'$.

Le osservazioni e la ipotesi sono quindi abbastanza concordanti; in ogni modo, quelle sono tutte comprese in questa. Una sola obbiezione è lecita, che i cristalli di rutilo appoggiati sull'ematite presentano talvolta deviazioni poco diverse, e, nel caso osservato da Baumhauer, di $2^\circ, 10'$. Ma questa obbiezione non è molto seria, poichè è noto che l'abito dei cristalli formatisi in eguali condizioni si mantiene quasi sempre costante; costante può quindi essere la deviazione ε .

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina.* Nota del Corrisp. FILIPPO BOTTAZZI e di NOÈ SCALINCI.

IV. — DISIMBIBIZIONE DELLALENTE IN ARIA SECCA
E RIIMBIBIZIONE DI ESSA IN ACQUA E IN VAPOR D'ACQUA.

Per disseccare le lenti all'aria, le abbiamo tenute sospese in un minuscolo piattello di bilancia dorato sotto il coperchio di un comune essiccatore, sul cui fondo trovavasi cloruro di calcio puro. A intervalli determinati, le lenti erano pesate. Per lo più, disseccammo insieme le due lenti dello stesso animale e poi, interrotto a un certo punto l'essiccamento, sperimentammo la riimbibizione di esse, immergendone una in acqua distillata e l'altra sospendendola in uno spazio chiuso soprastante all'acqua distillata, e perciò saturo di vapor d'acqua. Siccome generalmente le due lenti d'uno stesso animale hanno approssimativamente lo stesso peso, il peso iniziale di ciascuna lente d'ogni coppia può esser considerato come eguale alla metà del peso di ciascuna coppia di lenti.

Tutti questi esperimenti furono fatti alla temperatura costante di 27° C.

Dall'esame della tabella IV e delle curve della fig. 4 risulta che il processo di disimbibizione nell'aria secca decorre approssimativamente nello stesso modo, sia che si tratti di lenti di coniglio, sia che si tratti di lenti di cane, e qualunque sia il peso iniziale della lente. Considerata la disimbibizione nelle prime quattro ore, la discesa delle curve apparisce egualmente rapida per le lenti I, II, III e V; solo la lente IV presentò una curva di forma alquanto differente; ma l'andamento abnorme di questa curva può esser dipeso da qualche ragione a noi rimasta ignota.

TAB. IV. — *Disimbibizione della lente in aria secca.*

| | ANIMALI | | | | |
|--|-------------------|--------------------|-------------------------|------------------------|-------------------|
| | I. Cane gr. | II. Cane gr. | III. Coniglio gr. | IV. Coniglio gr. | V. Cane gr. |
| Peso delle lenti normali | (1L.)0,386 | (2L.)1,030 | (2L.)0,712 | (2L.)0,662 | (2L.)1,075 |
| Peso delle lenti dopo 1 ora | 0,329 | 0,956 | 0,640 | 0,587 | 0,919 |
| " 2 ore | 0,291 | 0,881 | 0,570 | 0,380 | 0,863 |
| " 3 " | 0,263 | 0,812 | 0,491 | 0,346 | 0,799 |
| " 4 " | 0,249 | 0,759 | 0,447 | 0,336 | 0,748 |
| " 5 " | — | 0,712 | 0,426 | — | 0,707 |
| " 6 " | — | 0,675 | 0,400 | — | — |
| " 7 " | — | 0,641 | 0,384 | — | — |
| " 8 " | — | — | 0,371 | — | — |
| " 9 " | — | — | — | — | — |
| " 20 " | — | 0,468 | — | — | — |
| " 21 " | 0,141 | — | — | — | — |
| " 23 " | — | — | 0,313 | — | — |
| Perdita di acqua | 0,245 | 0,562:2=0,281 | 0,399:2=0,1995 | 0,326:2=0,163 | 0,368:2=0,184 |
| Diminuzione percentuale del peso delle lenti | 63,47 | 54,56 | 56,17 | 49,25 | 34,23 |
| Diminuz. di peso dopo 4 ore " percentuale del peso | 0,137 | 0,371:2=0,185 | 0,265:2=0,132 | 0,326:2=0,163 | 0,327:2=0,163 |
| dopo 4 ore | 35,36 | 36,02 | 37,22 | 49,25 | 30,42 |

È chiaro che nelle prime 4-6 ore avviene la massima perdita di acqua da parte delle lenti.

Durante questo periodo di tempo, non ostante la grande perdita di acqua, la lente non si opaca; essa si raggrinza, senza intorbidarsi; solo più tardi incomincia l'opacamento, quando cioè gli strati superficiali, divenuti friabili, incominciano a sfaldarsi.

È, dunque, un errore il dire che il semplice disseccamento sia causa di intorbidamento della lente.

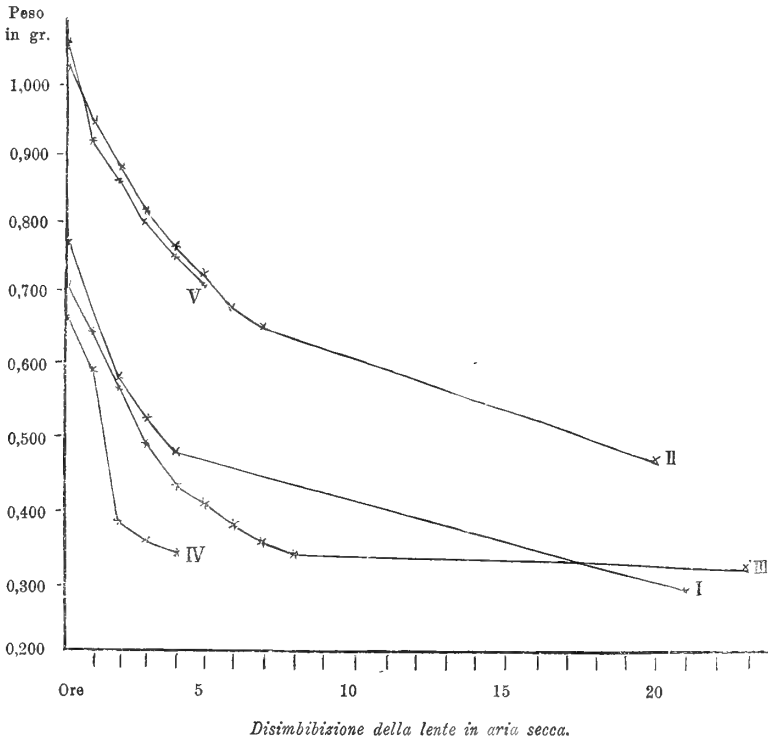


FIG. 4.

Le lenti così disseccate sono state poi alcune immerse in acqua distillata, altre sospese sull'acqua distillata, allo scopo di vedere come procede la riimbibizione della lente in acqua e in vapor d'acqua. La tabella V contiene i risultati numerici di queste nostre ricerche di riimbibizione; e nella fig. 5 abbiamo riprodotto le curve di riimbibizione nelle prime quattro ore.

TAB. V. — *Riimbibizione della lente in acqua e in vapor d'acqua.*

| | A N I M A L I | | | | | | | | | |
|---|---------------|--------------|----------------------|--------------|----------|--------------|--------------|----------------------|--------------|--|
| | CANE | | CANE | | CONIGLIO | | CONIGLIO | CANE | | |
| | Acqua | Vap. d'acqua | Acqua | Vap. d'acqua | Acqua | Vap. d'acqua | Vap. d'acqua | Acqua | Vap. d'acqua | |
| | GRAMMI | | | | | | | | | |
| Peso della lente all'inizio della riimbibizione | 0,142 | — | 0,237 | 0,231 | 0,152 | 0,158 | (2L)0,336 | 0,396 | 0,351 | |
| Peso della lente dopo 1 ora | 0,275 | — | — | — | 0,252 | — | — | 0,477 | 0,351 | |
| " 2 ore | 0,286 | — | 0,426 | 0,246 | — | — | — | 0,483 | 0,351 | |
| " 3 " | 0,295 | — | — | — | — | — | — | 0,494 | 0,351 | |
| " 4 " | 0,284 | — | 0,477 | 0,248 | 0,289 | 0,172 | — | 0,506 | 0,350 | |
| " 5 " | — | — | — | — | — | — | — | 0,515 | 0,350 | |
| " 6 " | — | — | 0,488 | 0,255 | 0,280 | 0,174 | — | — | — | |
| " 7 " | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| " 8 " | — | — | 0,528 | 0,257 | 0,267 | 0,176 | — | — | — | |
| " 14 " | — | — | — | — | — | — | 0,366 | — | — | |
| " 17 " | — | — | — | — | — | — | 0,369 | — | — | |
| " 19 " | — | — | — | — | — | — | — | 0,573 | 0,354 | |
| " 20 " | — | — | — | — | — | — | — | 0,580 | 0,355 | |
| " 21 " | — | — | — | — | — | — | 0,375 | 0,575 ⁽¹⁾ | 0,355 | |
| " 22 " | — | — | — | — | — | — | — | 0,573 | 0,257 | |
| " 23 " | — | — | 0,517 | 0,277 | — | — | — | 0,562 | 0,356 | |
| " 24 " | — | — | — | — | — | 0,189 | 0,377 | — | — | |
| " 25 " | — | — | — | — | — | — | — | 0,549 | 0,355 | |
| " 26 " | — | — | — | — | — | 0,190 | — | — | — | |
| " 27 " | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| " 28 " | — | — | 0,655 ⁽¹⁾ | 0,279 | — | — | — | — | — | |
| " 30 " | — | — | — | 0,280 | — | 0,192 | — | — | — | |
| " 32 " | — | — | — | 0,277 | — | — | — | — | — | |
| " 33 " | — | — | — | — | — | 0,194 | — | — | — | |
| " 40 " | — | — | — | — | — | — | 0,387 | — | — | |
| " 41 " | — | — | — | — | — | — | 0,382 | — | — | |
| " 42 " | — | — | — | — | — | — | 0,382 | — | 0,361 | |
| " 43 " | — | — | — | — | — | — | 0,377 | — | — | |
| " 44 " | — | — | — | — | — | — | 0,377 | — | — | |
| " 45 " | — | — | — | — | — | — | 0,373 | — | — | |
| " 47 " | — | — | — | — | — | — | 0,371 | — | — | |
| " 48 " | — | — | — | 0,286 | — | 0,198 | — | — | — | |
| " 49 " | — | — | — | — | — | 0,196 | — | — | — | |
| " 50 " | — | — | — | — | — | 0,194 | — | — | — | |
| " 51 " | — | — | — | 0,290 | — | 0,192 | — | — | — | |
| " 52 " | — | — | — | — | — | 0,191 | — | — | — | |
| " 53 " | — | — | — | 0,292 | — | — | — | — | — | |
| " 54 " | — | — | — | — | — | 0,189 | — | — | — | |
| " 55 " | — | — | — | 0,295 | — | — | — | — | — | |
| " 57 " | — | — | — | 0,295 | — | — | — | — | — | |
| " 59 " | — | — | — | 0,295 | — | — | — | — | — | |
| " 61 " | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| " 63 " | — | — | — | — | — | — | 0,368 | — | Ammuff. | |
| " 72 " | — | — | — | 0,313 | — | — | — | — | — | |
| " 73 " | — | — | — | 0,315 | — | — | — | — | — | |
| " 74 " | — | — | — | 0,313 | — | — | — | — | — | |
| " 75 " | — | — | — | 0,310 | — | — | — | — | — | |
| " 76 " | — | — | — | 0,308 | — | — | — | — | — | |
| " 78 " | — | — | — | 0,307 | — | — | — | — | — | |
| " 80 " | — | — | — | 0,303 | — | — | — | — | — | |
| " 82 " | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| " 96 " | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| Peso della lente normale | 0,386 | — | (1)(Putr.) 0,517 | 0,517 | 0,356 | 0,356 | 0,662 | (1)(Putr.) 0,537 | 0,537 | |
| Aumento di peso dopo 4 ore | 0,142 | — | 0,240 | 0,017 | 0,037 | 0,114 | 0,032 | 0,110 | — | |
| Aumento percentuale del peso dopo 4 ore | 100,00 | — | 101,22 | 7,35 | 90,13 | 8,85 | 9,52 | 27,77 | — | |

Da queste ricerche risulta che il processo di riimbibizione in vapore d'acqua della lente disseccata in aria secca decorre così lentamente che nemmeno dopo molte ore la lente raggiunge il suo peso iniziale: la lente ammuffisce (dopo 80-90 ore di sospensione nel vapor d'acqua), essendo ancora assai lontana dal suo peso iniziale. In certi casi, nelle prime ore, la lente, non che aumentare di peso, continua ancora un poco a disseccarsi.

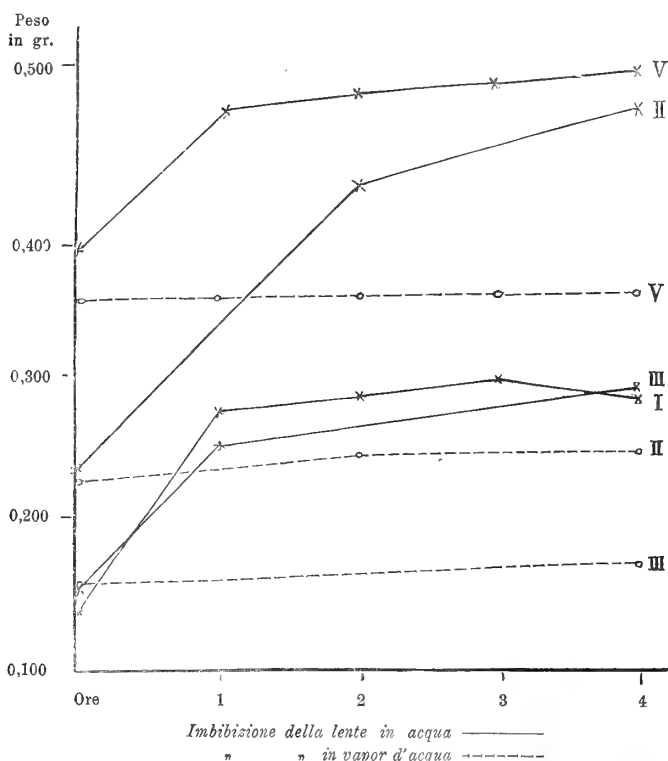


FIG. 5.

Immersa in acqua, invece, la lente presenta un notevole aumento di peso solo nelle prime 2 ore; ma nelle ore successive, il processo di riimbibizione decorre assai lentamente.

I due processi, dunque, di disimbibizione in aria secca, e di riimbibizione in acqua e in vapor d'acqua non decorrono in maniera omodroma. Si noti che, la disimbibizione essendo avvenuta in aria secca, il confronto più legittimo del decorso della disimbibizione sarebbe quello col decorso della riimbibizione in vapor d'acqua. Ora, sono per l'appunto questi due decorsi che appaiono estremamente eterodromi. Invece, il processo di riimbibizione in acqua, nel primo periodo, può dirsi che ricordi, a rovescio, quello opposto di disimbibizione, in quanto che anch'esso decorre con una

certa velocità. È però anch'esso eterodromo, perchè la riimbibizione anche nell'acqua avviene assai più lentamente della disimbibizione in aria secca.

Con queste ricerche viene, quindi, essenzialmente confermato quanto è stato osservato negli idrogeli anorganici e nella gelatina (1). L'imbibizione e la disimbibizione in vapor d'acqua avvengono in modo estremamente eterodromo nella lente cristallina; e anche in modo eterodromo decorrono la disimbibizione in vapor d'acqua e la riimbibizione in acqua.

In modo omodromo dovrebbero, invece, decorrere i due processi di disimbibizione e di imbibizione nella fase liquida. Noi abbiamo fatto, però, a questo proposito, pochissimi esperimenti. Abbiamo fatto disimbevare la lente in soluzione 10 % (1,709 *n*) di NaCl, e poi l'abbiamo immersa in acqua o sospesa nel vapor d'acqua (tabb. VI e VII, curve della fig. 6). La disimbibizione in soluzione concentrata di NaCl non può essere però protratta oltre 2 ore o poco più, perchè, come risulta da altri nostri esperimenti, nelle soluzioni saline molto concentrate, al processo di disimbibizione segue in breve tempo il processo opposto di imbibizione (aumento in peso della lente).

TAB. VI. — *Disimbibizione della lente in soluz. 1,709 n di NaCl (a 27° C).*

| | I. | II. |
|--|-------|-------|
| Peso della lente normale in gr. | 0,502 | 0,501 |
| Peso dopo 1 ora " | 0,489 | 0,490 |
| " 2 ore " | 0,484 | 0,485 |
| Diminuzione di peso della lente in . . gr. | 0,018 | 0,016 |
| Diminuzione percentuale del peso . . . " | 3,58 | 3,17 |

TAB. VII. — *Riimbibizione della stessa lente (27° C).*

| | I. in acqua | II. in vapor d'acqua |
|--|----------------|-------------------------|
| Peso della lente all'inizio della riimbibizione in gr. | 0,484 | 0,486 |
| Peso della lente dopo 1 ora " | 0,523 | 0,477 |
| " " 2 ore " | 0,538 | 0,472 |
| " " 3 " " | 0,551 | 0,468 |
| " " 27 " " | 0,642 | 0,458 |
| Aumento di peso della lente in . . . gr. | 0,158 | |
| Aumento percentuale del peso " | 30,36 | |

Da queste ricerche risulta che nemmeno nella fase liquida i due processi di disimbibizione e d'imbibizione decorrono in modo omodromo. Le

(1) Ved. W. Pauli, *Ergebn. d. Physiol.*, III. Jahrg. 1. Abt. S. 159, 1904.

curve della disimbibizione s'abbassano piuttosto lentamente, pur essendo parallele; la curva di riimbibizione (di una delle lenti) monta invece rapidamente, come quelle della lente normale immersa in acqua distillata. (Sospen-

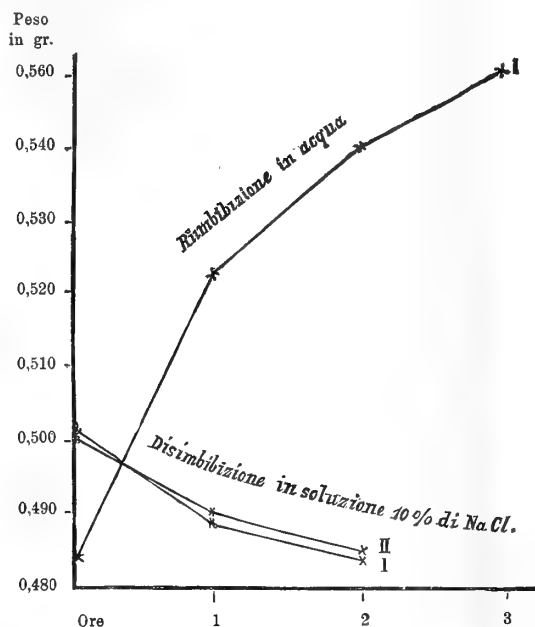


FIG. 6.

demmo l'altra lente nello spazio chiuso, saturo di vapor d'acqua: strano a dirsi, essa continuò a diminuire di peso, cioè a cedere acqua all'ambiente!).

In questi esperimenti, però, processi di osmosi si svolgono insieme coi processi di imbibizione e disimbibizione, e quindi l'effetto che si ottiene è complesso. Ma di ciò tratteremo diffusamente più tardi.

Matematica. — *Sulla continuità di un integrale rispetto ad un parametro.* Nota della dott.^{sa} P. QUINTILI, presentata dal Socio V. CERRUTI.

Il sig. Pringsheim, in una Nota sulla formula integrale di Fourier ⁽¹⁾, osserva che le condizioni per la validità di questa formula, poste nell'opera di Riemann-Weber ⁽²⁾ sulle equazioni alle derivate parziali della fisica matematica, sono insufficienti, se stiamo alla dimostrazione contenuta in tale libro; ma contemporaneamente egli afferma che esse sono sufficientissime quando la dimostrazione si conduca in altro modo.

⁽¹⁾ *Ueber das Fouriersche Integraltheorem.* Jahresbericht der deutschen Math-Vereinigung. Bd. XVI, H. 1 (gennaio 1907).

⁽²⁾ *Die partiellen Diff-gleichungen der mathem. Physik.* Bd. I, § 17.

In una recente Nota di L. Orlando ⁽¹⁾ sono, infatti, stabilite le basi della formula integrale di Fourier, con condizioni meno restrittive di quelle imposte nell'opera su citata.

La dimostrazione si fonda essenzialmente sull'osservazione che l'integrale

$$f(\alpha) = \int_c^\infty \varphi(\lambda) \cos \alpha \lambda \, d\lambda \quad (c > 0)$$

per ogni valore di $\alpha > 0$ è una funzione continua, quando $\varphi(\lambda)$ tenda a zero per λ infinito, e sia monotona per $\lambda \geq c$.

Questa continuità non potrebbe essere dedotta dai teoremi generali contenuti nell'ottimo libro del Riemann-Weber, perchè ivi, sulla continuità di un integrale rispetto ad un parametro, sono dimostrati soltanto i tre teoremi che ora enunceremo:

1°) quando $f(x, y)$ è una funzione continua di x, y , allora l'integrale $\int_a^b f(x, y) \, dx$ è una funzione continua di y ;

2°) quando l'integrale $\int_c^\infty \psi(x) \, dx$ converge assolutamente, e quando $\varphi(x, y)$ è una funzione contenuta in limiti fissi, e tale che, per ogni valore finito di x , sia una funzione continua di x, y , allora l'integrale $\int_c^\infty \psi(x) \varphi(x, y) \, dx$ è una funzione continua di y ;

3°) quando $\int_c^\infty \varphi(x) \, dx$ converge, ed è $\psi(x)$ una funzione che tende a zero per x infinito ed è monotona per $x \geq c$, allora, se α tende a zero per valori positivi, sarà

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_c^\infty \varphi(x) \psi(\alpha x) \, dx = \psi(0) \int_c^\infty \varphi(x) \, dx.$$

Nessuno di questi teoremi può permetterci di decidere se $f(\alpha)$ sia o no una funzione continua, per ogni valore di $\alpha > 0$.

Per questa considerazione, non crediamo che sia inopportuno aggiungere, come complemento a questi tre teoremi dimostrati nel Riemann-Weber, la seguente proposizione:

A) Supponiamo che $\varphi(x)$ sia una funzione limitata, monotona per ogni valore di $x \geq c$, e che essa tenda a zero per x infinito; supponiamo inoltre che, per ogni valore di h abbastanza vicino a zero, si possa scrivere

$$|K(x, y+h) - K(x, y)| < \omega,$$

⁽¹⁾ Sulla formula integrale di Fourier. Rend. della R. Accademia dei Lincei. Vol. XVII, fasc. 6° e 8° (2° sem. 1908).

dove ω è un numero positivo, indipendente da x e da y , fissato ad arbitrio; sia inoltre, per ogni coppia di valori p e q , non inferiori a c , l'integrale $\int_p^q K(x, y) dx$ contenuto in limiti fissi, indipendenti da x e da y , e anche da p, q . Con queste ipotesi, noi dimostreremo che l'integrale

$$F(y) = \int_c^\infty \varphi(x) K(x, y) dx$$

è una funzione continua di y .

Incominciamo a spezzare l'integrale $F(y)$ nel seguente modo:

$$(1) \quad F(y) = \int_c^\infty \varphi(x) K(x, y) dx = \int_c^\gamma \varphi(x) K(x, y) dx + \int_\gamma^\infty \varphi(x) K(x, y) dx$$

ed osserviamo che, per il secondo teorema della media, possiamo scrivere:

$$(2) \quad \int_\gamma^\nu \varphi(x) K(x, y) dx = \varphi(\gamma) \int_\gamma^\xi K(x, y) dx + \varphi(\nu) \int_\xi^\nu K(x, y) dx$$

dove ξ è un valor medio fra γ e ν .

Se facciamo tendere ν all'infinito, allora $\varphi(\nu)$ tende a zero; ma abbiamo anche detto che $\int_p^q K(x, y) dx$ è contenuto in limiti fissi: dunque è chiaro che esiste un numero positivo fisso M , maggiore del valore assoluto di questo integrale.

Queste osservazioni ci permettono di stabilire la formula:

$$\left| \int_\gamma^\infty \varphi(x) K(x, y) dx \right| < |\varphi(x)| M.$$

Se γ è fissato abbastanza grande, allora si può asserire che, per ogni valore di y , è $\varphi(\gamma)$ minore di $\frac{\varepsilon}{4M}$, dove ε è un numero positivo fissato ad arbitrio; dunque sarà, evidentemente,

$$(3) \quad \left| \int_\gamma^\infty \varphi(x) K(x, y+h) dx - \int_\gamma^\infty \varphi(x) K(x, y) dx \right| < \frac{\varepsilon}{2}.$$

Consideriamo ora l'altro integrale $\int_c^\gamma \varphi(x) K(x, y) dx$, che figura nella formula (1). Esso è una funzione continua di y ; infatti, abbiamo posto la condizione che, per h abbastanza vicino a zero, si possa scrivere

$$|K(x, y+h) - K(x, y)| < \omega;$$

quindi possiamo determinare ω in modo che sia

$$\omega < \frac{\varepsilon}{2M \int_c^\gamma |\varphi(x)| dx}.$$

Questo ci permette, evidentemente, di scrivere, insieme con la (3), anche la formula:

$$\left| \int_c^\gamma \varphi(x) K(x, y+h) dx - \int_c^\gamma \varphi(x) K(x, y) dx \right| < \frac{\varepsilon}{2},$$

e di dedurre subito l'altra

$$\left| \int_c^\infty \varphi(x) K(x, y+h) dx - \int_c^\infty \varphi(x) K(x, y) dx \right| < \varepsilon.$$

Questa inuguaglianza, che vale per ogni valore di h abbastanza vicino a zero, dimostra la continuità dell'integrale $F(y) = \int_c^\infty \varphi(x) K(x, y) dx$ rispetto alla variabile y .

Dal teorema che abbiamo ora dimostrato risulta subito la continuità di $F(\alpha) = \int_c^\infty \varphi(\lambda) \cos \alpha \lambda d\lambda$, per ogni valore di α maggiore di zero.

Risulta anche la continuità dell'integrale $F(\alpha) = \int_c^\infty \frac{J(\alpha \lambda)}{1 + \lambda^2} d\lambda$ per ogni valore di α ; quest'integrale ha, come l'altro, importanza nell'inversione di alcuni integrali definiti.

Dalla dimostrazione che abbiamo data si vede che non è strettamente necessario supporre che $\varphi(x)$ sia sempre monotona per ogni $x \geq c$. Basterà che $\varphi(x)$ sia monotona per $x \geq m$, dove m è un numero fisso $\geq c$. Infatti, \int_c^m è una funzione continua di y , per il teorema 1° che abbiamo richiamato dal Weber; all'integrale rimanente \int_m^∞ applicheremo il criterio rappresentato da A).

Vogliamo accennare ad una conseguenza del teorema ora dimostrato. Sia a_1, a_2, a_3, \dots una successione monotona avente il limite zero; e sia $u_1(y), u_2(y), u_3(y), \dots$ una successione di infinite funzioni della variabile y , tali che $s_n(y) = u_1(y) + u_2(y) + \dots + u_n(y)$ si mantenga sempre, per quanto cresce n , in limiti fissi, indipendenti da y .

Se noi assumiamo $\varphi(x) = a_1$ per $1 \leq x < 2$, poi $\varphi(x) = a_2$ per $2 \leq x < 3$, ecc.; e se assumiamo $K(x, y) = u_1(y)$ per $1 \leq x < 2$, poi $K(x, y) = u_2(y)$ per $2 \leq x < 3$, ecc.; allora possiamo senz'altro dire che la serie

$$a_1 u_1(y) + a_2 u_2(y) + a_3 u_3(y) + \dots$$

rappresenta una funzione continua di y . Questo risultato si può anche, in modo semplice, stabilire direttamente.

Matematica. — *Sulla Astatica nello spazio a 4 dimensioni.*
Nota del prof. A. DEL RE, presentata dal Socio V. CERRUTI.

Matematica. — *Il più generale metodo di rappresentazione che serve di base alla Geometria descrittiva ordinaria.* Nota del prof. A. DEL RE, presentata dal Socio V. CERRUTI.

Fisica. — *Nuove ricerche sull'azione del campo magnetico sui depositi metallici ottenuti per ionoplastica.* Nota del dottor G. ACCOLLA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Fisica. — *Il fenomeno di Zeeman e il secondo principio della termodinamica.* Nota di MARIO TENANI, presentata dal Corrispondente BATTELLI.

Fisica. — *Contributo alla teoria delle soluzioni colloidali.* Nota di LUIGI ROLLA, presentata dal Socio A. RIGHI.

Fisica. — *Alcuni nuovi fatti sulla visione degli occhi astigmatici e normali e loro interpretazione.* Nota del dott. M. LA ROSA, presentata dal Corrispondente D. MACALUSO.

Chimica. — *Trasformazioni dei diazopirroli.* Nota di F. ANGELICO, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

Queste Note saranno pubblicate in un prossimo fascicolo.

Fisica. — *Intorno all'azione della luce ultravioletta su d'uno spinterometro* ⁽¹⁾. Nota di B. MARZETTI, presentata dal Corrispondente A. BATTELLI.

1. I risultati dei vari sperimentatori, intorno all'azione dei raggi ultravioletti sulla scintilla elettrica, sono spesso in grave disaccordo, specie riguardo alla regione sulla quale l'azione si esercita.

L'opinione della gran parte dei fisici è, come trovarono Wiedemann ed Ebert ⁽²⁾, Elster e Geitel ⁽³⁾, e Stragliati ⁽⁴⁾, che i raggi ultravioletti agiscano solamente sul polo negativo, attribuendo alla riflessione della luce dall'uno sull'altro polo quei risultati che mostrerebbero un'azione sul positivo.

Tale supposizione, se può dare facilmente ragione delle esperienze di Hertz ⁽⁵⁾ e Swyngedauw ⁽⁶⁾, che trovarono azione su ambo i poli, non sembra, a prima vista, possa spiegare alcuni risultati di Sella e Majorana ⁽⁷⁾, e di Schincaglia ⁽⁸⁾, che trovarono, talvolta, un'azione sul polo positivo e non sul negativo.

D'altra parte, la supposizione che i risultati non conformi a quelli di Wiedemann ed Ebert, Elster e Geitel ecc., siano dovuti alla detta causa di errore, quantunque molto probabile perchè fondata sul fatto che, in altro ordine di fenomeni, non si conoscono azioni della luce ultravioletta sopra superficie elettrizzate positivamente, manca, tuttavia, di conferma sperimentale.

Allo scopo di provare che, quando sia eliminata la causa d'errore dovuta alla riflessione, i raggi ultravioletti agiscono soltanto illuminando il polo negativo, e che i risultati contraddicenti siano effettivamente dovuti a quella causa d'errore, ho istituite le esperienze che sto per esporre brevemente.

2. La disposizione sperimentale che ho adoperata consiste in uno spinterometro, caricato da una macchina elettrostatica, e del quale si può misurare il potenziale esplosivo con un elettrometro del Righi.

Per ottenere scintille esigue per quanto possibile, ed evitare, quindi, la necessità di pulire gli elettrodi dopo ogni scintilla, ho limitata la capacità

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di fisica della R. Università di Pisa, diretto dal prof. A. Battelli.

⁽²⁾ Wied., Ann., 1888, v. 33, p. 241.

⁽³⁾ Wied., Ann., 1890, v. 39, p. 232.

⁽⁴⁾ Rivista Scientifico-Industriale, 10 e 20 maggio 1900.

⁽⁵⁾ Wied., Ann., 1887, v. 31, p. 983.

⁽⁶⁾ Compt., Rend., 1896, 1° Semestre, p. 1052.

⁽⁷⁾ Acc. Lincei, 1896, 1° Semestre, p. 323.

⁽⁸⁾ N. Cimento, 1904, 2° Semestre, p. 81.

del sistema a quella inevitabile dello spinterometro, elettrometro e conduttori che li collegano. Per ottenere la carica lenta d'una capacità così piccola, ho trovato necessario collegare la macchina allo spinterometro mediante una resistenza grandissima e facilmente regolabile, a seconda della distanza esplosiva dello spinterometro.

È costituita da un tubo di vetro, esternamente paraffinato; dalle due estremità aperte, attraverso tappi forati, penetrano i due conduttori che comunicano, l'uno con la macchina, l'altro con lo spinterometro. La parete interna del tubo di vetro costituisce la resistenza, che si può variare fra limiti molto vasti, variando lo stato igrometrico dell'aria racchiusa nel tubo.

Ho trovato anche opportuno regolare il potenziale del polo della macchina mediante una punta in comunicazione col suolo, postagli davanti, che può essere più o meno avvicinata; e mediante la velocità di rotazione della macchina stessa, che è mossa da un motore elettrico, nel circuito del quale è inserito un reostato a portata di mano di chi guarda sulla scala dell'elettrometro.

Sulle varie parti del sistema da caricare ho cercato di evitare superficie a grande curvatura. L'isolamento è fatto a zolfo o paraffina o vetro in ambiente secco.

Lo spinterometro è racchiuso in una cassa di legno che lo difende da eventuali radiazioni o altro agente che possa alterare il potenziale esplosivo. Le radiazioni delle quali si studia l'azione entrano per una finestra praticata su una delle pareti laterali della cassa.

Un polo dello spinterometro è a terra, l'altro comunica con l'elettrometro e, attraverso alla detta resistenza, con un polo della macchina elettrostatica. L'altro polo di questa e la campana dell'elettrometro sono a terra.

La sorgente di raggi ultravioletti è una lampada Nerst od un arco voltaico.

3. Con due elettrodi di ferro, sferici, del diametro di 4 cm. e per distanze esplosive da 2 a 10 mm., ho ottenuto sempre l'abbassamento del potenziale esplosivo, sia quando il polo illuminato era negativo, sia quando era positivo.

In queste esperienze delimitavo il fascio di raggi (diretto normalmente all'asse dello spinterometro) da una parte, perchè uno solo dei due poli fosse illuminato; precisamente come la gran parte degli sperimentatori precedenti, nella ricerca del polo influenzato.

I risultati ottenuti sono concordi con quelli di Hertz e di Swyngedauw.

Per evitare con sicurezza la causa d'errore dovuta alla riflessione o diffusione della luce dall'uno sull'altro elettrodo, ho dovuto ricorrere ad un artificio.

Arroventati alla soffieria i due elettrodi di ferro, con che si sono coperti d'uno strato d'ossido aderente ed uniforme e suscettibile, anche, d'un

buon pulimento, mi sono accertato, rimontandoli sullo spinterometro, che, per tale ossidazione della loro superficie, erano diventati insensibili alla luce ultravioletta. Poi, con carta smerigliata, ho tolto l'ossido all'elettrodo in comunicazione con la macchina, riportandolo nelle stesse condizioni di prima. In tal modo lo spinterometro risulta costituito di due poli, l'uno sensibile, l'altro no, ai raggi ultravioletti.

Illuminando l'elettrodo sensibile, anche senza curarmi dei raggi diretti o riflessi sull'altro elettrodo, ero sicuro di agire solamente sull'elettrodo sensibile.

Con tale disposizione ho ottenuto un abbassamento del potenziale esplosivo, soltanto quando, all'elettrodo sensibile e illuminato, davo una polarità negativa. Ciò per distanze esplosive comprese fra 2 e 10 mm.

Confrontando questi risultati con quelli ottenuti operando come gli sperimentatori precedenti, si può indurre che, in quel caso, l'effetto ottenuto illuminando il polo positivo, è dovuto alla riflessione della luce da questo sul negativo.

Sempre con la disposizione adoperata generalmente dagli sperimentatori precedenti, ho potuto ottenere anche risultati analoghi a quelli di Sella e Majorana e di Schincaglia.

Allontanando gradatamente la sorgente luminosa, per diminuire l'illuminazione del polo, a un certo punto, l'abbassamento del potenziale esplosivo, si otteneva solamente quando l'elettrodo illuminato direttamente aveva la polarità positiva.

Di questo risultato si può dar ragione osservando che, la luce diffusa dall'elettrodo direttamente colpito dai raggi, può illuminare l'altro elettrodo con una intensità maggiore di quella con cui la luce diretta illumina il primo. Infatti, mentre sull'elettrodo direttamente colpito dai raggi, questi arrivano con una incidenza piccolissima (sulla regione interessata), sull'altro elettrodo, i raggi diffusi o riflessi, arrivano con una incidenza vicina alla normale. Perciò, diminuendo l'intensità dei raggi, si può giungere ad un punto pel quale, l'illuminazione dell'elettrodo direttamente colpito è insufficiente a produrre effetto sensibile, mentre l'illuminazione dell'altro elettrodo è ancora capace di produrre un effetto apprezzabile. Quindi, per una tale intensità dei raggi, illuminando l'elettrodo negativo direttamente, non si ottiene effetto, mentre illuminandolo per riflessione sul positivo, l'effetto si manifesta.

Che la riflessione o diffusione della luce dall'uno sull'altro polo, possa essere di tale entità, sono indotto a credere anche dai risultati che ho avuti in un primo tentativo per eliminare la detta causa d'errore.

Delimitavo un sottile fascio di raggi, dirigendolo sulla regione interessata di uno dei poli, con una incidenza tale che il fascio riflesso non incontrasse la superficie dell'altro polo. Il pulimento delle due sfere di ferro è fatto con carta smerigliata finissima: perciò credevo di poter ritenere di tra-

scurabile effetto la luce diffusa in direzione diversa da quella della riflessione. Invece, anche in questo caso, ho ottenuto l'abbassamento del potenziale esplosivo, sia quando il polo illuminato era positivo, sia quando era negativo. Ciò è dovuto, senza dubbio, alla diffusione della luce dall'uno sull'altro polo, luce che, malgrado le precauzioni usate per evitarla, si mostra ancora capace di produrre effetto.

In quelle esperienze di Sella e Majorana e di Schincaglia, nelle quali questi fisici ottennero un effetto soltanto illuminando il polo positivo, è probabile si verificassero le stesse condizioni che nelle mie esperienze hanno dato risultati analoghi.

Con la disposizione dei due poli, l'uno sensibile, l'altro no, ho ripetute le esperienze variando le dimensioni, la forma degli elettrodi e la distanza esplosiva.

Aumentando la distanza esplosiva sino a 20 mm., fra le due sfere di ferro di 4 cm. di diametro, ho ottenuto sempre un abbassamento del potenziale esplosivo, per opera degli ultravioletti agenti sul polo negativo.

Con sfere del diametro di 15 mm., gli stessi risultati: e così pure sostituendo un disco ad una delle sfere di 4 cm. o di 15 mm.

Ho ottenuto l'effetto impedente, cioè un innalzamento del potenziale esplosivo, per opera degli ultravioletti, con un disco di zinco amalgamato e sfera di 15 mm., per una distanza esplosiva di 20 mm., illuminando il disco con un arco voltaico, mentre, in tutte le altre esperienze, avevo adoperata una lampada Nerst. Anche in questo caso l'effetto si ottiene solo quando il polo illuminato è negativo.

4. Dai risultati sperimentali che ho esposti, credo di poter concludere:

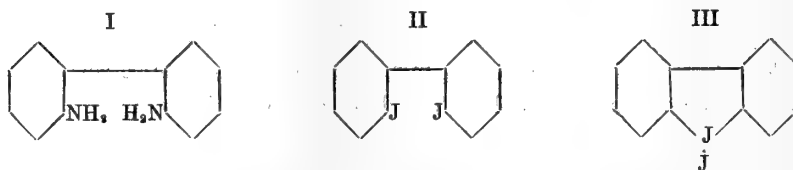
1) L'azione della luce ultravioletta su uno spinterometro, sia favorente che impedente, si esercita soltanto sul polo negativo.

2) Quando l'azione della luce appare esercitarsi anche sul polo positivo, e talvolta sul positivo soltanto, ciò è dovuto alla riflessione o diffusione della luce dall'uno sull'altro polo.

Stabilire su quale regione dello spinterometro si esercita l'azione degli ultravioletti, era indispensabile prima d'intraprendere uno studio sistematico, che ho già iniziato e i risultati del quale mi riprometto di pubblicare in una prossima Nota.

Chimica. — *Sulle proprietà dell'idrato di difenileniodonio e di alcuni suoi derivati* ⁽¹⁾. Nota di LUIGI MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Lo scorso anno ebbi a dimostrare ⁽²⁾ che nella trasformazione diazoica e successiva iodurazione dell' o-o'-diamidodifenile (I) si ottiene, contemporaneamente all' o-o'-diiododifenile (II), un prodotto pure iodurato, isomero del diiododifenile ed avente caratteri completamente diversi da quelli dei soliti derivati iodurati organici. In base alle principali proprietà allora studiate, ammettevo che detto isomero fosse da ritenersi come il ioduro di difenileniodonio, al quale quindi doveva attribuirsi la struttura III.



I caratteri che allora ritenni sufficienti a dimostrare tale struttura erano:

Il comportamento con l'ossido d'argento umido, per cui si ha un prodotto a spiccata reazione alcalina;

le reazioni di precipitazione che dà questa soluzione alcalina, le quali sono quelle proprie delle basi iodoniche;

il peso molecolare dell'acetato determinato crioscopicamente in uretano etilico;

la sintesi fattane seguendo la via che già si conosceva per la preparazione delle basi iodoniche.

Lo studio ulteriore di questo corpo ha messo in rilievo altre proprietà che, mentre servono sempre più a dimostrarne la costituzione, illustrano meglio il comportamento di questa nuova classe di sostanze eterocicliche.

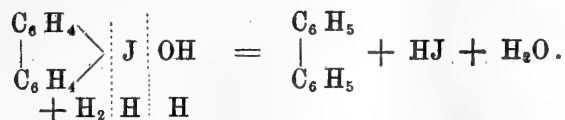
Il ioduro di difenileniodonio (III) dibattuto con ossido d'argento umido reagisce facilmente, specie se si opera alla temperatura di circa 60-70°, formando ioduro d'argento e dando luogo ad un prodotto a forte reazione alcalina. Per concentrazione della soluzione si ha una sostanza solida, bianca, che è il bicarbonato. L'idrato libero $(C_6H_4)_2 J \cdot OH$ non si poté finora isolare; esso è una base così forte che assorbe con facilità l'anidride carbonica del-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Rend. R. Acc. Lincei, 1907, II, 562.

l'aria per salificarsi. Questo comportamento sta quindi in perfetto accordo col fatto che, se si tenta di cristallizzare il prodotto dall'etere acetico, ⁽¹⁾ si ottengono cristallini dell'acetato.

La soluzione acquosa, che si può ammettere contenga l'idrato $(C_6H_4)_2 J.OH$, trattata con amalgama di sodio al 5 %, dà quasi quantitativamente difenile, e questo torna in appoggio alla struttura ammessa qualora si interpreti detta reazione secondo l'equazione:



Naturalmente, nell'effettuare questa reazione si impedì che l'acido iodidrico, che si rende libero, potesse precipitare allo stato di ioduro l'eccesso di idrato, che non aveva ancora reagito. La reazione in parola avviene con tutta facilità, tanto che basta introdurre un pezzetto di amalgama nella soluzione alcalina per avvertire tosto all'odore la formazione del difenile. Questo fatto, unitamente a quello seguente, dimostra che la stabilità dell'anello eterociclico costituito da carbonio e iodio non è molto grande, e conferma quanto già appare dalle proprietà delle basi iodoniche, che cioè il iodio ha, in questa serie di composti, comportamento diverso dal iodio monovalente contenuto negli ordinari derivati iodurati organici.

Un'altra proprietà, che dimostra come la stabilità del nucleo pentaciclico iodurato sia minore di quella dei relativi composti pentaciclici azotati, si riscontra nel comportamento al calore dell'ioduro di difenileniodonio $(C_6H_4)_2 J.J$. Questa sostanza, scaldata anche per breve tempo, al suo punto di fusione si trasforma quantitativamente nel suo isomero, l'o-o'-diiododifenile. Il passaggio, abbastanza interessante, che appare chiaro quando si confronti lo schema seguente:



oltre che tornare utile per la interpretazione della struttura della sostanza in questione, permette anche di prevedere che con questa reazione si potranno preparare parecchi derivati del difenile non ancora noti, derivati che possono presentare un certo interesse per studi che mi propongo di fare e che non si possono preparare con facilità per altra via.

(1) Vedi la Nota I, loc. cit.

Difatti, dal bromuro di difenileniodonio ottenni una sostanza bianca in cristallini del tutto simili nell'aspetto a quelli dell'*o-o'*-diiododifenile, dal p. f. 91°,5, che ritengo essere l'*o-bromo-o'*-iodiodifenile. Lo studio di questi prodotti è ora appena incominciato.

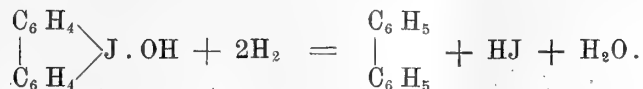
Ebbi poi ancora occasione di osservare che il ioduro di difenileniodonio, triturato in mortaio con soluzione alcoolica di iodio, lo assorbe, trasformandosi in una polvere bruna, poco solubile in alcool anche bollente: questa polvere, trattata con acido solforoso, torna a decolorarsi, riprendendo l'aspetto primitivo. Ciò parla in favore della formazione di un perioduro $(C_6H_4)_2J \cdot J_3$: comportamento questo che è proprio della maggior parte delle basi iodoniche finora note.

PARTE SPERIMENTALE.

Il ioduro di difenileniodonio $(C_6H_4)_2J \cdot J$, ottenuto nella trasformazione diazoica e successiva iodurazione dell'*o-o'*-diamidodifenile secondo il metodo descritto nella I Nota, venne dibattuto con ossido d'argento umido; operando alla temperatura di 60-70°, la reazione è rapida e si ottiene tosto una soluzione fortemente alcalina, dalla quale, dopo concentrazione a b. m., cristallizza una sostanza bianca in sottili filamenti raggruppati a guisa di bambagia. Questa volta ne ottenni una quantità maggiore della prima, e posso rettificare il comportamento al calore: essa accenna ad annerire verso 115-120°; l'annerimento è notevole a 150°; si scompone poi in un liquido nerastro a 165-175°. Tale sostanza è il carbonato della base. Si scioglie con effervescenza nell'acido acetico, e si può anche ottenere precipitando con carbonato sodico la soluzione concentrata della base. Di questa furono preparati parecchi sali ben cristallizzati, che però non vennero ancora analizzati.

Passaggio dall'idrato di difenileniodonio a difenile. — Se si tratta la soluzione alcalina dell'idrato con amalgama di sodio, si ha tosto lieve odore di difenile; ma contemporaneamente il liquido intorbida abbondantemente e presto la reazione cessa. L'intorbidamento è dovuto alla precipitazione di ioduro di difenileniodonio, cosa che venne chiarita isolando opportunamente il precipitato e ricontrollandone le proprietà. Ad evitare quindi che la reazione fosse stentata e per accrescere il rendimento, si operò con circa 10 gr. di sostanza, i quali vennero sospesi in acqua in cui era contenuto un eccesso di ossido d'argento: in questo liquido si aggiunse a poco a poco l'amalgama di sodio al 5%. Quando si giudicò terminata la reazione, si distillò in corrente di vapor acqueo. Passò così una sostanza che tendeva a solidificare nel refrigerante in cristalli bianchi. Raccoltala, fu cristallizzata dall'alcool: si ebbero cristalli bianchi lucenti, ben formati, dal p. f. 71°. Un po' di questi cristalli, mescolati con difenile puro, mostrarono di mantenere costante il punto di fusione a 71° (temperatura di fusione del difenile). Questa prova, unitamente agli altri caratteri (odore, aspetto dei cristalli) mi fece ritenere superfluo qualunque altro controllo.

La reazione, che avviene, si può indicare coll'equazione:



Essa è pressochè quantitativa.

Trasformazione del ioduro di difenileniodonio in o-o'-diiododifenile.

— Gr. 5 di ioduro furono scaldati a circa 200° in bagno ad olio: a questa temperatura esso si trasforma in un liquido brunastro, mentre si rendono liberi lievi vapori di iodio. Per raffreddamento, tutto si rapprende in massa solida bruna. Si estrasse con etere, si decolorò la soluzione eterea con anidride solforosa, si seccò su cloruro di calcio e poi si scacciò l'etere. Rimase un olio, che tosto congelò in massa gialliccia: ricristallizzato dall'alcool, previa purificazione con carbone animale, si presentò in cristalli bianchi (p. f. 108°), simili in tutto a quelli dell'o-o'-diiododifenile ottenuto per altra via. Anche qui la miscela di questa sostanza con o-o'-diiododifenile, preparato secondo il metodo descritto nella I Nota, mantenne inalterato il punto di fusione.

Il rendimento di questa reazione è quantitativo, e la trasformazione stessa può effettuarsi su pochi decigrammi di prodotto qualora si sottopongano, come si fa nei soliti processi di sublimazione, ad un lento e graduale innalzamento di temperatura. Operando con poca sostanza e moderando la fiamma, si riesce ad impedire che durante la scomposizione si proiettino impurità sulle porzioni subimate, e si ottengono così nella parte sublimata lamelle bianche splendenti di o-o'-diiododifenile, le quali fondono a 109°; temperatura alla quale fondono pure i cristalli di o-o'-diiododifenile preparato per altra via e previamente sublimato.

È naturale pensare che di questa reazione si potrà trarre profitto per preparare alcuni derivati non ancora noti del difenile, e fra questi specie i derivati o-o'-bialogenati. La reazione fu già applicata al bromuro di difenileniodonio (C₆H₄)₂J. Br, il quale presumibilmente deve dare o-bromo-o'-iododifenile. Ottenni in fatto una sostanza fondente a 91°,5, la quale è in primetti del tutto simili nell'aspetto all'o-o'-diiododifenile: però l'analisi elementare rivela che essa non ha ancora i caratteri di purezza sufficiente per intrattenermene qui.

Il bromuro di difenileniodonio, che si ottiene trattando con bromuro potassico la soluzione dell'idrato, è un precipitato fioccoso bianco, che alla luce imbrunisce leggermente. Cristallizzato dall'acqua, è in polvere bianca: ingiallisce a 220° circa, annerisce a 245-250° trasformandosi in un liquido nerastro.

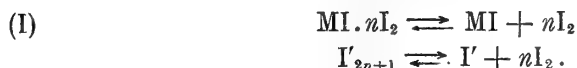
Ebbi come collaboratore in queste ricerche il sig. Pio Malaguti, laureando in chimica; a lui mando i miei più sentiti ringraziamenti.

Fisica. — *Sui pollioduri* ⁽¹⁾. Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I.

Le soluzioni acquose dell'acido iodidrico e degli ioduri metallici hanno la proprietà, da tempo riconosciuta e studiata ⁽²⁾, di sciogliere notevoli quantità di iodio: spetta a Le Blanc e Noyes, e a Paternò e Peratoner ⁽³⁾ il merito di avere con misure chimico-fisiche riconosciuto in questo fenomeno la formazione di combinazioni complesse (pollioduri) della formola generale $M' I. nI_2$.

Ricorrendo a determinazioni crioscopiche, osservarono che il punto di congelamento di una soluzione acquosa di KI non varia per aggiunta di iodio; è chiaro che praticamente tutto l'iodio si combina col KI. Inoltre la considerevole diminuzione della conducibilità elettrica anche per soluzioni diluite, depone chiaramente per l'esistenza di un ione complesso (I'_{2n+1}), la cui velocità di spostamento è minore ⁽⁴⁾. E poichè, infine, le soluzioni dell'iodio nel KI conservano tutte le reazioni dell'iodio libero, quale ad es. la titolazione con iposolfito, e da esse il metalloide può venire completamente estratto con solfuro di carbonio, etere, ecc., o con una corrente d'aria, Le Blanc e Noyes conclusero che i pollioduri, rispettivamente i loro anioni, sono in soluzione in parte scissi nei loro componenti secondo l'equilibrio:



Se ben si osserva, il risultato delle determinazioni crioscopiche precedenti presuppone che il pollioduro risultante sia elettroliticamente dissociato in egual grado dell'ioduro semplice: ma ulteriori e più esatte misure di Y. Osaka ⁽⁵⁾ provano che il punto di congelamento va continuamente elevandosi, benchè in piccola misura: cioè che la dissociazione del KI_{2n+1} è più debole di quella del KI.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

⁽²⁾ Dossius e Weith, in *Zeit. für Chem.* (1869), pag. 379; Brunner, in *Z. f. physik. Chemie*, 26, pag. 150.

⁽³⁾ *Z. f. physik. Chem.*, 6, pag. 401; cfr. anche Paternò e Peratoner, in *Gazz. chim. italiana*, 1891, pag. 110.

⁽⁴⁾ Cfr. Walden e Centnerszwer, in *Z. f. anorg. Chem.*, 30, pag. 179; Burgess e Chapman, *C. C.*, 1904, I, pag. 1241.

⁽⁵⁾ *Z. physik. Chem.*, 38, pag. 743.

Rimaneva tuttavia da stabilire il valore di n : a tale scopo Jakowkin ⁽¹⁾ riprese lo studio dell'equilibrio (I) col metodo del coefficiente di ripartizione.

Se una soluzione acquosa di KI si dibatte con CHCl_3 contenente iodio, questo si ripartisce fra i due strati in rapporto indipendente dalla concentrazione; si può in tal modo dedurre la quantità x (per unità di volume) dell'iodio libero nello strato acquoso e calcolare la costante di dissociazione $K = \frac{x^n (a - 1 + x)}{(1 - x) v}$ relativa all'equilibrio (I), in cui v è il volume occupato da una molecola di iodio e da a molecole di KI.

Risultò che per soluzioni diluite K è costante se si suppone $n = 1$: esse contengono dunque essenzialmente KI_3 . Aumentando la concentrazione del KI la costante diminuisce: il che indica il comparire di poliioduri superiori ($\text{KI}_5, \text{KI}_7 \dots$) i quali però per la legge delle masse esisteranno in equilibrio coi loro componenti anche in soluzione diluita per quanto in misura minima. Il gruppo I'_3 si comporta come un ione monovalente autonomo perchè in soluzione diluita tutti i triiodidi metallici $\text{LiI}_3, \text{NaI}_3, \text{KI}_3, \frac{\text{Ba}}{2} \text{I}_3$ sono egualmente scissi nei loro componenti.

Posto dunque $\text{KI}_3 \rightleftharpoons \text{KI} + \text{I}_2$, se si varia la concentrazione del KI mantenendo continuamente il sistema saturo rispetto all'iodio il rapporto $\frac{\text{KI}_3}{\text{KI}}$ deve rimanere costante: questa conseguenza della legge delle masse attive venne verificata da Noyes e Seidensticker ⁽²⁾ i quali determinarono con un'accurata serie di esperienze la solubilità dell'iodio in soluzioni diluite di KI.

Dawson e i suoi collaboratori continuando le misure del coefficiente di ripartizione ⁽³⁾ furono condotti casualmente a dimostrare la formazione di poliioduri anche in molti solventi organici ⁽⁴⁾, e a stabilire che il tipo limite dei poliioduri più elevati è in soluzione, come allo stato solido ⁽⁵⁾, $\text{M}'\text{I}_3$.

Questi sono i più importanti risultati a cui ha condotto lo studio del fenomeno di solubilità.

Già da tempo ho intrapreso una serie di ricerche, che fanno parte di un più vasto disegno, per chiarire alcune particolari questioni inerenti ai poliioduri; credo però conveniente, anche per prender data, di comunicare in forma succinta i primi risultati ottenuti, riserbandomi di estenderli e di riferirne in seguito tutti i necessari dettagli.

⁽¹⁾ Z. physik. Chem., 13, pag. 539; 20, pag. 19. Cfr. anche Schükarew, in Z. f. physik. Chem., 38, pag. 543.

⁽²⁾ Z. f. physik. Chem., 27, pag. 357.

⁽³⁾ Z. f. physik. Chem., 56, pag. 605; C. C., 1901, I, pag. 214.

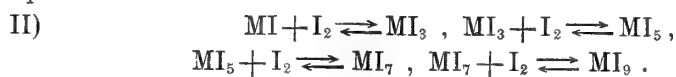
⁽⁴⁾ Journ. of Chem. Soc., 81, pag. 524; 85, pp. 467, 796.

⁽⁵⁾ Strömholm., in Journ. prakt. Chem. N. F., 67, pag. 345.

II.

La prima questione trattata riguarda l'influenza dei solventi sul rapporto $\frac{x}{y} = \theta$ fra la conc. x in gr. mol. dell'iodio sciolto e la conc. y di uno stesso ioduro (KI), insolubile per sè, che passa in soluzione per formazione di poliioduri (KI_{2n+1}): y è funzione di x la cui espressione analitica deriva dalla natura dell'equilibrio di saturazione.

È stato dimostrato ⁽¹⁾ che nell'assorbimento di un ioduro da parte delle soluzioni di iodio si forma non un solo poliioduro, ma tutta una serie in equilibrio:



la quale si sposta in modo continuo da sinistra a destra aumentando la con-

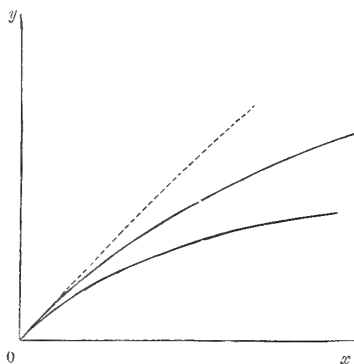


FIG. 1.

menta progressivamente la proporzione dei poliioduri superiori, ed il rapporto $\frac{x}{y}$ va continuamente crescendo. Nel primo caso la funzione y è rappresentata, in un sistema di assi ortogonali, da una retta passante per l'origine: nel secondo, y assume invece la forma di una curva più o meno concava rispetto all'asse x , di cui la retta precedente è praticamente la tangente nel punto O (fig. 1).

Dawson riconobbe che oltre l'acqua, di cui si erano esclusivamente occupati gli sperimentatori precedenti, anche l'alcool metilico, etilico ed isocentrato dell'iodio. E in vero, in soluzione diluita interviene essenzialmente il primo equilibrio, cioè la formazione del triioduro, il che conduce alla costanza del rapporto $\frac{x}{y}$: ma in soluzioni di concentrazione crescente au-

⁽¹⁾ Cfr. specialmente i lavori di Dawson, loc. cit.

butilico, il bromuro, il cianuro e l'acetato di etile, i nitroderivati in genere favoriscono la formazione di polioduri, mentre ne sono incapaci gli idrocarburi e quasi tutti i loro derivati alogenati.

Non si occupò di stabilire in che relazione il fenomeno stia con le proprietà dei solventi; solo a proposito dei nitroderivati dice che il gruppo NO_2 è probabilmente un fattore che promuove la formazione dei polioduri.

Io sto completando l'esame dei solventi, e posso intanto concludere che in generale tutti gli alcoli, gli acidi, gli esteri, i chetoni, i ciano- e nitroderivati (sui quali, ben inteso, non agisca l'iodio chimicamente) permettono la formazione di polioduri: la velocità di assorbimento per soluzioni diluite e la solubilità del KI in presenza di iodio sono poi in chiara dipendenza dalla natura del mezzo: si può dire in modo approssimato che aumentano colla costante dielettrica del solvente. Sono note le analoghe regolarità stabilite dai lavori di Menshutkin ⁽¹⁾ e di Walden ⁽²⁾.

Invece gli eteri, le aniline, gli idrocarburi e i loro derivati alogenati, sostanze tutte con piccola forza dissociante, non sciolgono i polioduri. Non deve dimenticarsi che si tratta anche qui di relazioni empiriche a cui non mancano diverse eccezioni ⁽³⁾.

Fra i solventi nominati, ho scelto quelli in cui l'ioduro potassico fosse insolubile o quasi, ed ho determinato diversi valori del rapporto di θ a 20° , seguendo il metodo analitico di Dawson. È risultato che nei solventi a funzione chimica analoga, per es. nella serie degli alcoli (etilico, propilico, butilico, amilico, benzilico), il rapporto θ aumenta a parità di x — e quindi l'assorbimento di KI diminuisce — coll'aumentare del peso molecolare di ogni termine, cioè in generale coll'aumentare del suo potere anomalizzante e col diminuire della sua costante dielettrica.

Tutti i dati relativi a queste esperienze saranno pubblicati fra breve in altro luogo.

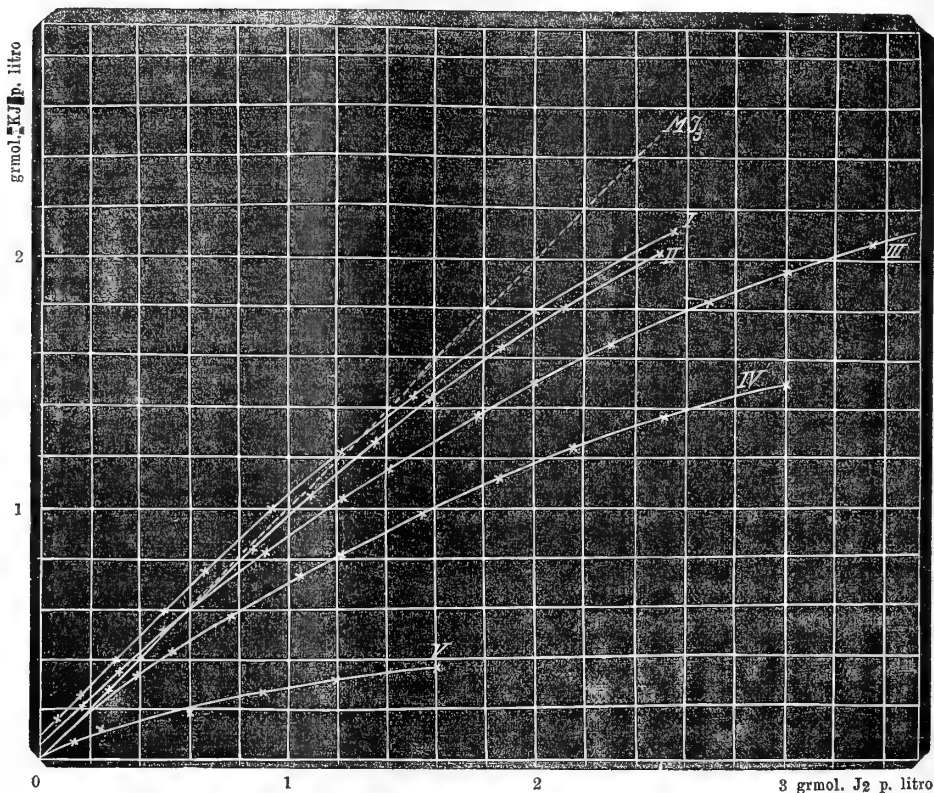
Un confronto, sebbene ancora incompleto, stabilito fra solventi di varia natura chimica, come per es. nella serie: alcool etilico, ac. acetico, etere acetico, nitrobenzolo, bromuro di etile (idrocarburi), dimostra che l'assorbimento del KI dipende più dal potere anomalizzante che da quello dissociante. È noto che fra le due costanti esiste una relazione di reciprocità solo molto approssimata: solventi come il nitrobenzolo, che hanno una costante dielettrica elevata e superiore a quella dell'ac. acetico, sono associanti rispetto ai corpi ossidrilati, quasi come gli idrocarburi, e gli esteri in genere, pur possedendo delle costanti molto basse, non favoriscono in modo notevole anomalie crioscopiche.

⁽¹⁾ Z. f. physik. Chem., 6, pag. 41; 34, pag. 157, ecc.

⁽²⁾ Z. f. physik. Chem., 61, pag. 633.

⁽³⁾ Cfr. l'articolo di Walden nella Rivista di scienza, anno I, vol. 2°, n. 4; Carra, in Gazz. Ch. It., 1907, I, pag. 525.

Ora i solventi che aumentano il rapporto θ , si seguono nell'ordine: $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$ ($D=9,7$); $\text{CH}_3\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ (6,11); $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (25,8); $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (36,4); $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (9); [idrocarburi (2)], che non è certo quello in cui diminuiscono le rispettive costanti dielettriche D (numeri fra parentesi), ma piuttosto quello in cui aumenta il potere anomalizzante: i gruppi $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{OH}$,



(I. Ac. Acetico. — II. Etere acetico. — III. Alcool etilico. — IV. Nitrobenzolo. — V. Bromuro di etile).

FIG. 2.

$-\text{NO}_2$, $-\text{Br}$, $-\text{CH}_3$ stanno infatti in buon accordo colla serie stabilita da Auwers ⁽¹⁾, per quanto non siano uniti allo stesso radicale.

Mi limito qui a riportare la grafica (fig. 2) che rappresenta la funzione y nei solventi studiati e che illustra le considerazioni precedenti.

Tolgo poi dalle numerose tabelle, sui dati delle quali son costruite le curve, i seguenti valori che assume θ nei vari solventi a parità di x .

⁽¹⁾ Z. f. physik. Chem., 42, pag. 513.

| | Ac. acetico | Etere acetico | Alcool etilico | Nitrobenzolo | Bromuro di etile | Benzolo |
|----------------------------------|-------------|---------------|----------------|--------------|------------------|---------|
| I ₂ grmol. p. litro . | 0,500 | 0,500 | 0,500 | 0,500 | 0,500 | 0,500 |
| KI " " .. | 0,511 | 0,490 | 0,520 | 0,414 | 0,140 | 0 |
| θ | 0,978 | 1,020 | 0,961 | 1,208 | 3,571 | ∞ |
| I ₂ grmol. p. litro . | 1,500 | 1,500 | 1,500 | 1,500 | 1,500 | — |
| KI " " .. | 1,460 | 1,400 | 1,220 | 0,960 | 0,350 | — |
| θ | 1,027 | 1,072 | 1,23 | 1,563 | 4,286 | — |
| I ₂ grmol. p. litro . | 2,500 | 2,500 | 2,500 | 2,500 | — | — |
| KI " " .. | 2,080 | 1,980 | 1,730 | 1,380 | — | — |
| θ | 1,202 | 1,263 | 1,445 | 1,816 | — | — |

I valori di θ a basse concentrazioni di iodio, divergono alquanto per l'ac. acetico e l'alcool perchè in questi solventi il KI è un po' solubile: in soluzioni concentrate la solubilità del KI diviene trascurabile.

Mi astengo per ora dal proporre una spiegazione di questi risultati empirici per quanto sembri naturale che debba ricercarsi nell'influenza del potere associante sulla complessità dei polioduri: conclusioni sicure possono dedursi soltanto quando sarà possibile determinare quantitativamente la concentrazione dei singoli polioduri per ogni concentrazione di iodio.

III.

Come per uno stesso ioduro (KI) la natura dei solventi ha influenza sul rapporto $\frac{x}{y}$ così, per uno stesso solvente, il rapporto medesimo dipende dalla natura degli ioduri.

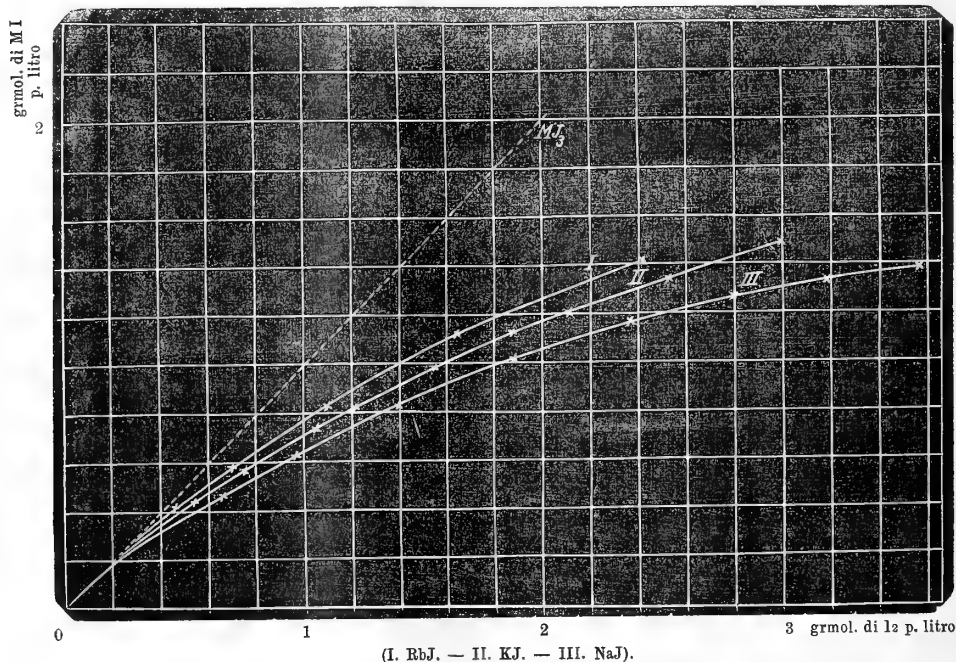
Quando le soluzioni di iodio sono diluite (sempre in equilibrio con MI per fase solida) agli ioduri di uno stesso gruppo del sistema periodico (alcalini, alcalino-terrosi) corrispondono valori di θ quasi coincidenti; ma per soluzioni concentrate compaiono delle deviazioni in un senso determinato che sembrano in relazione col carattere elettropositivo del metallo.

Già Dawson (loc. cit.) sperimentando in nitrobenzolo sulla serie NaI, KI, RbI, aveva osservato per eguali concentrazioni di iodio diversi valori di θ dovuti, com'egli si esprime, alla differenza di stabilità dei polioduri corrispondenti ai vari metalli.

Mettendo in curva colla rappresentazione adottata i suoi risultati. si ottiene la fig. 3.

Come si vede, l'assorbimento dell'ioduro MI per opera di soluzioni nitrobenzoiche di iodio, diminuisce col carattere elettropositivo del metallo M.

Prima di generalizzare deve attendersi il risultato di esperienze che ho in corso (anche su equilibri con iodio come fase solida) per le serie LiI,



(I. Ebj. — II. KJ. — III. NaJ.)

FIG. 3.

NaI, KI, $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$; CaI_2 , SrI_2 , BaI_2 ; MgI_2 , ZnI_2 , CdI_2 , HgI_2 in opportuni solventi, e sulle quali spero di poter presto riferire.

Chimica. — *Sui prodotti di ossidazione dell'artemisina* ⁽¹⁾. Nota di ENRICO RIMINI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

L'artemisina fu isolata per la prima volta dalle acque madri della santonina da Merck ⁽²⁾, il quale ne stabilì la formula $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$, la considerò come una ossisantonina e ne descrisse il composto d'addizione con cloroformio.

Freund e Mai ⁽³⁾ dimostrarono in seguito che essa è il lattone di un acido monobasico, di cui descrissero i sali di bario, d'argento e l'etere me-

⁽¹⁾ Ch. Zeit. ref. 1898, pag. 903; B. B., 1901, III, pag. 3717.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università di Sassari.

⁽³⁾ Merck, Annales; Darmstadt, 1894.

tilico; esclusero la presenza di ossimetili, e per distillazione su polvere di zinco ottennero una dimetilnaftalina, il cui picrato fonde a 119°, e che sembrerebbe identica alla β -dimetilnaftalina di Emmerst e Reingruber e non a quella che per lo stesso trattamento si ottiene dalla santonina, ed il cui picrato fonde a 139°.

Bertolo (¹), dopo aver ripetute le ricerche di Merck e descritti il sale sodico ed argentico dell'artemisina, ne preparò l'ossima, dimostrando così la presenza di un carbonile. Esperimentando poi l'azione del cloruro stannoso (²) in soluzione cloridrica, ottenne una sostanza a comportamento lattonico con un ossigeno in meno, di composizione centesimale quindi, corrispondente alla santonina, e che, a diversità dell'artemisina, con anidride acetica dà un derivato acetilico.

Tale sostanza, di cui non potè avere nè l'ossima nè l'idrazione, avrebbe maggiore analogia colle desmotroposantonine che cogli acidi santonosi, e per fusione con potassa dà *p*-dimetilnaftolo identico a quello che si ottiene dagli acidi santonosi e desmotroposantonine.

Per riduzione con zinco ed acido acetico non potè ottenere acidi corrispondenti ai santonosi.

Per azione dell'acido cloridrico la santonina dà, come è noto, una desmotroposantonina; l'artemisina invece elimina una molecola d'acqua, apre l'anello lattonico per dare un acido monocarbossilico incapace di rigenerare il lattone, che non dà ossima od idrazione, ma possiede un ossidrilico fenico (³).

Per fusione con potassa, da questo acido, che chiamò artemisico, il Bertolo ottenne una sostanza simile per caratteri fisici al *p*-dimetilnaftolo, dal quale solo differisce per *piccole differenze* (!) nel punto di fusione (126° invece di 136°).

Ripetè poi (⁴) la fusione con potassa del prodotto di riduzione con cloruro stannoso, e riconfermò che si ottiene *p*-dimetilnaftolo (p. f.° 136°) ed acido propionico.

In seguito alle sue esperienze, il Bertolo ritiene come assodato che l'artemisina contenga lo stesso gruppo fondamentale della santonina, col carbonile nella medesima posizione.

Ora a me pare che se le su riferite esperienze di Freund e Mai e Bertolo hanno sopra tutto dimostrato nell'artemisina l'esistenza di un anello lattonico e di un carbonile e l'assenza di ossimetili, hanno altresì posto in evidenza che per distillazione di essa su polvere di zinco o per processi di riduzione o per fusione con potassa di alcuni suoi prodotti di trasformazione,

(¹) Rend. Acc. Lincei, 1901, II, pag. 111.

(²) Rend. Acc. Lincei, 1902, I, pag. 486.

(³) Rend. Acc. Lincei, 1903, II, pag. 273.

(⁴) Gazz. Chim. Ital., 1904, II, pag. 322.

non si hanno sempre gli stessi composti ai quali si perviene trattando in modo identico la santonina ed alcuni suoi derivati.

Allo scopo di dimostrare le eventuali analogie fra la santonina e l'artemisina e la vera costituzione di questa, ho creduto opportuno di operarne l'ossidazione metodica e progressiva, tentando di demolirne gradualmente la molecola, conformemente a quanto, con esito tanto brillante, fu fatto di recente da Angeli e Marino-Zuco sulla santonina (1).

Tentativi di ossidazione furono già fatti da P. Horst (2). Egli impiegò artemisina Merck in soluzione di potassa, ed ossidò alla temperatura ordinaria colla metà in peso di permanganato potassico (sol. 2 %). Acidificò con acido solforico diluito e concentrando un poco ottenne un prodotto, da lui denominato *acido arteminico*, che dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool fuse entro tre gradi (179-181°), ed alle analisi (cinque) diede numeri concordanti colla formula $C_{14}H_{16}O_4$: insieme ebbe acidi grassi volatili (formico, ecc.).

Il rendimento migliore (34 %) lo ebbe usando metà peso di permanganato (1,25 circa di ossigeno per ogni molecola di artemisina). Usando invece circa 5 atomi di ossigeno, non ottenne affatto acido arteminico; ma, estraendo con etere, una sostanza incapace di cristallizzare.

Di questo così detto acido arteminico non diede alcun dato sulla funzione chimica, non descrisse nè sali nè eteri, non disse se il carbonile ed il nucleo lattonico fossero in esso conservati; solo promise ulteriori ricerche di cui non si è più avuto notizie.

A parte il fatto che riesce poco chiaro come per ossidazione si elimini un CH_2 , senza che si pervenga ad una sostanza contenente un ossigeno in più, è da notare altresì che la quantità di permanganato impiegata sarebbe troppo esigua rispetto al rendimento in acido arteminico.

Tutto ciò giustifica che io abbia ripreso da principio lo studio dell'ossidazione dell'artemisina.

L'artemisina, alla prova di Bayer, col permanganato, dà rapidissima, assai più rapida della santonina, la reazione dei composti non saturi.

Ossidando con metà in peso di permanganato (1,25 di ossigeno) artemisina purissima (p. f.° 202°), ottenuta per replicati trattamenti con clorofornio dall'artemisina Merck, si perviene ad un prodotto che ancor grezzo si fonde a 198°, dopo cristallizzazioni dall'alcool diluito a 202°, e che alle reazioni ed altresì pel suo composto cloroformico risulta essere *artemisina inalterata*. Il rendimento è circa del 25 %.

Operando in modo identico con artemisina Merck (p. f.° 193°), si ha un prodotto che, decolorato con nero animale e cristallizzato da poco alcool di-

(1) Rend. Acc. Lincei, 1907, I, pag. 159; Atti Acc. Lincei, 1907, pag. 385.

(2) Chem. Zeit., 1902, I, pag. 203.

luito, incomincia a rammollire a 165° ed è completamente fuso a 184°. Per ripetute cristallizzazioni frazionate, si riesce a scinderlo in due sostanze: l'una, assai poco solubile, che si fonde a 171°, cristallizza in lunghi prismi aghiformi o tavole formate da aggregati di aghi e che ingiallisce prontamente alla luce; l'altra, che tende a dare con facilità soluzioni soprassature, si fonde a 202°, non ingiallisce alla luce, cristallizza in squamelle brillanti e dà composto cloroformico. Per azione dell'idrossilammina si hanno due ossime che dopo ripetute cristallizzazioni si fondono rispettivamente a 218° e 233°. Le due sostanze sono quindi *santonina* ed *artemisina*.

La percentuale di santonina in questo miscuglio è relativamente superiore a quella del prodotto primitivo; ciò si spiega coll'essere l'artemisina più ossidabile della santonina. In entrambi i casi, per ulteriore concentrazione delle acque madri, non si ottiene che sostanza resinosa, mista a poco prodotto inalterato.

Se nella cristallizzazione non si ha cura di operare con soluzioni assai diluite e lasciando lungamente riposare, la separazione dell'artemisina dalla santonina riesce assai difficile.

A questa difficoltà si deve forse l'errore in cui è caduto l'Horst, il cui acido arteminico, avendo egli operato con artemisina Merck, non sarebbe altro che un miscuglio di santonina e di artemisina presumibilmente inquinata da prodotti di ossidazione.

Dopo ciò ho proceduto, con un metodo più razionale, all'ossidazione dell'artemisina, operando come Angeli e Marino sulla santonina.

Grammi 10 di artemisina pura, sciolti a caldo in 25 cc. di soda al 15 %, vengono mescolati con 250 grammi di ghiaccio in pezzi in un pallone, raffreddato esternamente con ghiaccio: entro al pallone pesca un agitatore mosso da turbina. Si fa gocciolare nel miscuglio una soluzione di 21,5 grammi di permanganato in 450 cc. di acqua (circa 5 ossigeni): lasciato depositare il biossido di manganese, si filtra rapidamente, si lava con poc'acqua, si acidifica con acido acetico e, in ghiaccio, si tratta con una soluzione limpida di 10 grammi di fenilidrazina, 7 grammi di acido acetico e 50 cc. di acqua.

Il liquido intorbida, e dopo alcune ore si separa un fenilidrazone giallo, che, filtrato e lavato ripetutamente, viene seccato nel vuoto su acido solforico.

Non è possibile purificarlo da alcun solvente; è solubile negli alcali, e riprecipita per acidificazione; si fonde scomponendosi con svolgimento gassoso a 106° (bagno ad 80°).

Il prodotto così ottenuto, anche dopo ripetuti lavaggi con acqua, nella quale è abbastanza solubile, bruciato su lamina di platino, lascia un piccolo residuo dovuto ai sali alcalini da cui è inquinato. Per ciò, per averlo ad uno stato di maggiore purezza, anziché ottenerlo direttamente dalla soluzione

acetica, è preferibile acidificare la soluzione con acido solforico (25 %), saturarla con solfato ammonico ed estrarla ripetutamente con etere: per eliminazione di questo nel vuoto, si ha un denso sciroppo giallo-chiaro, che dà le seguenti reazioni:

1. Scolora prontamente il permanganato.
2. Riduce a caldo il nitrato d'argento ammoniacale ed il liquido di Fehling.
3. Per trattamento con potassa e iodio, dà iodoformio.
4. Reagisce colla fenilidrazina.
5. Coi sali di piombo dà un precipitato solubile in eccesso di reattivo.
6. Non precipita coi sali di bario e di calcio.
7. Bollito con PbO^2 in soluzione acetica, svolge prontamente CO^2 .
8. La soluzione acquosa ossidata con permanganato dà acido ossalico.

Si scioglie detto sciroppo in 150 cc. di acqua, si filtra, si raffredda esternamente con ghiaccio e si aggiunge la soluzione acetica di fenilidrazina sopra ricordata.

Precipita dopo poco tempo un fenilidrazone color giallo-cromo, che assume struttura cristallina. Bruciato su lamina di platino, non lascia residuo; allo stato secco è fortemente igroscopico ed elettrico; a 100° incomincia ad arrossare, e si fonde con svolgimento gassoso a $116-118^\circ$.

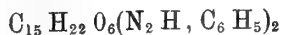
Questo prodotto è di difficile combustione e richiede di essere mescolato intimamente con una grande quantità di ossido di rame polveroso.

- I. Grammi 0,1708 di sostanza diedero gr. 0,3988 di CO^2 e gr. 0,1110 di H_2O .
 II. " 0,1555 " " " 0,3632 di CO^2 " 0,1008 di H_2O .
 III. " 0,1782 " " " cc. 17,8 di azoto misurati a 14° e 749 mm. di pressione.

In cento parti:

| | Trovato | | |
|-----|---------|-------|--------|
| | I | II | III |
| C = | 63,68 | 63,70 | — |
| H = | 7,27 | 7,25 | — |
| N = | — | — | 11,52. |

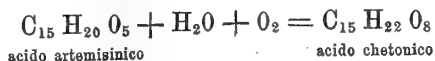
Queste analisi conducono ad un biidrazone della formola



per la quale si calcolano le seguenti percentuali:

$$C = 63,47 \quad H = 6,71 \quad N = 11,02$$

e che corrisponde ad un acido chetonico $C_{15} H_{22} O_8$, la formazione del quale si potrà esprimere per mezzo dell'eguaglianza:



Ciò dimostra che, rispetto al permanganato, santonina ed artemisina si comportano in modo alquanto diverso: infatti la prima, a parità di trattamento, assume nettamente 3 atomi di ossigeno.

Mediante un'ossidazione più profonda si riesce invece ad ottenere da una molecola di artemisina, una molecola di acido ossalico, in modo perfettamente identico a quanto si verifica per la santonina. All'uopo, gr. 1,9956 di artemisina, sciolti in 8 cc. di soda al 15 % e mescolati con 200 gr. di ghiaccio, vengono trattati nel modo già descritto, con gr. 9,6 di permanganato sciolti in 180 cc. di acqua.

Allorchè si è aggiunto tutto il permanganato, il liquido presenta ancora colorazione violetta; ma lasciato a sè una notte, si scolora. Allora, dopo aver filtrato e lavato accuratamente con acqua calda il biossido di manganese, si concentra a b. m. sino a 100 cc. circa, si filtra di nuovo, si acidifica con acido acetico e si precipita con acetato di calcio.

Il precipitato, raccolto su filtro, tarato e disseccato a costanza di peso, diede i seguenti numeri:

| | Trovato | Calcolato |
|--|---------|-----------|
| $\begin{array}{c} \text{COO} \\ \\ \text{COO} \end{array} \text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} =$ | 1,1960 | 1,2213 |

Grammi 2,0088 di artemisina, sottoposti ad identico trattamento, diedero:

| | Trovato | Calcolato |
|--|---------|-----------|
| $\begin{array}{c} \text{COO} \\ \\ \text{COO} \end{array} \text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} =$ | 1,2668 | 1,2580 |
| $\text{CaO} =$ | 0,4317 | 0,4302 |

Mi riservo di continuare lo studio dei prodotti che si ottengono per ossidazione dell'artemisina.

In una comunicazione preliminare alla Società chimica di Roma (1), esposi di aver ottenuto, fra i prodotti di ossidazione dell'artemisina, un composto capace di dare un idrazone, i cui caratteri e la percentuale di azoto facevano supporre con tutta *probabilità* identico a quello ottenuto da Angeli e Marino per ossidazione della santonina.

Ammessa tale identità, che io non asserii in modo assoluto non avendone sufficienti prove, era logico supporre che nell'artemisina l'ossigeno in più si trovasse sotto forma ossidrilica nella posizione da me indicata.

Tale conclusione che, come risulta dai rendiconti della Società chimica, io pubblicai *con tutta riserva*, ha determinato il Bertolo ad esporre nella sua

(1) Rend. Soc. chim. di Roma, 1908, pag. 32.

Nota ⁽¹⁾: « *Sopra nuovi prodotti di riduzione dell'artemisina* » alcune considerazioni alle quali credo opportuno contrapporre quanto segue:

I. Egli asserisce che sin dal principio delle sue ricerche si era proposto di studiare l'azione degli ossidanti sull'artemisina. Ora, ciò non risulta da nessuno dei suoi lavori, l'indirizzo dei quali è anzi del tutto diverso. È poi strano che egli non abbia fatto tale dichiarazione nel 1902, quando comparve la pubblicazione di Horst, a meno che questa non gli sia sfuggita come, a suo tempo, gli sfuggì quella di Freund e Mai.

II. L'ottenere acido propionico e *p*-dimetilnaftolo per fusione con potassa del prodotto di riduzione dell'artemisina con cloruro stannoso, se vale a dimostrare l'analogia di comportamento di detto prodotto colle desmotroposantonine, non serve a dimostrare in modo sufficiente ed inconfutabile che nell'artemisina sia contenuto lo stesso nucleo fondamentale della santonina. Il nucleo naftalinico cui si perviene per lo stesso trattamento dei due diversi prodotti, potrebbe spiegarsi ammettendo che esso rappresenti l'assetto più stabile al quale si perviene dalla demolizione della molecola in quelle condizioni, e non l'analogia delle sostanze di partenza, senza però escluderla.

Infatti, mentre ad esempio la canfora ed il fencone, i cui nuclei sono senza dubbio diversi, per azione dello stesso disidratante danno rispettivamente para- e metacimene, i loro pernitrosoderivati, trattati con acido solforico a freddo, cioè in modo ben più blando che non sia la fusione con potassa a 380°, perdono protossido di azoto, per dare entrambi una *identica* sostanza, l'isocanfora, che deve considerarsi come un derivato del metacimene.

A ciò si aggiunga che mal si concilia l'identità dei due nuclei della santonina e dell'artemisina col fatto che per distillazione con polvere di zinco la prima dà *p*-dimetilnaftalina, mentre la seconda, come Freund e Mai hanno dimostrato ed io stesso ho potuto controllare, una dimetilnaftalina, che al punto di ebollizione ed a quello di fusione del suo picrato sembrerebbe identica alla β -dimetilnaftalina di Emmerst e Reingrüber.

III. Perché escludere l'esistenza dell'ossidrile nell'artemisina pel solo fatto ch'egli non è riuscito ad avere un derivato acetilico o benzoilico, mentre è noto che numerose sostanze, pur contenendo senz'alcun dubbio ossidrili, non reagiscono con cloruro di acetile o di benzoile nè con isocianato di fenile, ecc.?

Se la formazione di un acetilderivato è indizio della presenza dell'ossidrile, non per questo il risultato negativo della reazione autorizza ad escluderlo.

IV. Per ciò che concerne l'artemisione, per la quale egli ammette una formula di costituzione simile a quella data da Grassi-Cristaldi pel santonone, mi limiterò a far rilevare come per quest'ultima sostanza la struttura sia

⁽¹⁾ Rend. Soc. chim. di Roma, 1908, pag. 59.

stata fissata in via ipotetica e non in seguito ad una dimostrazione rigorosa, e sia poco accettabile, in ispecie dopo le ricerche di Angeli e Marino, per le quali non si può ammettere nella santonina l'esistenza dell'aggruppamento $\text{CO}-\text{CH}_2$.

Ad escludere questo aggruppamento, è arrivato anche recentemente il Francesconi, basandosi sul fatto che non gli è stato in nessun modo possibile ottenere prodotti di condensazione delle aldeidi colla santonina, conformemente a quanto fanno le sostanze che nella loro molecola contengono realmente il gruppo $\text{CO}-\text{CH}_2$.

La formazione di questi polimeri della santonina e dell'artemisina si potrebbe invece spiegare ammettendo che segua un processo analogo a quelli studiati da Harries, sottoponendo all'azione degli agenti riduttori composti chetonici, che nella loro molecola contengono doppi legami.

Petrografia. — *Ricerche su rocce eruttive basiche della Sardegna settentrionale* ⁽¹⁾. Nota del dott. AURELIO SERRA, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Distinguo questo studio in tre capitoli, ciascuno rispondente, come vedremo, ad un determinato tipo di roccia.

I.

I monti di San Matteo e di Massa, da me ultimamente studiati ⁽²⁾, sono i focolai vulcanici recenti più estremi della Sardegna settentrionale. Al nord ed al nord-est di essi riscontrasi una serie molto vasta di rocce, per le quali ho creduto opportuno formarmi un concetto dei rapporti che le intercedono, e delle cause complesse alle quali possono attribuirsi. I campioni da me raccolti provengono dalle contrade Fenosu e S' Adde de S' Ulmu; la prima a 7 Km. circa al nord di Ploaghe, la seconda a 5 Km. al nord-est dello stesso villaggio.

Contrada Fenosu. Roccia di colore grigio scuro, dura, tenace, per alterazione di minerali feriferi talora è colorata in rossastro. La massa fondamentale risulta quasi esclusivamente di listarelle *feldspatiche*: in essa si osservano molti interclusi di *felspato*, inoltre *augite* ed *iperstene*; accessoriamente *magnetite*, *biotite* ed *apatite*. Gli interclusi *felspatici* sono idiomorfi; mostrano geminazione polisintetica; si estinguono attorno a 37° . L'*augite* è in cristalli tozzi, spesso rotti e corrosi: l'angolo d'estinzione $c = 38^\circ$: sol-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

⁽²⁾ Serra, *Ricerche su rocce eruttive della Sardegna settentrionale*. R. Accademia dei Lincei, 1° sem. 1908, pag. 129.

cata spesso da due sistemi di linee di sfaldatura (110) quasi rettangolari; le sezioni normali a c sono ottagonali. L'*iperstene* ha colore bruno di vario tono con notevole pleocroismo; si ha in cristalli prismatici di medie dimensioni che talora si mostrano decomposti in un aggregato fibroso seguendo le fenditure ed in particolar modo le normali a c. La *magnetite* è scarsa come intercluso. L'*ilmenite* si presenta in tavolette esagonali. L'analisi chimica fornirà un criterio esatto per la sua classificazione:

| | |
|--|-------|
| SiO ₂ | 48,72 |
| Al ₂ O ₃ | 22,56 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,08 |
| FeO | 3,74 |
| MnO | 0,77 |
| TiO ₂ | 0,50 |
| P ₂ O ₅ | 0,50 |
| CaO | 10,00 |
| MgO | 2,68 |
| K ₂ O | 2,05 |
| Na ₂ O | 4,65 |
| H ₂ O a 110° | 0,84 |
| H ₂ O perd. per arrovv. | 1,88 |

99,87

Riporto nella colonna I la composizione della roccia, tenendo conto della quantità di SiO₂ corrispondente a TiO₂ e deducendo P₂O₅ ed H₂O. Nella II gli stessi risultati sono riferiti a 100:

| | I | II |
|--|-------|--------|
| SiO ₂ | 49,09 | 50,81 |
| Al ₂ O ₃ | 22,56 | 23,15 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,08 | 1,12 |
| FeO | 3,74 | 3,87 |
| MnO | 0,77 | 0,80 |
| CaO | 10,00 | 10,35 |
| MgO | 2,68 | 2,77 |
| K ₂ O | 2,05 | 2,12 |
| Na ₂ O | 4,65 | 4,81 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 96,62 | 100,00 |

Nella III colonna risultano i rapporti molecolari; nella IV i valori percentuali:

| | III | IV |
|--|-------------|--------|
| Si O ₂ | 84,68 | 56,42 |
| Al ₂ O ₃ | 22,89 | 15,25 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,70 | — |
| Fe O | 5,37 | 3,98 |
| Mn O | 1,13 | 0,75 |
| Ca O | 18,48 | 12,31 |
| Mg O | 6,92 | 4,61 |
| K ₂ O | 2,26 | 1,51 |
| Na ₂ O | 7,76 | 5,17 |
| | (1) Z = 150 | 100,00 |

Nella V colonna risultano gli atomi metallici; nella VI gli stessi valori ridotti a 100:

| | V | VI |
|--------------|--------------|--------|
| Si | 84,68 | 46,07 |
| Al | 45,78 | 24,91 |
| Fe | 6,77 | 3,68 |
| Mn | 1,13 | 0,61 |
| Ca | 18,48 | 10,06 |
| Mg | 6,92 | 3,77 |
| K | 4,52 | 2,46 |
| Na | 15,52 | 8,44 |
| | M.A.Z. = 184 | 100,00 |
| | A.Z. = 466 | |

Calcolo, seguendo il metodo di Loewinson Lessing ⁽²⁾, il rapporto fra il numero degli atomi di ossigeno contenuti nella silice e quello contenuto negli altri ossidi, il numero delle molecole basiche che si hanno per 100 molecole di silice e la formola magmatica:

$$\alpha = 152 ; \beta = 77$$

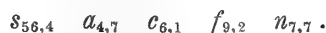
$$1,8 \text{ RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 3,7 \text{ SiO}_2$$

$$\text{R}_2\text{O} : \text{RO} = 1 : 3,2$$

(1) Le notazioni Z, M.A.Z., A.Z. sono secondo la classificazione di Rosenbusch. Vedi A. Rosenbusch, *Ueber die chemischen Beziehungen der Eruptivgesteine*. Tschernak's Min. und Petr. Mittheil., 1890, XI, 171.

(2) Loewinson-Lessing F., *Studien über die Eruptivgesteine*. Congrès géologique international, VII sessione, S. Petersbourg, 1899 (193-464).

Col metodo dell' Osann ⁽¹⁾ si ottiene la seguente formola:



Contrada s'Adde de s'Ulmu. Roccia di colore grigio scuro, dura, tenace. Nella pasta omogenea presenta grandi cristalli porfirici di *felspato*, cristalli più piccoli di *augite*, accessoriamente *magnetite*, *biotite* ed *apatite*.

La massa fondamentale è costituita da esili liste *felspatiche* con evidente disposizione fluidale: sono di colore bruno e mostrano una distinta struttura feltrata. Il *felspato* degli interclusi estingue attorno a 38°; è da riferirsi quindi a *labradorite* (Ab₃An₁). I cristalli porfirici degli elementi colorati sono pochi e solo di *augite* e di *iperstene*. L'*augite* in cristalli di media grandezza, di colore verde chiaro, con angolo d'estinzione c = 38°; spesso si distinguono dei geminati polisintetici secondo (100). L'*iperstene* in cristalli prismatici spesso alterato in un aggregato fibroso. Riporto i risultati dell'analisi chimica:

| | |
|--|--------|
| Si O ₂ | 52,13 |
| Al ₂ O ₃ | 20,55 |
| Fe ₂ O ₃ | 5,13 |
| Fe O | 1,86 |
| Mn O | 0,71 |
| Ti O ₂ | 0,40 |
| P ₂ O ₅ | 0,27 |
| Ca O | 9,22 |
| Mg O | 2,07 |
| K ₂ O | 2,90 |
| Na ₂ O | 3,35 |
| H ₂ O a 100° | 0,40 |
| H ₂ O perd. per arrovv. | 1,22 |
| | 100,21 |

Trascurando l' H₂O e calcolando TiO₂ come SiO₂ si ha:

| | I | II |
|--|-------|--------|
| Si O ₂ | 52,43 | 53,38 |
| Al ₂ O ₃ | 20,55 | 20,92 |
| Fe ₂ O ₃ | 5,13 | 5,22 |
| Fe O | 1,86 | 1,89 |
| Mn O | 0,71 | 0,72 |
| Ca O | 9,22 | 9,39 |
| Mg O | 2,07 | 2,11 |
| K ₂ O | 2,90 | 2,95 |
| Na ₂ O | 3,35 | 3,42 |
| | 98,22 | 100,00 |

⁽¹⁾ Osann A., *Versuch chemischen Classification der Eruptivgesteine*. Tschermk's Miner. und Petr. Mittheil., XIX, XX, 1900-901.

Deducendone le quantità molecolari dei componenti si ottiene:

| | III | IV |
|--|---------|--------|
| Si O ₂ | 88,97 | 60,63 |
| Al ₂ O ₃ | 20,51 | 13,98 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,26 | — |
| Fe O | 2,62 | 3,79 |
| Mn O | 1,01 | 0,69 |
| Ca O | 16,77 | 11,43 |
| Mg O | 5,27 | 3,59 |
| K ₂ O | 3,14 | 2,14 |
| Na ₂ O | 5,52 | 3,75 |
| | Z = 147 | 100,00 |

Infine per le quantità degli atomi metallici:

| | V | VI |
|--------------|--------------|--------|
| Si | 88,97 | 49,57 |
| Al | 41,02 | 22,85 |
| Fe | 9,14 | 5,09 |
| Mn | 1,01 | 0,56 |
| Ca | 16,77 | 9,34 |
| Mg | 5,27 | 2,94 |
| K | 6,28 | 3,50 |
| Na | 11,04 | 6,15 |
| | M.A.Z. = 180 | 100,00 |
| | A.Z. = 464 | |

Seguendo Loewinson-Lessing si deduce la seguente notazione:

$$\alpha = 1,68 ; \beta = 65$$

$$1,82 \text{ RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 4,84 \text{ SiO}_2$$

$$\text{R}_2\text{O} : \text{RO} = 1 : 3,3$$

Seguendo Osann, la seguente formola:

$$s_{60,6} a_{4,6} c_{6,4} f_{8,9} n_6.$$

Entrambe queste rocce per i caratteri osservati sono da ritenersi come appartenenti allo stesso magma eruttivo. È grande l'analogia con quelle di Val Barca ⁽¹⁾ studiate dal prof. Millosevich e classificate come *andesite*

⁽¹⁾ F. Millosevich, *Studi sulle rocce vulcaniche di Sardegna. I. Le rocce di Sassari e di Porto Torres*. Memorie della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali, R. Accademia dei Lincei, 1908.

iperstenico-augitica piuttosto basica, volgente al *basalto*. Ciò si rileva benissimo dai seguenti specchietti:

| | Formola magmatica | α | β | R ₂ O:RO |
|----------------------|--|----------|---------|---------------------|
| Val Barca | RO:R ₂ O ₃ :SiO ₂ = 1,7:1:4,1 | 1,72 | 67 | 1:4,5 |
| Fenosu | 1,8 RO.R ₂ O ₃ .3,7 SiO ₂ | 1,52 | 77 | 1:3,2 |
| S'Adde de s'Ulmu . . | 1,8 RO.R ₂ O ₃ .4,3 SiO ₂ | 1,68 | 65 | 1:3,3 |

| | <i>s</i> | <i>a</i> | <i>c</i> | <i>f</i> | <i>n</i> |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Val Barca | 59,8 | 5,9 | 6,7 | 9,4 | 6,8 |
| Fenosu | 56,4 | 4,7 | 6,1 | 9,2 | 7,7 |
| S'Adde de s'Ulmu . . | 60,3 | 4,7 | 5,5 | 9,8 | 7,5 |

La roccia Fenosu si scosta alquanto nel rapporto K₂O:Na₂O; si ha infatti per

| | |
|----------------------|---|
| Val Barca | K ₂ O:Na ₂ O = 0,46:1 |
| Fenosu | K ₂ O:Na ₂ O = 0,29:1 |
| S'Adde de s'Ulmu . . | K ₂ O:Na ₂ O = 0,57:1 |

La loro composizione dimostra chiaramente non potersi stabilire alcuna relazione con i vulcani dei dintorni; conviene quindi ammettere che esse sieno state emesse lungo grandi linee di frattura. Come quella di Val Barca l'età di queste rocce è da ritenersi, per le osservazioni da me compiute, *preelveziana*. Trovo opportuno ricordare che nel Sassarese il prof. Millosevich ha potuto dimostrare che rocce a queste simili non solo sono *preelveziane*, ma anche sono da considerarsi fra i più antichi prodotti di eruzione.

Geologia — *Nuove ricerche geologiche sul nucleo centrale delle Alpi Carniche*. Nota di P. VINASSA DE REGNY e M. GORTANI, presentata dal Socio T. TARAMELLI.

La campagna geologica di quest'anno ⁽¹⁾ è stata ostacolata dal continuo maltempo. Avemmo quindi per forza ridotto il campo delle ricerche, diminuita la possibilità di lavoro, reso lo studio più lungo e difficile. Dovemmo limitarci alla revisione dei gruppi dei monti Pizzùl e Germùla, Lodìn e Costa alta, e ad uno studio più esteso della regione costituente l'alto bacino della Bût.

Le condizioni geologiche di questa regione, dopo le nostre ultime ricerche, erano abbastanza note per i primi due gruppi, e la revisione ci confermò nelle idee che ci eravamo formati sulla natura e struttura di essi. Vennero bensì in luce nuovi fatti, che ci sembrano importanti anche per la geologia italiana in generale: ma essi appoggiano e documentano i nostri precedenti rilievi, le cui linee generali permangono intatte. Ottimi risultati ci diede lo studio più esteso dei monti di Timàu e della porzione più orientale della giogaia del Cogliàns. Tali risultati ci sembrano tanto più notevoli, in quanto non solo modificano profondamente la conoscenza stratigrafica e tettonica della regione, come erano intese sino ad oggi, ma completano altresì la serie dei terreni paleozoici delle Alpi.

Terreni siluriani.

La revisione del gruppo del Germùla ci condusse ad una importante scoperta, che completa quella già da uno di noi accennata ⁽²⁾ relativamente alla presenza del Siluriano medio nelle nostre Alpi carniche.

Sul fianco orientale del Palon di Pizzùl, fra i grossi banchi di calcari mandorlati rossi, giallastri, nerastri e grigi con coralli ed *Orthoceras*, che dalla parte più alta del Palon di Pizzùl (monte Pizzùl delle carte) scendono ad immergersi sotto le masse devoniche del Zuc della Guardia e dello Zuc di Malesèit (cima 1822 della tavoletta italiana), è intercalata una lente scistosa di scarsa potenza. I fossili sono limitati ad un piccolo tratto, ed è

⁽¹⁾ Le nostre ricerche poterono però quest'anno svolgersi con molto maggiore ampiezza, grazie al sussidio della Fondazione Santoro, accordatoci dalla Presidenza della R. Accademia dei Lincei, alla quale teniamo a rinnovare pubblicamente l'espressione della nostra gratitudine.

⁽²⁾ P. Vinassa de Regny, *Nuove osservazioni geologiche sul nucleo centrale delle Alpi carniche*. Proc. verb. Soc. tosc. Sc. Nat., Ad. 3 maggio 1908, pag. 4.

perciò forse che essi sfuggirono sino ad ora alle ricerche altrui e nostre. Gli scisti inferiori sono grafitici, e contengono tracce di graptoliti; superiormente seguono, separati da uno strato di calcare scuro ad *Orthoceras*, scisti bruni, verdastri e giallastri argillosi ed ocracei per lo più, ma anche talvolta calcarei, zeppi, specialmente dove sono più calcarei, di Monticuliporidi e Favositidi dendroidi, e ricchi anche di brachiopodi (*Orthis Actoniae*, *O. calligramma*, *O. patera*, *O. vespertilio* ecc.), i quali dimostrano la pertinenza di tali scisti al Mesosilurico (Caradoc). In tal maniera questo orizzonte, sino ad ora noto delle Alpi solo nell'Uggwatal ed a Meledis, si estende abbastanza e con fauna assai ricca ed interessante. Difatti, alle raccolte eseguite al Palon, si sono aggiunte anche quelle ripetute sopra alla casera Meledis bassa. Abbiamo già iniziato e condotto a buon punto lo studio dei fossili di entrambe le località, e specialmente di quella di cas. Meledis, le cui prime raccolte risalgono all'anno decorso, e i risultati di esso saranno resi pubblici al più presto.

La serie che si ha a Meledis è identica a quella del Gočman, descritta dal Frech (*Die Karnischen Alpen*, pag. 19). I calcoscisti bruni, nerastri o verdognoli, limonitici, con Monticulipore dendroidi, *Orthis Actoniae* ecc., sono compresi tra calcari grigi con *Orthoceras* inferiormente e scisti neri grafitici con *Rastrites* del Gotlandiano inferiore. La serie del Palon è più complessa, e si estende molto più inferiormente, di modo che per adesso, basandoci solo su criterî tettonici, si può asserire che la grande massa di scisti inferiori al Mesosilurico fossilifero appartenga per lo meno al Mesosilurico inferiore, e forse abbia a riportarsi anche più al basso. Avremmo così anche sul versante italiano terreni assai più antichi di quanto non si credesse, e ciò potrebbe esser di non piccolo interesse per taluni problemi, ancora insoluti, rispetto alla tettonica delle Alpi Carniche.

Accurate ricerche nel Gotlandiano graptolitifero di cas. Meledis hanno aumentato sensibilmente il numero degli esemplari, ma non quello delle forme: di modo che la fauna si può quindi ormai ritenere come compiutamente studiata (¹).

La *facies* scistosa del Siluriano si presenta quasi dovunque profondamente curvata e contorta; e questo carattere, in mancanza di meglio, può non di rado servire per distinguerla dagli scisti più recenti, come già avemmo occasione di dire ripetutamente.

Molto varie di aspetto e di estensione sono le *facies* calcaree del Neosilurico, la cui distribuzione in lenti, spesso sviluppatissime, si manifesta senza eccezione. In pochi punti la serie che si può rilevare è identica a serie rilevate in punti anche vicini, e le differenze si estendono non soltanto al numero di membri ed alla loro potenza, ma anche alla loro posizione reciproca.

(¹) P. Vinassa, *Graptoliti Carniche*. Atti Congr. naturalisti, Milano, 1906.

I caratteri litologici dei singoli tipi di calcare ad *Orthoceras* non hanno quindi alcun valore cronologico nelle eventuali suddivisioni del Neosilurico; talvolta, per esempio, ai calcari neri inferiori seguono i grigi venati di giallo, e da ultimo i rossi mandorlati; talaltra l'ordine è inverso, e spesso i varî tipi si alternano ripetutamente. In linea molto generale si può dire, tutt'al più, che i calcari rossi, quando esistono, predominano nella porzione terminale della serie.

Tra le serie neosiluriche interessanti citiamo quella fra il Palon di Pizzul e lo Zuc di Malessit, e quella sopra la cas. Germula, che si collega all'altra già da noi accennata al Clap di Milie, sul versante meridionale della stessa montagna.

Il Neosilurico compare anche, riccamente fossilifero, nel gruppo del Pal e del Pizzo Timàu. Sulla presenza di esso nell'interno dell'ellissoide devoniana insistemmo, basandoci su caratteri litologici, fino dal 1905 ⁽¹⁾ ed anche recentemente ⁽²⁾, in quanto che si rendeva in tal modo logica la nostra interpretazione tettonica del gruppo, con riduzione notevolissima del Devoniano inferiore e medio. Alla base meridionale del Freikofel, presso la cas. Pal piccolo di sotto, abbiamo potuto scoprire numerosi fossili e rilevare tutta una serie silurico-devonica, la cui base è formata da calcari bruni, zeppi di *Orthoceras*, intercalati superiormente ai calcari grigi con coralli e stromatoporidi silicizzati. Di qui il nucleo siluriano si continua poi in direzione W-E nell'alta valle del Rio Gaier, corrispondente al nucleo spezzato della piega. Tanto di fronte alla Cas. Pal grande di sotto, quanto di fronte a quella di sopra, ritrovammo, alla base della Pradersachia e sulla costa di Pront, tutti i tipi litologici del Neosilurico a *facies* calcarea, e qui, per la prima volta nel versante italiano, con fossili abbastanza ben conservati.

Ancora più ad oriente, dall'altro lato della montagna di Timau, nei calcari della Raiber Stel, strapiombanti sulla destra del rio Selleit di fronte a Cas. Primosio, raccogliemmo in posto stromatoporidi siluriane, fra cui *Actinostroma intertextum* Nich. Questa forma, che è prevalente nel Neosilurico, potrebbe tutt'al più appartenere agli strati più antichi dell'Eodevónico, come risulta del resto dall'analisi della fauna recentemente illustrata dei dintorni di Lodin ⁽³⁾. Crediamo inutile di riportare quanto sui coralli e stromatoporidi silicizzati è stato detto in quella Memoria, e ci limitiamo ad insistere sul fatto che esistono almeno due livelli fossiliferi con tipi simili di fossili, di cui l'inferiore è presso la base, il superiore alla sommità dei calcari neosilurici reticolati. Il superiore può quindi considerarsi come un passaggio agli strati più antichi dell'Eodevónico.

⁽¹⁾ P. Vinassa e M. Gortani, *Nuove ricerche geologiche sui terreni compresi nella Tavoletta Paluzaa*. Boll. Soc. geol. it., XXXIV, 2. pag. 720.

⁽²⁾ P. Vinassa, *Nuove osservazioni ecc. loc. cit.*, pag. 4.

⁽³⁾ P. Vinassa, *Fossili dei Monti di Lodin*. Paleont. italiana, 1908,

Terreni devoniani.

Ripetute ricerche nella pila degli strati compresi fra i calcari neosilurici e quelli mesodevonici da noi scoperti nell'aspra parete meridionale del Germula, non ci hanno dato fossili del Devoniano inferiore; e nemmeno nel Pizzo di Timau e nel Freikofel, ove il Devoniano inferiore è ridottissimo, potemmo rinvenire (all'infuori della solita *facies* a coralli silicizzati inferiorissima) fossili sicuramente riferibili a questo orizzonte, che resta così, per ora, tipicamente rappresentato solo nella giogaia del Coglians.

Il Mesodevónico è invece fossilifero in molti punti. Gli strati con *Stringocephalus* del Germula si continuano nel versante settentrionale della montagna, e coralli e brachiopodi mal conservati, appartenenti a questo orizzonte, si possono raccogliere presso alla cas. Val Bertât. Nella Creta di Timau rinvenimmo coralli di questo periodo, tanto nei calcari a W del Fontanone, quanto in quelli di Pront e della Pradersachia, a SW della cima più alta, e nelle pareti della Raiber Stel, sulla destra del Rio Selleit. Gli stessi coralli abbiamo pure trovato attorno e di fronte alle casere Pal grande, nel versante italiano del Freikofel e sopra la cas. Pal piccolo di sotto: tutte località in cui il Mesodevónico era ignoto. La *facies* corallina, identica sempre a quella che si ha tra le cas. Monumenz e Val di Collina, è sviluppata anche nelle masse calcaree a Sud della cas. Collinetta di sotto, in cui sino ad ora non si erano rinvenuti fossili; insieme coi coralli rinvenimmo pure esemplari di *Stringocephalus Burtini* fra le cas. Collinetta di sotto e Val di Collina.

Raccolte espressamente istituite fra le casere Val di Collina e Monumenz, ci diedero modo di portare ai nostri laboratori parecchi quintali di calcari fossiliferi mesodevonici, sia della *facies* corallina sia di quella a brachiopodi, destinati ad un particolareggiato studio paleontologico.

Se i risultati fin qui esposti ci sembrano di qualche interesse, maggior valore attribuiamo alla scoperta in posto del Neodevónico inferiore ed alla riconosciuta estensione, relativamente grande, del calcare con Climenie del Neodevónico superiore.

È noto che sin dal 1887 il Frech ⁽¹⁾ citava la presenza dell' « Iberger Kalk » nell' « Ostabhang des Kollinkofels » in base a blocchi isolati di provenienza ignota. Blocchi dello stesso tipo ha certo trovato il Geyer, dacchè dalla sua Nota ⁽²⁾ non risulta che egli abbia raccolto in posto il calcare con *Rh. pugnus*.

⁽¹⁾ F. Frech, *Ueber das Devon der Ostalpen*, I, Zeits. d. deut. geol. Gesell., XXXIX, pag. 699.

⁽²⁾ G. Geyer, *Zur Stratigraphie der paläozoischen Schichtserie in den Karnischen Alpen*. Verh. d. k. k. geol. R.-Anst., 1894, pag. 118.

A questa scoperta, interessante per la geologia delle nostre Alpi, siamo giunti con un lavoro di induzione e di metodica ricerca. Dopo aver difatti delimitato con cura la estensione del calcare a Climenie, di cui parleremo subito, resi certi che tale estensione modificava essenzialmente la tettonica dei Pizzi di Collina e di Collinetta, arguimmo la inevitabile presenza dell'orizzonte immediatamente inferiore, e cercammo di determinarne la probabile posizione. E poichè il calcare con Climenie era di notevole ricchezza fossilifera, credemmo di poter sperare in eguale ricchezza nell'orizzonte sottostante. Iniziammo così una serie di ricerche metodiche, pazienti e minute, le quali ebbero, con nostra grande soddisfazione, pieno successo.

Una prima località fossilifera in posto si trova alla base del Pizzo Collinetta (Zellonkofel della carta), lungo la mulattiera che conduce dal passo di monte Croce alla cas. Collinetta di sotto, a pochi metri di distanza dal paleo indicatore della Società alpina friulana ed un centinaio di metri prima di giungere alla casera. Il Neodevónico inferiore si presenta qui sotto forma di calcari grigi venati di bianco e di roseo, bruni o grigi, con macchie e reticolature paonazze. I fossili, abbondantissimi, sono riuniti a nidi, specialmente negli straterelli sottili interstratificati alla massa maggiore del calcare. In tali nidi predomina quella forma che il Frech dapprima credè poter riferire alla *Rh.* (?) *contraria* nel Roemer, e che molto probabilmente è nuova. Questi strati sono ricoperti regolarmente dai calcari a Climenie, che lasciano solo apparire una minima parte della località fossilifera. Per questa regione forse l'orizzonte non venne finora scoperto, non ostante si tratti di località centralissima e di continuo passaggio per geologi ed alpinisti.

L'estensione maggiore del Neodevónico inferiore si ha però attorno alla cas. Collinetta di sopra. Tanto il dossone a sud della casera, quanto le falde, ad essa immediatamente sovrastanti, dei Pizzi di Collina e di Collinetta, hanno dato fossili di questo orizzonte, da noi raccolti in posto. E precisamente nella massa di calcare grigio reticolato di bianco e di bruno di fronte alla casera, poi in un calcare nerastro ed in un calcare rosato a venuzze oscure, affioranti nei due piccoli rivi che, riuniti, scendono alla casera ad occidente di essa e precisamente verso la quota di circa 1650. Il medesimo orizzonte si trova anche nella pendice meridionale del Pizzo di Collinetta in un calcare grigio più chiaro. Resta così assodata la presenza non solo, ma anche la relativa estensione di questo piano, che non è noto di alcun altro punto delle Alpi.

La scoperta di questa fauna ci diede inoltre modo di riconoscere i tipi litologici che principalmente costituiscono l'orizzonte inferiore del Neodevónico carnico, tanto che in parecchie località, come per esempio nel versante meridionale della Creta di Timau, al Freikofel e nell'altipiano tipicamente carsico del Pal piccolo, potemmo delimitare, al di sotto del calcare a Cli-

menie, strati riferibili a questa età, e nei quali, massime al Pal piccolo, abbiamo in animo di continuare per l'avvenire ricerche metodiche, persuasi che anche qui si dovranno trovare località fossilifere.

Il Neodevónico superiore si presenta sempre colla *facies* di calcare a Climenie, alla quale se ne associano quasi ovunque altre, ora per la prima volta da noi riconosciute. Il Frech, che fu il primo a scoprire quest'orizzonte nelle nostre Alpi, gli diede nella sua carta un'estensione notevole, che il Geyer però ridusse grandemente nella sua revisione (1). Ma il Geyer qui ha errato; anzi, secondo le nostre ricerche, il Neodevónico superiore occupa un'area molto maggiore di quella segnata dallo stesso Frech. Esso infatti non costituisce soltanto la cintura settentrionale ed orientale dell'ellissoide dei Pal e di Timau e la cresta del Pizzo medesimo (ove le Climenie abbondano), ma altresì le cime ed il versante meridionale della Pradersachia e della Gampitze, e tutto l'orlo meridionale ed occidentale del Pal piccolo, sino al passo di M. Croce. Più ad occidente i calcari con Climenie entrano anche nella costituzione del gruppo del Coglians, formando enormi lastroni, quasi rad-drizzati, che dalla sommità della cresta del Pizzo Collinetta strapiombano, malagevole arrampicata, a sud, e che il Frech aveva riportato senza ragione al Devoniano inferiore ed il Geyer al Neosilurico, forse tratto in inganno dal colore rosso di essi. La correzione in questo punto ha particolare interesse per l'interpretazione tettonica della montagna, che dai rilievi precedenti sembrava molto complicata da pieghe e da faglie, le quali non hanno invece alcuna ragione di esistere.

Con la scoperta di questi nuovi orizzonti e località fossilifere, e con la estensione di quelli già noti, l'intera serie neosilurico-devoniana è completa in taluni punti delle ellissoidi di Timau, dei Pal e del Pizzo Collinetta. Citiamo ad esempio la serie che si può rilevare da cas. Pal piccolo di sotto al Freikofel, dove ai calcari scuri con *Orthoceras* ed ai calcari a coralli e stromatoporidi silicizzati del Neosilurico superiore, fanno seguito calcari neri a vene gialle e calcari grigi a fossili silicizzati dell'Eodevónico inferiore, poi calcari dolomitici dell'Eodevónico superiore, calcari a coralli mesodevónicos ed infine calcari del Devoniano superiore.

È da notare il fatto che le *facies* litologiche del Neodevónico riproducono quasi esattamente le *facies* del Neosilurico. Sono calcari neri a vene bianche; calcari grigi e grigio-scuro con venature avana; calcari rosati simili al persichino e con vene scure e caffè-latte, solo un poco più pallidi dei siluriani; calcari grigi compatti con vene e fossili silicizzati sporgenti, molto mal conservati, ma arieggianti a quelli con Stromatoporidi siluriche, ecc. A questa somiglianza, come già abbiamo accennato, è forse da attribuire la confusione avvenuta da parte dei nostri predecessori fra i terreni neosilurici e

(1) G. Geyer, *Geologische Spezialkarte « Oberdrauburg und Mauthen »*. Wien, 1901.

neodevonici, ed essa consiglia di andare guardinghi nell'ascrivere piuttosto all'uno che all'altro periodo certi tipi di calcari (massime se rosati), dove manchino fossili, o le condizioni tettoniche non siano chiarissime.

Intercalati tra i calcari a Climenie si hanno scisti di tipo identico, anche essi, a quelli siluriani, concordanti coi calcari, e che evidentemente non possono essere che neodevonici. È questa la prima volta che si può dimostrare, con sicurezza, la presenza della *facies* scistosa nel Devoniano carnico. Una delle località più caratteristiche per constatare questa intercalazione, è la costa fra la forcella Avostana (m. 2059) e la vetta della Creta di Timau (m. 2221). La intercalazione è pure evidente lungo il Rio Selleit ed anche, benchè meno chiara, salendo da Timau al passo di monte Croce.

Terreni carboniferi.

Sono limitati ai terreni trasgressivi del Neocarbonifero. La loro posizione trasgressiva è in molti punti chiarissima, come alla cima di Radis, sul passo Pecòl di Chiàula ed al Rio Tamai, dove si ripete il motivo del Rio Malinfèr.

Possiamo accennare la presenza di una nuova località fillitifera con *Pecopteris arborescens* v. Sohlth., *Linopteris Brongniarti* v. Gutb., *Lepidophyllum caricinum* Heer ecc., presso le sorgenti del Rio Lanza, donde finora eran noti soltanto fossili animali (¹).

È interessante il fatto che presso la casera Pizzul bassa si hanno, al termine della serie carbonifera, sottili lenti di un calcare rosato con Fusuline e di una tipica breccia di Ugowitz, che rappresentano anche qui il Permocarbonifero.

Terreni permiani.

L'opinione già da noi ripetutamente espressa, che nella Carnia le arenarie di Val Gardena si appoggino regolarmente concordanti sugli strati carboniferi e non si abbia perciò la trasgressione e la discordanza fra Carbonifero e Permiano che gli autori tedeschi sostengono, ha trovato una nuova conferma nelle escursioni di quest'anno. Infatti, sotto alla cas. Pizzul bassa si ha dall'uno all'altro terreno, oltre ad una perfetta concordanza, anche un graduale passaggio; tanto che potemmo raccogliere impronte di *Zoophycos carbonifer* Bozzi, *Orthotheses crenistria* Phill., *Productus Cora* d'Orb. in arenarie scistose rossastre, che già avevano l'aspetto delle arenarie di Val Gardena.

Basandoci su considerazioni tettoniche trovammo pure nuovo appoggio al concetto, sostenuto sempre dal Taramelli, che la maggior parte delle rocce

(¹) P. Vinassa e M. Gortani, *Fossili carboniferi del m. Pizzul e del Piano di Lanza nelle Alpi carniche*. Boll. Soc. geol. it., XXIV, 2.

eruttive della Carnia orientale debbano riportarsi ai tempi più recenti del Carbonifero ed al Permiano più antico.

Due colate di porfirite quarzifera erano ignote sino a oggi: una è al M. Avostana; l'altra, sulla destra del Rio Selleit, parte da Timau e va a collegarsi con quella del Rio Bagnadòries, da noi già segnalata.

Nel Permiano superiore è notevole la varietà delle *facies* e della loro relativa estensione e distribuzione. Così le marne gessifere, che si presentano spesso alla base della serie in contatto colle arenarie di Val Gardena, sono talvolta assai alte, intercalate o superiori alla dolomia cariata e brecciata. Sul fianco occidentale del M. Cuc questa formazione termina con strati calcarei bituminosi ed arricciati, dove, quasi a contatto con le arenarie eotriasiche, trovammo esemplari tipici di *Bellerophon*.

Terreni triassici.

Abbiamo quest'anno voluto iniziare lo studio del Secondario nella Carnia orientale, e non lo potevamo meglio che col gruppo dei monti Cuc e Tersadia, noto sino ad ora nella scienza per pochi molluschi descritti dal Mojsisovics ed i brachiopodi raccolti in blocchi isolati e descritti dal Bittner.

Lo studio, non ancora compiuto, non ci consente per adesso una esposizione particolareggiata dei fatti osservati; possiamo però dire fin da ora che abbiamo trovato varie località fossilifere, tanto del Trias inferiore quanto del Trias medio, sia della *facies* a brachiopodi, sia di quella a gasteropodi, sia di quella a cefalopodi. Avendo raccolto sempre in posto questi fossili dei vari orizzonti, il loro studio ci servirà per le deduzioni cronologiche, che dovranno esser di base nell'ulteriore rilievo del gruppo.

Terreni quaternari.

Limitandoci al solo Glaciale, accenniamo che esso è molto più esteso di quanto non risulti dalle carte pubblicate finora. Così ad esempio abbiamo potuto trovare depositi morenici tipici o rimaneggiati: nella pendice occidentale del M. Pizzul e del Palon di Pizzul, sotto e presso la cas. Germula, sotto la cas. Ruvís, presso e sopra la cas. Pecòl di Chiàula alta, lungo la valle del Cercevesa dalla base settentrionale del M. Dimòn fino alla cas. Fontana fredda, sotto la cas. Laversària e presso la cas. Val di Collina e Collina grande.

Tettonica.

Quanto alla tettonica generale, nulla abbiamo da aggiungere a quanto già pubblicammo e che confermiamo pienamente ⁽¹⁾.

In linea di dettaglio notiamo nel gruppo di Lodin la forte pieghettatura del Neosilurico, anche a *facies* calcarea, spiegabile col fatto che si

(¹) P. Vinassa, *Nuove osservazioni ecc.*, loc. cit., pag. 9.

tratta di un complesso poco potente di strati sottili. Oltre alla pieghettatura già accennata della Stua di Ramàz, è notevole quella ad essa corrispondente del Malpasso sotto a cas. Culèt, e più che altro la Creta rossa e la Cima Costa alta, dove si susseguono almeno tre pieghe, anticlinali e sinclinali, complete e molto compresse.

L'ellissoide del Pizzo di Timau è completa per la presenza del Siluriano nel suo centro e del calcare a Climenie sulla sua vòlta e lungo tutto il suo contorno. Si tratta di un'ellissoide allungata nel senso E-W e molto compressa, tanto che è rotta in alcuni punti e gli strati sono spesso quasi verticali. È da notare che il calcare a Climenie si dispone in leggere ondulazioni ai margini della piega, aumentando così apparentemente la sua reale potenza.

Annessa all'ellissoide principale del Pizzo Timau, e da essa dipendente, è anche l'ellissoide del Pal, che ha il suo nucleo siluriano corrispondente alla depressione tra la base del Freikofel e la cas. Pal piccolo di sotto. Questa ellissoide si connette a quella del Pizzo di Timau con una leggera sinclinale, fortemente compressa, corrispondente all'incavo del Rio Gaier a monte della cas. Pal grande di sopra. La caratteristica della ellissoide dei Pal è di essere più larga e depressa di quella del Pizzo Timau, e di presentare una serie di ondulazioni secondarie di grande regolarità.

In rispondenza del passo di monte Croce, là dove dovrebbe trovarsi l'immaginaria faglia di Plöcken del Frech, viene invece a contatto con la ellissoide dei Pal un'altra ellissoide, con fortissima costipazione e leggera curvatura nella direzione degli strati. A questa nuova ellissoide appartengono i Pizzi di Collinetta e di Collina, i quali sono evidentemente pieghe anticlinali, incomplete nel versante settentrionale, mentre comprendono fino al calcare a Climenie nel meridionale. Vengono in tal guisa modificate profondamente le idee che si avevano sulla tettonica di queste cime che rientrano così, salvo localissimi disturbi, nel solito tipo delle regolari montagne a pieghe, predominanti nel nucleo centrale carnico.

Caratteristica della piegatura di queste montagne è la presenza, abbastanza diffusa, di curve dolci e regolari, che si potrebbero rassomigliare a pieghe della catena del Giura ⁽¹⁾, insieme con piegature violente e raddrizzamenti di strati. Parrebbe che tale fatto potesse riportarsi al fenomeno della doppia piegatura, ormai dimostrato nelle nostre Alpi. Le curve più leggere, più dolci e più regolari corrisponderebbero alla piegatura eocarbonifera; le altre, alla mesozoica. Se ulteriori osservazioni lo confermeranno, questo fatto sarebbe di grande interesse per contribuire a fissare l'età delle eruzioni paleozoiche car-

⁽¹⁾ Adoperiamo espressamente questa comparazione a risposta della sconveniente forma usata dal Frech nel giudicare i lavori del Taramelli. (Vedi Frech, *Ueber das Devon der Ostalpen* I, Zeits. Deut. geol. Ges., 1888, pag. 681-82).

niche, e soprattutto delle porfiriti quarzifere, per le quali sole si può ancora avere incertezza. Infatti, se alla piegatura eocarbonifera debbono riportarsi le curve più regolari, data la vicinanza grandissima dell'ellissoide di Timau a tali rocce eruttive che vengono anzi a contatto con esso, se ne potrebbe dedurre, come logica conseguenza, che le eruzioni devono essere state posteriori all'Eocarbonifero.

Conclusioni.

Riassumendo, i risultati principali delle nostre ricerche di quest'anno sono i seguenti:

Nel gruppo dei monti Pizzul e Germula: la scoperta di una fauna mesosilurica, le serie neosiluriche fossilifere del Palon di Pizzul e Zuc di Malesait e di cas. Germula, i nuovi giacimenti con coralli e Stromatoporidi silicizzati, piante neocarbonifere e rocce permocarbonifere, e la conferma della mancanza di lacuna tra il Neocarbonifero e l'Eopermico.

Nel gruppo dei monti di Lodin: il rinvenimento di altre forme della fauna mesosilurica e il rilevamento esatto delle curve ripetute e compresse nella cresta e nel versante settentrionale della Cima Costa alta.

Nel gruppo del Pizzo di Timau e dei Pal: la scoperta del Neosilurico riccamente fossilifero e del Devoniano inferiore, e l'estensione del Devoniano medio e del Devoniano superiore, completandosi così e regolarizzandosi tanto l'ellissoide principale, quanto la secondaria dei Pal, ora per la prima volta rilevata.

Nel gruppo del Pizzo di Collina: la scoperta del Neodevónico inferiore in posto ed in più punti, e del Neodevónico superiore, entrambi con ricca fauna; modificazioni fondamentali anche nella conoscenza tettonica del gruppo stesso, dal quale scompaiono tutte le faglie e le dislocazioni che era indispensabile ammettere con i rilievi inesatti finora noti, e che si riduce ad una regolare porzione di ellissoide.

Morfologicamente, è interessante notare che in tutti questi gruppi, ad eccezione del Germula, molte linee di vetta corrispondono a vólte di anticlinali, e parecchie valli corrispondono a sinclinali.

Chimica. — *Sopra alcuni borati elettrolitici* (¹). Nota di M. G. LEVI e S. CASTELLANI, presentata dal Socio R. NASINI.

Del metodo elettrolitico per la preparazione del borace fu già diffusamente parlato da uno di noi in un lavoro precedente (²). In questa breve Nota rendiamo conto di una serie di esperienze eseguite allo scopo di precisare l'applicabilità del metodo elettrolitico stesso alla preparazione di altri borati metallici diversi dal sodico e da tutti i borati alcalini in generale pei quali è facilmente prevedibile che il metodo condurrebbe sicuramente a risultati positivi come quelli ottenuti per il sale sodico.

Il metodo elettrolitico consiste, com'è noto, nel provocare una reazione tra acido borico disciolto nel liquido catodico di una cella elettrolitica e gli ioni metallici che migrano con la corrente al catodo, abbandonando un liquido anodico che fa parte della stessa cella e che contiene in soluzione un sale degli ioni metallici considerati. Il sistema elettrolitico dunque è sempre il seguente :

anodo | soluzione sale || diaframma || soluzione H_3BO_3 | catodo.

È prevedibile che, se con un dispositivo simile si cimentano all'elettrolisi nello spazio anodico sali di metalli gradatamente diversi, dagli alcalini agli alcalino-terrosi e ai metalli pesanti, si dovranno verificare reazioni e fatti diversi in relazione con le proprietà dei borati metallici relativi ai cationi considerati. È noto che, con l'attenuarsi del carattere elettropositivo dei metalli, i borati relativi (per lo meno le forme più comuni) assumono sempre più notevoli le caratteristiche della poca solubilità e, limitatamente alla solubilità stessa, dell'idrolisi in soluzione; ne viene di conseguenza che all'incontrarsi, per effetto di elettrolisi, in una stessa soluzione, di acido borico con ioni metallici, si potranno verificare diversi casi, e precisamente :

1) Precipitazione di un borato insolubile o in seno alla soluzione o, trattandosi del dispositivo elettrolitico sopra ricordato, sull'elettrodo negativo.

2) Equilibrio tra ioni metallici, ioni e molecole di acido borico e molecole di un borato avente un prodotto di solubilità sufficientemente elevato e la cui precipitazione totale non sarà possibile se non diminuendo con qualche mezzo il prodotto stesso.

3) Detto equilibrio potrà esser complicato da fenomeni di idrolisi delle molecole di borato presenti, con comparsa quindi anche di ioni OH' , oppure con precipitazione di ossidi o idrati metallici durante l'elettrolisi.

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa.

(²) M. G. Levi, *La preparazione tecnica del borace*. Gazz. chim. It., 37, II, pag. 562, 1907.

4) Si potrà infine avere deposizione del metallo all'elettrodo, quando la natura del metallo stesso lo permetta.

È evidente che questi non rappresentano che casi tipici limite; ma che nella maggioranza dei casi, essi si confonderanno e si complicheranno uno con l'altro. Le nostre esperienze ebbero soltanto lo scopo di vedere fino a qual limite, dato dalla natura del metallo, il fenomeno fondamentale della formazione di un borato potesse aver luogo.

Le esperienze furono eseguite prima di tutto con sali di calcio, di stronzio e di bario; e per tutti e tre questi elementi si poterono ottenere borati in quantità apprezzabile. L'elettrolisi veniva eseguita col solito dispositivo: un bicchiere di vetro contiene la soluzione di acido borico e due elettrodi di platino (superficie di ciascuno 18 cmq.) che riuniti assieme costituiscono il catodo. Nella soluzione borica e in mezzo agli elettrodi di platino sta immerso un diaframma che contiene il liquido anodico (in generale soluzione di un cloruro) e un anodo di carbone. La soluzione borica fu sempre adoperata satura, a freddo.

L'analisi dei prodotti ottenuti veniva eseguita volumetricamente sia per l'acido borico che per la base, modificando un poco il solito metodo di analisi dei borati alcalini. Il prodotto raccolto su filtro e lavato con acqua e poi con alcool veniva qualitativamente analizzato per l'acido borico e, una volta accertatane la presenza, veniva seccato a 100°. Un determinato peso del prodotto secco veniva disciolto in un volume noto di acido cloridrico titolato e nella soluzione così ottenuta contenente acido cloridrico e acido borico liberi si titolava l'eccesso di acido cloridrico adoperando come indicatore il metilarancio; in tal modo si determinava indirettamente la base presente. Un altro peso di sostanza sciolto poi in acido in modo da non avere in soluzione l'acido cloridrico ma soltanto l'acido borico libero, serviva per la titolazione di quest'ultimo operando come al solito in presenza di fenoltaleina e glicerina. Dedotte così le percentuali di acido borico e di base, la differenza da 100 veniva attribuita ad acqua. Il metodo non è evidentemente scevro da errori ed a questi certamente sono in parte attribuibili certe differenze trovate, ma, dato lo scopo delle esperienze, l'esattezza raggiungibile era sufficiente, perchè in fondo lo scopo dell'analisi era per noi solo quello di determinare con approssimazione sufficiente a qual tipo di borati potessero ascrivere i prodotti ottenuti. Così pure anche l'essiccamento a 100° porta naturalmente a percentuali in acqua variabili a seconda della natura dei borati; ma è anche evidente che il percento d'acqua non presentava interesse nel caso nostro ed era preferibile partire da prodotti certamente asciutti e determinarvi con maggiore esattezza il rapporto $\frac{B_2 O_3}{\text{base}}$ piuttostochè complicare inutilmente l'analisi per determinare l'acqua con esattezza. I valori, quindi, trovati per l'acqua, non costituiscono che delle *differenze*, e senza importanza.

Per i borati di calcio, stronzio e bario i risultati furono, almeno in parte, positivi ed abbastanza chiari. In generale si adoperarono sempre soluzioni dei cloruri al 10 % e si elettrolizzò a temperatura ordinaria con l'intensità di 1 o di 0,5 Amp. Nel primo periodo dell'elettrolisi, per circa un'ora, si depositano al catodo delle croste bianche cristalline che vennero sempre separate e analizzate a parte; dopo questo primo periodo cominciarono in generale a precipitare nello spazio catodico dei fiocchi bianchi che venivano pure separati; finita l'elettrolisi, dal liquido catodico filtrato si separava per aggiunta d'alcool un precipitato bianco che veniva pure analizzato. Soltanto i primi prodotti, e cioè quelli depositati al catodo manifestarono sempre una composizione abbastanza costante e corrispondente a quella generale dei metaborati. Riportiamo alcuni dati analitici tra i molti ottenuti, a titolo di esempio:

| | | | |
|------------|------------------------|-----------|---|
| | | % trovato | % calcolato per $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Calcio : | CaO | 29,12 | 28,32 |
| | B_2O_3 | 35,05 | 35,33 |
| | H_2O | 35,83 | 36,35 |
| | | <hr/> | <hr/> |
| | | 100,00 | 100,00 |
| | | | |
| | | % trovato | % calcolato per $\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Stronzio : | SrO | 41,72 | 42,18 |
| | B_2O_3 | 29,02 | 28,50 |
| | H_2O | 29,26 | 29,32 |
| | | <hr/> | <hr/> |
| | | 100,00 | 100,00 |
| | | | |
| | | % trovato | % calcolato per $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Bario : | BaO | 51,50 | 51,93 |
| | B_2O_3 | 23,19 | 23,69 |
| | H_2O | 25,31 | 24,38 |
| | | <hr/> | <hr/> |
| | | 100,00 | 100,00 |

Come si vede, il prodotto ottenuto corrisponde sempre abbastanza bene, prescindendo dall'acqua, alla formola generale $\text{RO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ dei metaborati che sono realmente per questi elementi, borati ben conosciuti e che si ottengono in generale per via chimica precipitando le soluzioni dei sali con metaborati, alcalini ⁽¹⁾.

La corrispondenza analitica non è perfetta: ma questo era anche prevedibile, dati i metodi volumetrici d'analisi e data la difficoltà di depurazione dei prodotti ottenuti.

⁽¹⁾ Vedi per quanto riguarda la letteratura su questi borati alcalino-terrosi i trattati di: Moissan, *Chimie minérale*, vol. III, pagg. 575, 619, 677; Abegg, *Handb. d. anorg. Ch.*, vol. II, 2, pagg. 160, 231, 286; Dammer, *Handb. d. anorg. Ch.* vol. III, pag. 75 e IV, pag. 667.

Circa alle altre sostanze precipitate o spontaneamente, o per aggiunta di alcool in seno al liquido catodico, esse non rappresentarono quasi mai dei tipi di borati ben definiti; in generale, sempre dei borati molto acidi. Soltanto per il calcio il prodotto precipitato spontaneamente nel liquido catodico dimostrò evidente la composizione di un piroborato $\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, sale che si può ottenere per via chimica tanto per precipitazione che per fusione.

Alcune prove eseguite con sali di magnesio dimostrarono subito che a partire da questo metallo e procedendo verso gli altri più pesanti, le cose variavano notevolmente. Per il magnesio si ottenne bensì al catodo un deposito bianco analogo a quello degli alcalino-terrosi; ma detto deposito si manifestò all'analisi di composizione affatto anormale contenendo esso un enorme eccesso di ossido di magnesio rispetto all'anidride borica. Evidentemente si trattava bensì di un borato e probabilmente di composizione analoga agli altri alcalino-terrosi $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, ma mescolato con forti quantità di ossido di magnesio: il che si può facilmente capire se si tien conto da un lato del comportamento degli ioni di magnesio al catodo e dall'altro della insolubilità dell'idrato di magnesio. Precipitando invece con alcool il liquido catodico dopo l'elettrolisi, si ottenne una sostanza di composizione vicina al composto $3\text{MgO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ che rappresenterebbe un borato di composizione già nota descritto da Ditte e ottenuto per fusione.

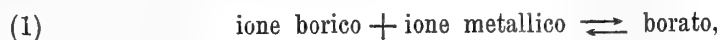
Per le sostanze però ottenute da questo metallo come da tutti in genere gli alcalino-terrosi, per precipitazione con alcool, bisogna osservare che certamente si tratta sempre di composti assai poco definiti o addirittura non di composti. Forse è più probabile che sia un vero composto quello di magnesio che quelli degli altri alcalino-terrosi. Il magnesio ha un idrato insolubile mentre gli altri idrati alcalino-terrosi sono tutti più o meno solubili: ne viene di conseguenza che per essi dopo un certo tempo di elettrolisi avremo nel liquido catodico oltre ad un equilibrio relativo a borati anche quello relativo ad idrati tra ione metallico M'' , ioni OH' e molecole $\text{M}(\text{OH})_2$. Questo equilibrio, come quello dei borati, è facilmente spostabile per aggiunta d'alcool in cui idrati e borati sono insolubili e si può avere con questo mezzo assieme a precipitazione di borato anche precipitazione di idrato. Se ciò avvenga ed in che misura avvenga dipenderà dalla concentrazione delle sostanze che determinavano l'equilibrio in soluzione e quindi dalla quantità di elettricità passata: ma in ogni modo è certo che la possibilità della precipitazione di miscugli, esiste.

D'altra parte però è anche sicuro che, se si regola la quantità d'elettricità in modo che non possano sussistere ioni OH' al catodo per la presenza di una piccola quantità di ioni H' sempre in eccesso, si potrà arrivare alla precipitazione con alcool di un vero borato, o per lo meno di un miscuglio di veri borati. Indipendentemente quindi dalla composizione delle

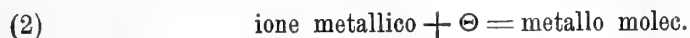
sostanze ottenute da noi con questo metodo, è certo che il metodo stesso può, quando si osservino le condizioni volute, condurre allo scopo.

Un altro fatto da considerarsi e ne abbiamo già fatto cenno in principio di questa Nota, è l'idrolisi dei borati di cui si deve tenere tanto più conto quanto più il borato è solubile e che certamente può portare delle variazioni sensibili nella composizione dei prodotti che si ottengono.

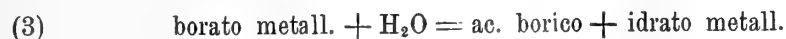
Oltre al magnesio sottoponemmo anche ad esperienza altri metalli: rame, cadmio, mercurio, piombo, ferro, nickel. Per tutti questi si verificarono complicati uno con l'altro i casi previsti in principio: e precisamente si poterono verificare quasi contemporaneamente la deposizione di metalli al catodo, la precipitazione di ossidi, e la precipitazione ancora in qualche caso di minime tracce impossibili a separarsi di sostanze che dovevano essere borati per il fatto che dopo lavaggio, davano la reazione qualitativa dell'acido borico. La presenza di borati è facilmente spiegabile per la reazione.



reazione che può facilmente verificarsi verso destra per il piccolo prodotto di solubilità dei borati in questione. Contemporaneamente, per la reazione.



si può avere deposizione del metallo al catodo; infine al catodo stesso, nell'atto della scarica dei metallo-ioni, si può avere formazione intermedia di borato ed immediata idrolisi del borato stesso con precipitazione dell'ossido o dell'idrato metallico.



Dipende evidentemente dalla velocità di queste tre singole reazioni, e dal potenziale all'elettrodo se ed in che grado una reazione potrà predominare sull'altra; certo, data la natura delle reazioni stesse, è difficile scinderle completamente, ed è prevedibile che per metalli che non sieno alcalini o alcalino-terrosi, non si possano per via elettrolitica ottenere borati a composizione ben definita in quantità apprezzabile.

MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

ENA S. *Intorno alla rotazione dei corpi muniti di movimenti ciclici stazionari.* Pres. dal Socio V. VOLTERRA.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 22 novembre 1908.

- ALESSIO A. — Sulla teoria e la pratica della nuova navigazione astronomica (Rivista marittima. Annesso al fascicolo luglio-agosto, 1908). Roma, 1908. 8°.
- AMODEO F. — Sul corso di storia delle matematiche fatto nella Università di Napoli nel biennio 1905-06 e 1906-07 (Biblioteca Mathematica. III Folge, VIII B., Sonderabd.). Leipzig, 1908. 8°.
- ARTOM A. — Sistema radiotelegrafico Artom (Rivista Marittima, fasc. di sett. 1908). Roma, 1908. 8°.
- Atti del VI. Congresso geografico italiano, adunato in Venezia dal 26 al 31 maggio 1907. Vol. II: Conferenze, Memorie e Comunicazioni. Venezia, 1908. 8°.
- BALCH TH. — The Law of Oresme, Copernicus, and Gresham: a paper read before the American Philosophical Society. Philadelphia, 1908. 8°.
- BALP S. — Venticinque anni di lotta contro la pellagra (1881-1906). Relazione pubblicata a cura della Commissione pel-lagologica provinciale di Bergamo. Biella, 1908. 4°.
- BARBETTE E. — Sur l'équivalence des équations (Extr. de l'Enseignement mathématique, n. 4, 10^{ème} année). Paris. 1908, 8°.
- BASCHIERI E. — Nuovo contributo allo studio della costituzione chimica delle Zeoliti (dagli Atti della Soc. toscana di sc. nat.; Mem. V. XXIV). Pisa, 1908. 8°.
- BASCHIERI E. — Nuove considerazioni sulla costituzione dell'Ilvaite (dai Processi verbali della Soc. toscana di sc. nat., marzo 1908).
- Battaglia M. — Epatite da Tripanosomiasi sperimentale con alcune osservazioni sul cieco sporulare evolutivo dei tripanosomi (dagli Annali di Medicina navale e coloniale, anno XIV, II, fasc. I). Roma, 1908. 8°.
- Berlin für die Teilnehmer am internationalen Kongress für historische Wissenschaften Berlin 6-12 August 1908. Berlin, 1908. 8°.
- BERTINI E. e SEVERI F. — Osservazioni sul Restsatz per una curva iperspaziale. Estratti di lettere. (R. Acc. delle sc. di Torino, 1907-1908). Torino, 1908. 8°.
- BODDAERT D. — Misure magnetiche nei dintorni di Torino. Componente orizzontale (R. Acc. delle sc. di Torino. anno 1907-08). Torino, 1908. 4°.
- BUCHANAN J. Y. — Ice and its natural history (R. Inst. of Great Britain. Weekly Evening Meeting, May, 8. 1908). London, 1908. 8°.
- BUFFA P. — Esame della raccolta di Tisanotteri italiani esistente nel Museo Civico di storia naturale di Genova (dal « Redia », IV, f. 2°). Firenze, 1907. 8°.
- BUFFA P. — Alcune notizie anatomiche sui Tisanotteri tubuliferi (dal Redia, IV, 2°). Firenze, 1907. 8°.
- CAIRNES D. D. — Report on a portion of Conrad and Whitehorse Mining districts, Yukon. (Canada — Depart. of mines — Geolog. Survey Branch). Ottawa, 1908. 8°.
- CAMSELL C. — Preliminary report on a part of the Similkameen district, British Columbia. (Geolog. Survey of Canada). Ottawa, 1907. 8°.
- Canada's Fertile Northland. A Glimpse of the enormous resources of part of the unexplored regions of the Dominion. With Maps. Ottawa, 1907. 8°.
- CAPELLINI G. — Mastodonti del Museo geologico di Bologna. Memorie I e II. Bologna, 1907, 1908. 4°.

- CASAZZA G. — La sublime Meccanica astronomica (dalla Vita moderna). Milano, s. a. 8°.
- Centenario (Nel) della nascita del generale Giovanni Cavalli (1808-1908). Fascicolo ricordo della Rivista d'artiglieria e genio. Roma, 1908. 8°.
- Centenario (Terzo) della nascita di Evangelista Torricelli (1608-1908). Due insigni autografi di Galileo Galilei e di Evangelista Torricelli a facsimile dagli originali della Biblioteca Naz. centr. di Firenze. Firenze, 1908. f.
- CLAUDE GEORGES. — Air liquide, Oxygène, Azote; préface de M. d'Arsonval. Paris, (IV°), 1909. 8°.
- COLLINS W. H. — Report on a portion of Northwestern Ontario traversed by the National Transcontinental Railway, between Lake Nipigon and Sturgeon Lake (Canada — Depart. of Mines. Geolog. Survey Branch). Ottawa, 1908. 8°.
- COLOMBA L. — Escursione ai giacimenti di Brosso e Traversella (14-15 sett. 1907); (dal Boll. della Soc. geolog. italiana, XXVI, 1907, fasc. II). Roma, 1907. 8°.
- COLOMBA L. — Note mineralogiche sulla Valle del Chisone (Cave del Pomaretto). (Estr. dagli Atti della R. Acc. delle sc. di Torino, XLIII). Torino, 1908. 8°.
- COSTA (DA) I. C. — A riqueza petrolifera d'Angola. Comunicação feita em sessão de 30 de Março de 1908. (Soc. de Geogr. de Lisboa). Lisboa, 1908. 8°.
- DIELS H. — Alte und neue Kämpfe um die Freiheit der Wissenschaft. (Sitzungsb. der königl. preuss. Akad. der Wissensch. Oeffentliche Sitzung, 2 Juli, XXXIII, 1908). Berlin, 1908. 8°.
- DOELLO-JURADO M. — Essai d'une division biologique des vertébrés. (Anales de la Sociedad Científica Argentina, LXV). Buenos Aires, 1908. 8°.
- DRESSER J. A. — Report on a recent discovery of gold near Lake Megantic, Quebec. (Canada — Depart. of mines — Geolog. Survey Branch.). Ottawa, 1908. 8°.
- FISCHER TH. — Mittelmeerbilder. Gesammelte Abhandlungen zur Kunde der Mittelmeerländer. Neue Folge. Leipzig, 1908. 8°.
- GANDILLOT M. — Origine de la Gamme, Paris, s. a. 8°.
- GRASSI G. — Corso di elettrotecnica, vol. I. Alternatori, dinamo a corrente continua e trasformatori. Torino, 1908. 8°.
- HAECKEL E. — Unsere Ahnenreihe (Progonotaxis Hominis). Kritische Studien ueber Phyletische Anthropologie. Jena, 1908. 4°.
- HATON DE LA GOUPILLIÈRE. — Note sur les axes principaux du temps de parcours. Paris, s. a. 4°.
- HAUSER O. — Fouilles scientifiques dans la Vallée de la Vézère. La Micoque, Laugerie-Basse, Laugerie-Haute, Le Moustier, Miremont, Longue Roche. (Extr. de l'Homme préhistorique, 6^{ème} année, n. 2). Laugerie-Haute, 1908. 8°.
- Istituto agrario di Scandicci presso Firenze, riconosciuto dal R. Governo. Regolamento e programmi. Scandicci, 1904. 8°.
- LAAR (VAN) J. J. — Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie auf thermodynamischer Grundlage. Leipzig, 1907. 8°.
- La vita e l'attività di Nicola Alessandrovic-Mensciutkin. Pietroburgo, 1908. 8° (in russo).
- LEACH W. W. — The Telkwa River and Vicinity. (Geolog. Survey of Canada). Ottawa, 1907. 8°.
- LEBON E. — Sur une table d'éléments donnant les facteurs premiers des nombres jusqu'à cent millions. (Extr. du Bull. de la Soc. Philomatique de Paris, 9^{ème} série, t. IX, n. 2) Paris, 1908. 8°.
- LEROY O. E. — Preliminary Report on a portion of the Main Coast of British Columbia and adjacent Islands included in New Westminster and Nanaimo Districts. (Canada — Depart. of Mines — Geolog. Survey Branch.). Ottawa, 1908. 8°.
- LORIA G. — Il passato ed il presente delle principali teorie geometriche. Torino, 1907. 8°.
- LUDWIG A. und WLTAVSKY L. — Rationalität von Potenzsummen; Beweis

- Fermatschen Satzes. (Sonderabdruck aus den « Mitteil. über Gegenstände des Artillerie- und Geniewesens », Jahrg. 1908, IV). S. I. et a. 8°.
- MANASSE E. — Melaneria e fibroferrite delle Cetine (Siena). (Estr. dai Proc. verb. della Soc. toscana di sc. nat., maggio 1908. Pisa, 1908. 8°.
- MARCHI A. (DE). — Di alcuni recenti ritrovamenti in Milano (dai Rendiconti del R. Ist. Lomb. di scienze e lettere, serie II, vol. XLI). Milano, 1908. 8°.
- MARCONI G. — Transatlantic Wireless Telegraphy. (Royal Institution of Great Britain). London, 1908.
- MASONI U. — Corso di idraulica teoretica e pratica, 3ª edizione. Napoli, 1908. 8°.
- MC CONNELL R. G. — Report of Gold Values in the Klondike high Level Gravels. (Geolog. Survey of Canada). Ottava, 1907. 8°.
- Memorial of the celebration of the Carnegie Institute at Pittsburg, Pa., april, 11, 12, 13, 190. 1907. 8°.
- MEYER M. — Suggestion und Herdentrieb. (Illustrierte Zeitung. Nr. 3402, 10 sept. 1908).
- MEYER M. — Fehler in der Körperhaltung (Die Nackenwirbel- und Lendenstarre). S. I. et a. 8°.
- MEYER M. — Ein Besuch bei einem Ein-hundertdreijährigen (Sonderabdr. aus der Berliner klin. Wochenschr., 1908, n. 32). Berlin, 1908. 8°.
- MEYER M. — Die Bedeutung der Abkühlung und der Feuchtigkeit für die Entstehung von Krankheiten. (Sonderabdr. aus der Zeitschrift für Balneologie, Klimatologie und Kurort-Hygiene. I. Jahrg. n. 7).
- MEYER M. — Das Rätsel der Genickstarre. (Medicin. Blätter. Separatabdr. aus Nr. 22-24. 1907). Wien, 1907. 8°.
- MEYER M. — Ein Beitrag zur Behandlung der Lungenentzündung. (Medicin. Blätter — Separatabdruck aus Nr. 41-43. 1907). Wien, 1907. 8°.
- MEYER M. — Die Darmreinigung als Heilfaktor. (Sonderdruck der « Therap. Rundschau », Jahrg. 1908. Nr. 17). Halle, 1908. 8°.
- MEYER M. — Die Umwertung des bisherigen Krankheitsbegriffes. (Illustrierte Zeitung Nr. 3367. 9 Januar 1908).
- M. J. C. — Columbus, Ohio. 1908. 8°.
- Monthly mean values of Barometric pressure for 73 selected stations over the earth's surface. Compiled at the Solar Physics Observatory, South Kensington. London, 1908. 4°.
- MORRIS W. G. — Reports on the Geodetic Survey of the Transvaal and Orange River Colony. (Geodetic Survey of South Africa, vol. V). London, 1908. 4°.
- NACCARI ANDREA. — La vita di Michele Faraday. Padova, 1908. 8°.
- National Antarctic expedition 1901-1904. Physical Observations with discussions by various Authors. London, 1908. 4°.
- NEPPI MODONA L. — L'insegnamento delle nozioni elementari d'agricoltura nelle scuole rurali, ed altri fattori di progresso agrario. Memoria letta alla R. Accad. dei Georgofili, 5 luglio 1908. Firenze, 1908. 8°.
- ODDONE E. — Il problema delle ondulazioni secondarie di mare e delle sesse nei laghi (dal Boll. della Soc. sismica ital., XII). Modena, 1908. 8°.
- ODDONE E. — Intorno al problema della rigidità della terra (dalle Memorie della Società degli spettroscopisti italiani, XXXVII). Catania, 1908. 4°.
- On the General Spectra of certain type-stars, and the spectra of several of the Brighter Stars (Solar Physics) in the Green Region. Committee. London, 1908. 4°.
- Onoranze al prof. Alfonso Sella. Roma, 1908. 8°.
- Onoranze a Ulisse Aldrovandi nel terzo centenario della sua morte, celebrate in Bologna nei giorni XI, XII, XIII giugno MCMVII. Imola, 1908. 4°.
- PAOLI G. — Monografia del genere *Dameosoma* Berl. e generi affini (dal Redia, V. fasc. I). Firenze, 1908. 8°.
- PFLUEGER E. — Ueber die durch Resection des Duodenum bedingten Glykosurien. Physiol. Laboratorium in Bonn). Bonn, 1908. 8°.

- PICARDI A. — Sideralogia; 1^a edizione. Avellino, 1908. 8°.
- PITTMANN E. F. — Problems of the Artesian water supply of Australia: with special reference to professor Gregory's theory. (Clarke Memorial Lecture, delivered before the Royal Society of New South Wales, 31 Oct. 1907). Sydney, 1908. 8°.
- Pubblicazioni scientifiche del conte professor Napoleone Passerini. Indice bibliografico compilato dagli insegnanti dell'Istituto agrario di Scandicci. Firenze, 1904. 8°.
- RIBAGA C. — Copeognati estrauropei del Museo civico di Storia nat. di Genova (dal Redia, V, fasc. I). Firenze, 1908. 8°.
- RIBAGA C. — Un nuovo copeognato dell'isola di Giava (dal Redia, V, I). Firenze, 1908. 8°.
- ROSENBUSCH H. — Mikroskopische-Physiographie der Mineralen und Gesteine, Ein Hilfsbuch bei mikroskopischen gesteinsstudien; Bd. II, zweite Hälfte: Massige Gesteine-ergussgesteine. Stuttgart, 1908. 8°.
- SALMOJRAGHI F. — Su alcuni terreni alluvionali di Vizzola Ticino e Castelnovate in provincia di Milano (dagli Atti della Soc. ital. di sc. nat., XLVII). Pavia, 1908. 8°.
- SASSE E. — Fermat's letzter Satz. Berlin, 1908. 8°.
- SCHAEBERLE J. M. — Geological Climates (from *Science*, N. S., XXVII. 701).
- SCHAEBERLE J. M. — An explanation of the cause of the Eastward Circulation of our atmosphere (from *Science*, N. S. XXVIII, No. 717). S. 1. 1908. 8°.
- SILBERSTEIN L. — Oscillazioni elettromagnetiche d'un conduttore sferico (Rend. d. Soc. delle scienze di Varsavia). Warszawa, 1908. 8°.
- STERZI GIUSEPPE. — Il sistema nervoso centrale dei vertebrati, ricerche anatomiche ed embriologiche. Vol. I, Ciclostomi. Padova, 1907. 8°.
- TARAMELLI T. — Osservazioni stratigrafiche nei dintorni di S. Pellegrino e di Salsomaggiore (dai Rendiconti del R. Ist. Lomb. di sc. e lett., ser. 2^a, vol. XLI). Milano, 1908. 8°.
- TONI (DE) G. B. — Le lettere del medico Francesco Petrollini ad Ulisse Aldrovrandi e Filippo Teodosio. Padova, 1908. 8°.
- ULRICH S. — Mitteilungen über das Institut für medico-manuelle Schwedische Bewegungskuren in Bremen, gegr. 1856 von Prof. A. S. Ulrich. Bremen, 1908. 8°.
- University of Pennsylvania. The George Leib Harrison foundation for the encouragement of liberal Studies and the advancement of Knowledge 1896-1906. Philadelphia, 1908. 8°.
- VIVANTI G. — Infinitesimalrechnung. S. 1. et a. 8°.
- WINTHROP SPENCER W. — The Falls of Niagara, their evolution and varying relations to the great lakes: characteristics of the power, and the effects of its diversion: 1905-06. Ottawa, 1907. 8°.
- ZSIGMOND R. — Éghajlat (Clima). I. Rész. Nozioni generali e rapido schizzo del clima terrestre. Budapest, 1907. 8° (in ungherese).

DISSERTAZIONI ACCADEMICHE

DELLE UNIVERSITÀ DI BASEL, KARLSRUHE, e STRASSBURG.

I. — BASEL.

- BAS R. — Ueber Stieldrehung der Myome und des Uterus. Basel, 1907. 8°.
- BECKER V. — Zur Kenntnis der Aminonaphtole. Basel, 1907. 8°.
- BERNOULLI E. — Magen-Darmkrebs in den beiden ersten Lebensdezzennien. Berlin, 1907. 8°.
- BIRCHER E. — Die chronische Bauch-

- felltuberkulose, ihre Behandlung mit Röntgen-Strahlen. Aarau, 1907. 8°.
- BLUMENSOHN B. — Metastatische maligne Geschwülste im Herzen Befunde bei 1078 Carcinomen und 160 Sarcomen, sezirt in der pathol.-anat. Anstalt Basel. Basel, 1907. 8°.
- BOEHRINGER R. — Ueber Chindolin und seine Derivate. Basel, 1907. 8°.
- BURCKHARDT H. — Statistische Zusammenstellungen aus den an der Basler allgemeinen Poliklinik behandelten Fällen von Lungentuberkulose, mit bes. Berücksichtigung der Heilstättenbehandlung. Leipzig, 1906. 4°.
- BURGER A. — Reduktionen durch Calcium. Basel, 1907. 8°.
- COMSTOCK D. F. — Experimental Investigation of the Effect of Permanent Magnetism in Iron on the Permeability for very small forces. Cambridge, 1906. 8°.
- DIETERLE T. — Ueber endemischen Kretinismus und dessen Zusammenhang mit anderen Formen von Entwicklungsstörung. Berlin, 1906. 8°.
- DIETRICH H. P. — Casuistischen Beitrag zu den Bauchkontusionen. Basel, 1907. 8°.
- DIETZ E. — Ueber die Amvendung der darstellenden Geometrie bei Figuren der astronomischen Geographie, Davos, 1907. 8°.
- EICKELPASCH F. — Ueber methoxylierte Dioxychinone. Basel, 1906. 8°.
- FOX M. G. — Ueber die elektromotorische Kraft einiger geschmolzener Halogen-Schwermetallketten. Zürich, 1907. 8°.
- FRICKER E. — Beiträge zur Kenntnis der therapeutischen Resultate speziell der Resultate der Serumtherapie bei Tetanus. Leipzig, 1907. 8°.
- GEISER J. F. — Ueber Duodenalkrebs. Leipzig, 1906. 8°.
- GIGON A. — Stoffwechselversuch an einem Falle von Pankreasdiabetes. Basel, 1907. 8°.
- GÖRING E. — Die Normaloperationen und ihre Amvendung auf eine Klasse von Differential-Gleichungen. Basel, 1907. 8°.
- GRETSCHMANN O. — Beiträge zur Aetiologie und Pathogenese der Appendicitis. Basel, 1907. 8°.
- Grosheintz P. — Die Hypernephrome der Niere nebst Beiträgen zur Kasuistik. Leipzig, 1907. 8°.
- GROTE F. — Kraft- und Stoffwechselversuch mit hydrolysierten Eiweiss am Hund. Braunschweig, 1907. 8°.
- GUREWITSCH R. — Ueber die Wirkung des Jodkaliums auf die Pulszahl. Göttingen, 1907. 8°.
- GUROWITSCH S. H. — Ueber die Aktinomykose des Coecums. Zürich, 1907. 8°.
- GUTMANN L. — Erysipelas neonatorum. Zürich, 1907. 8°.
- HERZ O. — Ueber einige Condensationsprodukte von Paratoluyaldehyd und deren Umwandlungen. Mannheim, 1908. 8°.
- HINTERLACH E. — Ueber Einwirkung des Semicarbazides auf ungesättigte α , β Ketone und Ester. Berlin, 1907. 8°.
- HOTZ G. — Phosphorsäure und Kalkstoffwechsel bei Osteomalacie unter dem Einfluss der Phosphortherapie. Berlin, 1906. 8°.
- Hoz H. A. — I. Untersuchungen über Diphenylamindicarbonsäuren. II. Ueber 2-Aminonaphthalin-8-merkaptan. Zürich, 1907. 8°.
- ISELIN H. — Von den Verletzungen des Zwerchfells und ihren Folgen des Zwerchfellbrüchen. Leipzig, 1907. 8°.
- ISRAELOWITZ S. — Zur Behandlung der Beckenendlagen im Frauenspital Basel. Basel, 1906. 8°.
- JASNOGRODSKY L. — Das Verhalten der Leber bei der Metastasierung des Karzinoms. Auf Grund von 1078 Fällen von Karzinom aus den Protokollen der pathologisch-anatomischen Anstalt Basel. Basel, 1907. 8°.
- KOLLER J. — Beitrag zur Kenntnis des Anilinismus: Ein seltener Fall von Anilinintoxicationpsychose. Basel, 1907. 8°.
- KUSCHNIR M. — Ein Fall von akuter Magenweiterung im Wochenbett. Basel, 1907. 8°.

- LIECHTENHAN K. — Ueber Cinensäure. Basel, 1907. 8°.
- LÖWENSOHN W. — Zur Statistik und Kasuistik der aussergewöhnlich schweren Früchte auf Grund von 10997 Protokollen des Basler Frauenspital. Basel, 1907. 8°.
- LUKSCH E. — Ueber Curcuma-Oel. Wien, 1906. 8°.
- LURIE S. — Ueber zwei Fälle von Meningitis cerebrospinalis epidemica. Basel, 1907. 8°.
- MARCOWITSCH I. — Ein Fall von primärer idiopathischer Bronchitis fibrinosa acuta. Aus der medizinischen Abteilung des Bürgerspitals in Basel. Basel, 1907. 8°.
- MARSCHOFF A. — Ueber das Verhalten der Milz bei Carcinom. Basel, 1907. 8°.
- MASSINI R. — Ueber einen in biologischer Beziehung interessanten Kolistamm (*Bacterium coli mutabile*). Ein Beitrag zur Variation bei Bakterien. München, 1907. 8°.
- MIERZEJEWSKI I. — Ueber 2-Amido-8-naphthol-6-sulfosäure-G [γ -Säure]. Basel, 1906. 8°.
- MIROWSKY M. — Die Ersatzmethoden des Argentum nitricum zur Verhütung der Ophthalmoblennorrhoea der Neugeborenen. Basel, 1907. 8°.
- NISNJEWITSCH L. — Die Metastasen des Karzinoms in das Knochensystem. Aus der pathologisch-anatomischen Anstalt der Universität Basel. Basel, 1907. 8°.
- OLKIN A. — Schilderung der Fälle von Meningitis purulenta und Meningitis cerebrospinalis des Jahres 1904-1905 im Kinderspital zu Basel. Basel, 1907. 8°.
- PFISTERER R. — Obstipation infolge Darmabknickung. Beitrag zur Lehre von der sogenannten « Hirschsprungschien Krankheit ». Berlin, 1906. 8°.
- PREISWERK P. — Ueber das primäre Karzinom der männlichen Harnröhre mit Beiträgen zur Kasuistik, vier Abbildungen und einer Tabelle. Leipzig, 1907. 8°.
- REBER H. — Zur Radikaloperation der Femoralhernie. Basel, 1907. 8°.
- REDING A. v. — Ueber die Ergebnisse der Behandlung der Placenta praevia im Frauenspital Basel-Stadt 1896-1906. Basel, 1907. 8°.
- REICHMUTH J. — Experimentelle Untersuchungen über die gewebsschädigenden Eigenschaften der gebräuchlichen Lokalanästhetika; Kokain, Holokain, B-Eukain, Tropakokain, Akoin, Alypin. Berlin, 1906. 8°.
- RODIN M. — Ueber Hyperemesis gravidarum. Basel, 1907. 8°.
- SAIDIS S. — Ueber Sarcombildung im Kindesalter. Basel, 1907. 8°.
- SAIDMANN M. — Ueber die Lage des Magens unter normalen und pathologischen Verhältnissen. Aus der pathologisch anatomischen Abteilung des König'in-Augusta-Hospitals zu Berlin. Basel, 1907. 8°.
- SANDOZ C. — Untersuchungen über die Bedeutung des Sternalwinkels bei Lungentuberkulose. Bern, 1907. 8°.
- SCHICK A. — Ueber nekrotisierende Entzündung des Oesophagus bei Scharlach. Basel, 1907. 8°.
- SCHMID H. — Dauerresultate bei operativer und konservativer Behandlung der Peritonitis tuberculosa im Kindesalter. Berlin, 1907. 8°.
- SCHNEIDER-GEIGER T. — Zur Therapie der Eihautretention. Leipzig, 1906. 8°.
- SCHOPPIG S. — Das Beckenenchondrom, besonders als Geburtshindernis. Berlin, 1907. 8°.
- SCHWARZWASSER J. — Ein Beitrag zur Pathologie der Neuroretinitis marantica haemorrhagica. Zürich, 1907. 8°.
- SIEGFRIED F. — Klinische Beiträge zur Kenntniss der Stich- und Schnittverletzungen des Abdamens. Aarau, s. a. 8°.
- SITZER S. — Todesursachen der Kinder unter der Geburt. Basel, 1907. 8°.
- SITZER U.-S. — Einiges über die anatomischen Verhältnisse des Processus vermiformis auf Grund der makroskopischen Befunde bei 1500 Sektionen der path.-anat. Anstalt Basel. Basel, 1907. 8°.
- SNASCHTSCH S. — Die Behandlung der

- Nachgeburtsblutungen im Frauenspital Basel-Stadt. Basel, 1907. 8°.
- SPIELBERG J. — Ueber einige Fälle von Oesophagusstrikturen bei Kindern nach Verätzungen und Diphtherie mit besonderer Berücksichtigung der Thiosinaminbehandlung. Basel, 1907. 8°.
- STEINMANN P. — Die Tierwelt der Gebirgsbäche. Eine faunistisch-biologische Studie. Brüssel, 1907. 8°.
- SURY K. v. — Beitrag zur Kenntnis der totalen, einfach entzündlichen Magenschwundung und der fibrösen Polyserositis (Zuckerguss). Berlin, 1907. 8°.
- TARNUTZER M. — Ein Fall von Meningomyelitis lumbalis specifica. Basel, 1907. 8°.
- TAUBMANN H. — Ueber Morbus Besodowii im Kindesalter. Basel, 1907. 8°.
- WALTER O. — I. Zur Kenntnis des p-Diphenylphenols. II. Ueber p-Chlor-m-aminophenylmercaptan. Basel, 1907. 8°.
- WEISSBERG M. — Ueber Perforation der Urethra durch Harnröhrensteine im kindlichen Alter. Basel, 1907. 8°.
- WEYSSE A. W. — Eine anatomisch-physiologische Studie des Brustkorbes vermittelt des Brust-Pantographen. Basel, 1907. 8.
- WOLF A. — Ueber die Bildung von Indazolen aus einigen bromierten Derivaten des Para-Xylidins. Basel, 1906. 8°.
- WOLOCH S. — Ein Beitrag zur Tuberkulose der Symphysis ossium pubis. Basel, 1907. 8°.
- WOLOWELSKY A. — Ueber die Häufigkeit des Ulcus ventriculi et duodeni auf Grund von 3000 Protokollen der Basler pathologisch-anatomischen Anstalt. Basel, 1906. 8°.
- ZIMBLER A. — Kasuistischer Beitrag zur Lehre der linksseitigen Rekurrenslähmung als Folge von Anomalien des Herzens und des Ductus (resp. Ligamentum) Botalli. Basel, 1907. 8°.
- II. — KARLSRUHE.
- ADLER J. — Zur Theorie der Gerbung. Heidelberg, 1908. 8°.
- AICHEL O. G. — Experimentelle Untersuchungen über den Abfluss des Wassers bei vollkommenen Ueberfallwehren verschiedener Grundrissanordnung. München, 1907. 8°.
- ALBRECHT R. — Ueber den Ursprung der optischen Aktivität des Erdöles. Karlsruhe, 1907. 8°.
- ARNOLD E. — Experimentelle Untersuchung der Kommutation bei Gleichstrommaschinen. Karlsruhe, s. a. 8°.
- BRANDT P. — Die rotierende Kurbelschleife und die Schleppekurbel als Antrieb für Propellerrinnen. Berlin, 1908. 8°.
- FRIEDENTHAL K. P. — Das kreuzförmige Oktogon. Ein Beitrag zur Entwicklungsgeschichte des Zentral- und Kuppelbanes. Karlsruhe, 1908. 8°.
- HEMPELMANN A. — Versuche über Torsion rechteckigprismatischer Stäbe. Berlin, 1907. 4°.
- KOENIG A. — Ueber die Oxydation des Stickstoffes im gekühlten Hochspannungsbogen bei Minderdruck. Halle, 1907. 8°.
- LINKER A. — Die historische Entwicklung des Einphasen-Wechselstrommotors. Berlin, 1907. 8°.
- MEYER F. W. — Berechnung elektrischer Hochspannungsanlagen auf wirtschaftstheoretischen Grundlagen. Berlin, 1907. 8°.
- NIEBUHR H. — Experimentaluntersuchungen über die Selbstinduktion in Nuten gebetteter Spulen bei hoher Frequenz. Berlin, 1907. 8°.
- PLÜDDEMANN W. — I. Beitrag zur Aufklärung des Schwefelsaurekontaktprozesses. II. Eine neue Methode zur Tensionsbestimmung von Sulfaten. Berlin, 1907. 8°.
- SCHOHL M. — Ueber Fulvenperoxyde. Ein Beitrag zur Kenntnis der Autoxydation. Karlsruhe, 1907. 8°.
- SEEGER M. — Beitrag zur Geschichte der Waldungen der Stadt Ettlingen. Karlsruhe, 1908. 8°.
- SEER C. — Versuche zur Einführung mehrerer Phtalsäurereste in aromatische Verbindungen und zur Darstellung

- neuer Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe. Anhang: Ueber die Reduktion der o-Benzoylbenzoesäure. Karlsruhe, 1908. 8°.
- STEGMÜLLER P. — Beitrag zur Kenntnis der Bildungswärme von Jodwasserstoff aus den Elementen. Berlin, 1907. 8°.
- VOIGT A. — Ueber die Druckverteilung im Eisen vor einer eindringenden Schneide. Berlin, 1907. 4°.
- WITZMANN W. — Ueber die Oxyde des Iridiums. Salzen, 1907. 8°.
- WÖHLER P. — Die katalytische Wirksamkeit des Chromoxyds und Kupferoxyds im Schwefelsäureprozess. Berlin, 1907. 8°.
- III. — STRASSBURG.
- ALTERAUGE L. — Ueber lineare Relationen zwischen hypergeometrischen Integralen. Leipzig, 1907. 4°.
- BARKOW C. — Stereochemische Studien. Mannheim, 1906. 8°.
- BÄTGE E. — Ueber das Verhalten von Nitrobenzol in elektrischen Feldern, die sich schnell ändern. Leipzig, 1907. 8°.
- BEISSINGER H. — Merkfähigkeits-Prüfungen bei organischen Gehirnerkrankungen. Strassburg, 1907. 8°.
- BLOCH H. — Zur Kasuistik der Entwicklungsfehler der weiblichen Genitalien. Strassburg, 1907. 8°.
- BRANDES H. — Ueber die Dämpfung und Energieausnutzung einiger Senderanordnungen der Drahtlosen Telegraphie. Leipzig, 1906. 8°.
- DIECKMANN M. — Ueber zeitliche Beziehungen von Schwingungen in Kondensatorkreisen. (Drei Thermolement-Methode). Leipzig, 1907. 8°.
- DÜRR L. — Die Mineralien der Markircher Erzgänge. Strassburg, 1907. 8°.
- ENDERS M. A. — Ueber die Darstellung der Raumkurve vierter Ordnung vom Geschlecht 1 durch Thetafunktionen. Halle, 1906. 4°.
- FISCHER C. — Experimentelle Untersuchung gekoppelter Kondensatorkreise. Leipzig, 1906. 8°.
- GLAGE G. — Experimentelle Untersuchungen am Resonanzinduktor. Metz, 1907. 8°.
- HAAKH H. — Ueber aliphatische Abkömmlinge des höherwertigen Jods. Strassburg, 1907. 8°.
- HAUSER S. — Ueber Reduktion einiger Metalloxyde durch Gase. Strassburg, 1907. 8°.
- HEID G. — Gebärmutterkrebs und Schwangerschaft. Münster, 1907. 8°.
- HENNEMANN F. — Ueber Recidive bei croupöser Pneumonie. Strassburg, 1907. 8°.
- HIRTLER O. — Statistisches über die Perityphlitis in der Garnison. Metz, 1896-1905. Strassburg, 1907. 8°.
- HUPPERZ R. W. — Analytische Untersuchung der allgemeinen Schraubenregelfläche. Leipzig, 1907. 8°.
- ISRAEL A. — Klinische Beobachtungen aus der medizinischen Klinik in Strassburg über das Symptom der Hypertension. Leipzig, 1907. 8°.
- JAQUET J. — Ein Fall von metastasierenden Amyloidtumoren (Lymphosarkom). Berlin, 1906. 8°.
- JOLLOS A. — Ueber Hochfrequenzladung. Leipzig, 1907. 8°.
- JONAS G. — Die Berechnung der Stromkurve eines Kondensatorkreises aus der Resonanzkurve eines mit ihm Lose gekoppelten Sekundärkreises. Leipzig, 1907. 8°.
- KÄPPELE L. — Ueber Mischformen der Lebercirrhose. (Cirrhoses mixtes). Strassburg, 1907. 8°.
- KLEINFELDT E. — Studien am Eisenglanz von Dognacska. Stuttgart, 1907. 8°.
- KREITZ R. — Ueber plastische Operationen an der Hand und den Fingern. Strassburg, 1907. 8°.
- LUDEWIG E. — Beiträge zur Kenntnis der Sebacinsäure. Strassburg, 1906. 8°.
- MAGENER A. — Anallagmatische Punktkoordinaten im Kugelgebüsch und ihre Anwendung auf die Nichteuclidische Geometrie. Strassburg, 1906. 8°.
- MARX K. — Die Bruns'sche Amputationsmethode des Unterschenkels und ihre Resultate. Strassburg, 1907. 8°.

- MAYSELS V. — Aufsteigende Pyelonephritis in der Schwangerschaft, Wochenbett und in gynäkologischen Fällen. Strassburg, 1907. 8.
- MEYER C. — Temperaturverlauf bei Typhus abdominalis. Strassburg, 1907. 8°.
- PETER W. — Ueber aliphatische Verbindungen des mehrwertigen Jod's. Strassburg, 1907. 8°.
- PIES W. — Untersuchungen über die Wachstumsgeschwindigkeit der Typhusbazillen in Galle. Strassburg, 1907. 8°.
- RHEIN G. A. — Beiträge zur Kenntnis des Hornblendegneises und des Serpentin. von Markkirch i. Els. Strassburg, 1907. 8°.
- RICHTER W. — Die Entwicklung des Gonophoren einiger Siphonophoren. Leipzig, 1907. 8°.
- ROSENBERG H. — Der Veränderliche χ Cygni. Halle, 1906. 4°.
- ROSTOWZEFF — Fieber in der Geburt und bei dem Abort. Strassburg, 1907. 8°.
- RUETE A. — Ueber Gallertcarcinose des Peritoneums. Strassburg, 1907. 8°.
- RUTHINGER M. — Die Irreducibilitätsbeweise der Kreisteilungsgleichung. Strassburg, 1907. 8°.
- SAUER K. — Zur Funktionentheorie auf dem algebraischen Gebilde $S = \sqrt[n]{f_3 z}$ (Z). Leipzig, 1906. 4°.
- SCHAEFFER F. — Ueber kumulative Nebenwirkungen bei der Digitalistherapie mit Infus und Pulvern. Strassburg, 1907. 8°.
- SCHLOSS E. — Ueber den Nachweis und die physiologische Bedeutung der Glyoxylsäure. Strassburg, 1906. 8°.
- SCHOELLKOPF J. F. — Ueber Isophtalaldehyd u. 5-Nitroisophtalaldehyd. Strassburg, 1907. 8°.
- SCHULTZ O. — Ueber Stieltorquierte Ovarialtumoren. Landau, 1906. 8°.
- SCHUMACHER H. — Ueber eine Riemann'sche Funktionenklasse mit zerfallender Thetafunktionen. Upsala, 1907. 4°.
- SCHWENK C. — Zur Probelaparatomie in der Gynäkologie. 34 Fälle aus der Strassburger Universitäts-Frauenklinik. Strassburg, 1906. 8°.
- STILLING E. — Ueber die Abtötung der Schweinepestbazillen durch chemisch indifferente Körper. Immunisierungsversuche. Strassburg, 1907. 8°.
- THOMSON G. H. — Ueber den Durchgang Hetzcher Wellen durch Gitter. Leipzig, 1906. 8°.
- TÜRK F. — Ueber die adsorbierenden Eigenschaften verschiedener Kohle-Sorten. Strassburg, 1906. 8°.
- UNGEMACH H. L. — Die Erzlagerstätten des Weilertales. Strassburg, 1907. 8°.
- WUEST A. — Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Wellenbewegungen und einzelnen Stössen in ein- und zweiseitig von Wasser begrenzten Membranen mit Berücksichtigung der Verhältnisse im Ohr. Strassburg, 1906. 8°.
- ZAHN K. — Constructive Bestimmung der Haupttaxen und der Umrise einer Fläche zweiten Grades, die durch einen Kreis und vier Punkte des Raumes bestimmt ist. Strassburg, 1906. 8°.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

- Serie 1^a — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei, Tomo XXIV-XXVI.
- Serie 2^a — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1^a TRANSUNTI.
2^a MEMORIE della Classe di scienze fisiche,
matematiche e naturali.
3^a MEMORIE della Classe di scienze morali,
storiche e filologiche.
- Vol. IV. V. VI. VII. VIII.
- Serie 3^a — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. I-XIII.
- Serie 4^a — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Vol. I-VII.
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. I-X.
- Serie 5^a — RENDICONTI della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Vol. I-XVII. (1892-1908). 2^o Sem. Fasc. 10^o.
RENDICONTI della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. I-XVI. (1892-1908). Fasc. 3^o.
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Vol. I-VII. Fasc. 4^o.
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI
DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.^o — Roma, Torino e Firenze.

ULRICO HOEPLI. — Milano, Pisa e Napoli.

INDICE.

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 22 novembre 1908.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

| | |
|---|----------|
| <i>Ricco</i> . Lo spetteliografo del R. Osservatorio di Catania | Pag. 529 |
| <i>Levi-Civita</i> . Sull'attrazione newtoniana di un tubo sottile | " 535 |
| <i>Nasini e Levi</i> . Radioattività di alcune emanazioni gassose italiane | " 551 |
| <i>Viola</i> . Sull'associazione del rutilo con l'ematite | " 554 |
| <i>Bottazzi e Scalinci</i> . Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina | " 566 |
| <i>Quintili</i> . Sulla continuità di un integrale rispetto ad un parametro (pres. dal Socio <i>Cerruti</i>). | " 571 |
| <i>Del Re</i> . Sulla Astatica nello spazio a 4 dimensioni (pres. <i>Id.</i>) (*) | " 575 |
| <i>Id.</i> Il più generale metodo di rappresentazione che serve di base alla Geometria descrittiva ordinaria (pres. <i>Id.</i>) (*) | " " |
| <i>Accolla</i> . Nuove ricerche sull'azione del campo magnetico sui depositi metallici ottenuti per ionoplastica (pres. dal Socio <i>Blaserna</i>) (*) | " " |
| <i>Tenani</i> . Il fenomeno di Zeeman e il secondo principio della termodinamica (pres. dal Corresp. <i>Battelli</i>) (*) | " " |
| <i>Rolla</i> . Contributo alla teoria delle soluzioni colloidali (pres. dal Socio <i>Righi</i>) (*) | " " |
| <i>La Rosa</i> . Alcuni nuovi fatti sulla visione degli occhi astigmatici e normali e loro interpretazione (pres. dal Corresp. <i>Macaluso</i>) (*) | " " |
| <i>Angelico</i> . Trasformazioni dei diazopirrolidi (pres. dal Corresp. <i>Angeli</i>) (*) | " " |
| <i>Marzetti</i> . Intorno all'azione della luce ultravioletta su d'uno spinterometro (pres. dal Corresp. <i>Battelli</i>). | " 576 |
| <i>Mascarelli</i> . Sulle proprietà dell'idrato di difeniliodonio e di alcuni suoi derivati (pres. dal Socio <i>Cramercian</i>) | " 580 |
| <i>Olivari</i> . Sui polioiduri (pres. <i>Id.</i>) | " 584 |
| <i>Rimini</i> . Sui prodotti di ossidazione dell'artemisina (pres. dal Socio <i>Cannizzaro</i>). | " 590 |
| <i>Serra</i> . Ricerche su rocce eruttive basiche della Sardegna settentrionale (pres. dal Socio <i>Ströväry</i>) | " 597 |
| <i>Vinassa de Regny e Gortani</i> . Nuove ricerche geologiche sul nucleo centrale delle Alpi Carniche (pres. dal Socio <i>Taramelli</i>) | " 603 |
| <i>Levi e Castellani</i> . Sopra alcuni borati elettrolitici (pres. dal Socio <i>Nasini</i>). | " 613 |
| MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI | |
| <i>Ena</i> . Intorno alla rotazione dei corpi muniti di movimenti ciclici stazionari (pres. dal Socio <i>Volterra</i>) | " 617 |
| BULLETTINO BIBLIOGRAFICO | " 618 |

(*) Questa Nota verrà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908.

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 6 dicembre 1908.

Volume XVII.º — Fascicolo II.º

2.º SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRITÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonché il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - a) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - b) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - c) Con un ringraziamento all'autore. - d) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto è a loro carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 6 dicembre 1908.

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *I polisolfuri di idrogeno e la crioscopia.* Nota del Socio E. PATERNÒ.

Bruni e Borgo ⁽¹⁾ hanno recentemente tentato di stabilire la formula dei polisolfuri d'idrogeno determinando il p. m. in bromomorfo di miscugli, di composizione empirica nota, di zolfo e polisolfuri, e deducendo col calcolo il p. m. e però la composizione del polisolfuro. In una lettura fatta nelle riunioni di Firenze della Società pel progresso delle Scienze, ho manifestato il dubbio che il metodo, per le sue indeterminatezze, non conducesse a risultati attendibili, perchè anche nel caso più semplice in cui si fosse trattato delle soluzioni dello zolfo in *un solo* polisolfuro d'idrogeno, il risultato dipendeva dalla costante di abbassamento nel bromoformio, e dal peso molecolare dello zolfo. Ora la costante nel bromoformio ($K = 144$) non è un numero sicuro, ed il p. m. dello zolfo non ha mai dato numeri corrispondenti con precisione al S_8 . Per la costante $K = 144$ basta leggere la Memoria di Ampola e Manuelli, che la determinarono, per persuadersi che essa è la media di numeri abbastanza diversi, ed ha solo valore per le ordinarie determinazioni di peso molecolare. In quanto al p. m. dello zolfo gli studi importantis-

⁽¹⁾ Gazz. chim., t. XXXVIII, I, pag. 287.

simi e rigorosi che sono stati fatti, sia col metodo della densità di vapore, sia con quelli ebullioscopico e crioscopico, se hanno permesso di concludere che l'ipotesi più attendibile è quella di ammettere la molecola S_8 , non hanno mai dato numeri precisi.

Ed anzi dopo i lavori di Herz, di Garelli e Borsani, di Orndorff e Terrase, bisogna non dimenticare che gli studi di Orloff⁽¹⁾ hanno provato che tutte le varietà di zolfo (amorfo, prismatico, ottaedrico) si comportano egualmente crioscopicamente, e che in soluzione nella benzina e nella dimetilnilina portano a complessità molecolari variabilissime. Che se i dati degli autori che conducono a calcolare in soluzione la molecola dello zolfo formata da 1 a 7,4 atomi possono essere discussi, essi però provano che la molecola S_8 non può considerarsi come dato crioscopico indiscutibile.

Il Bruni, nella discussione che seguì alla mia lettura ed alla quale per l'ora tarda non mi fu consentito prender parte, affermava che egli e Borgo non avevano fatto altro che applicare un metodo che era stato per la prima volta applicato da me e Peratoner⁽²⁾, e quasi contemporaneamente da Noyes e Leblanc⁽³⁾ nello studio del comportamento dell'iodio nella soluzione in ioduro potassico, ed anche più recentemente da me e Oliveri⁽⁴⁾ nello studio delle soluzioni di cloro in acido cloridrico. La risposta forse destinata a produrre una certa impressione, è tutt'altro che esatta. Nelle ricerche che egli ha rammentato si trattava di conoscere se l'iodio ed il cloro si combinavano in soluzione all'ioduro di potassio ed all'acido cloridrico, nel quale caso, aggiungendo iodio e cloro alle accennate soluzioni, sino a quando tali elementi entravano in combinazione, non doveva aversi mutazione nel numero delle molecole, e però non doveva mutare la temperatura di congelamento della soluzione primitiva. La conclusione quindi era dipendente da un solo dato, cioè dalla determinazione della temperatura di congelamento. Nel caso invece di Bruni e Borgo, oltre che dalla temperatura di congelamento, il risultato dipende dal valore della costante K e dalla complessività della molecola dello zolfo. La differenza è così evidente che ogni insistenza sarebbe oziosa.

Ma poichè il Bruni non ha creduto che le mie osservazioni fossero fondate, e poichè si tratta di argomento di una certa importanza, ho voluto sottoporre a controllo il metodo di Bruni e Borgo, studiando il comportamento in cloroformio di una soluzione di zolfo in solfuro di carbonio. Le condizioni sono qui analoghe a quelle di Bruni e Borgo, con la differenza che il polisolfuro di idrogeno, di composizione ignota, è sostituito dal CS_2 e che la quantità totale di zolfo, che nel caso di Bruni e Borgo, è divisa

(1) Giornale della Società fisico-chimica russa, 1903, pag. 642.

(2) Gazz. chim. ital. t. XXI, I, p. 110.

(3) Zeitschrift f. Phys-Chemie, 1890.

(4) Rendiconti della Società Chimica, V, 211.

in modo indeterminato, parte allo stato libero e parte allo stato di combinazione con l'idrogeno, nel caso mio si sa con precisione come è ripartita; e però si può dedurre quanto sia attendibile, o meno, il processo.

Ma prima di esporre il risultato delle mie esperienze, è bene fermarsi ancora un momento sul lavoro di Bruni e Borgo. Essi (loc. cit., pag. 188) dicono che col loro metodo è facile calcolare quale peso molecolare apparente dovrebbe aversi se in *soluzione esistessero molecole di H_2S_5 , H_2S_6 ed H_2S_7 o un miscuglio di queste*. Ora ciò è tutt'altro che esatto; nel caso del miscuglio il calcolo è indeterminato, ed i miscugli più vari possono dare gli stessi risultati quando il rapporto fra il numero degli atomi d'idrogeno e di solfo sia costante, e quando non muti il numero totale delle molecole. Così, passando anche alle osservazioni contenute nella tavola riassuntiva (p. 290) è chiaro che il calcolato per il miscuglio $H_2S_6 + 4H_2S_7$, resta lo stesso per tutti i miscugli di 5 mol. nelle quali i 34 atomi di zolfo siano distribuiti in un modo qualunque nelle cinque coppie di H_2 . Nè queste osservazioni diminuiscono di valore per la dichiarazione degli autori che in base alle loro esperienze non sarebbe possibile dedurre se ad es. si abbiano molecole H_2S_6 o miscele in proporzioni eguali di H_2S_5 ed H_2S_7 , perchè la loro conclusione principale e definitiva è questa: *le nostre esperienze conducono alla conclusione che in soluzione possono esistere, secondo la composizione del liquido da cui si parte, differenti molecole e così H_2S_5 , H_2S_6 ed H_2S_7* . Ed è questo che, per le ragioni su esposte, a me sembra che sia tutt'altro che provato, in base ai risultati crioscopici, nei quali non è inoltre escluso che possa influire la facilità con la quale i polisolfuri d'idrogeno si scindono in solfo ed H_2S .

Queste considerazioni mostrano all'evidenza che anche quando potesse provarsi che il metodo indiretto seguito dal Bruni e Borgo, per determinare crioscopicamente il peso molecole di una sostanza mischiata con *un'altra* di peso molecolare noto, potesse ricevere delle pratiche applicazioni, resterebbe sempre provato che le conclusioni di Bruni e Borgo sono arbitrarie e non potevano dedursi dalle loro esperienze.

Ma ritornando al problema nella sua generalità, rammenterò che nel 1895 ⁽¹⁾ Tanatar, Choina e Kozineff studiarono la depressione di alcuni corpi nel miscuglio di acqua ed alcoli e sono venuti al risultato che aggiungendo all'acqua il 10 o il 20 % di alcoli etilico e metilico, le depressioni che si ottengono con varie sostanze non mutano sensibilmente da quelle ottenute nell'acqua sola, ma ciò per i corpi organici non elettroliti ⁽²⁾; mentre i sali in generale danno una depressione molto più grande che nell'acqua sola. Ciò serve a confermare quanto ho detto sulle incertezze che presenta il metodo

⁽¹⁾ Gli a. affermano che anche lo zucchero, come gli elettroliti, dà una depressione doppia, ma le loro esperienze non sono confermate.

⁽²⁾ Zeitschr. f. Phy. Chemie, t. XV, pag. 124.

di Bruni e Borgo, e serva pure a mostrare che il caso del miscuglio di solfuro di carbonio e zolfo è più adatto a favorire risultati attendibili, di quello dello zolfo e di un polisolfuro d'idrogeno.

Prima di sperimentare col miscuglio di solfuro di carbonio e zolfo, ho voluto esaminare il comportamento del solfuro di carbonio nel bromoformio. Ecco i risultati ottenuti:

I.

Bromoformio gr. 31,4024.

| Sostanza | % | abbass. | peso molecolare calcolato con $K = 144$ | K |
|----------|--------|---------|--|--------|
| 0,0454 | 0,1444 | 0,28 | 74 | 147,36 |
| 0,1372 | 0,4368 | 0,82 | 76 | 142,77 |
| 0,2244 | 0,7241 | 1,33 | 77 | 139,59 |
| 0,3072 | 0,9782 | 1,86 | 75 | 144,51 |
| 0,4838 | 1,5404 | 2,82 | 78 | 139,11 |
| 0,5894 | 1,8768 | 3,25 | 80 | 131,00 |
| 0,7188 | 2,2889 | 3,89 | 84 | 129,66 |
| 0,9368 | 2,9832 | 4,99 | 86 | 124,53 |
| 1,3443 | 4,2803 | 7,01 | 87 | 124,45 |

II.

Bromoformio gr. 37,316.

| | | | | |
|--------|------|------|----|--------|
| 0,5904 | 1,58 | 2,78 | 81 | 133,72 |
| 0,7151 | 1,93 | 3,34 | 80 | 131,51 |
| 0,8852 | 2,37 | 4,02 | 84 | 128,91 |
| 1,0342 | 2,77 | 4,62 | 86 | 126,75 |
| 1,1787 | 3,15 | 5,32 | 85 | 128,35 |
| 1,3236 | 3,54 | 6,02 | 84 | 129,27 |

Il p. m. teorico del CS_2 è 76.

Questi risultati mostrano che il solfuro di carbonio nel bromoformio non ha comportamento anormale, ma che per avere risultati buoni bisogna sperimentare con soluzioni di concentrazione non superiore a 0,5 %.

Ecco ora i risultati ottenuti con miscugli di zolfo e solfuro di carbonio:

I.

Bromoformio gr. 20,3619.

Composizione del miscuglio: solfo gr. 0,3132 + CS_2 gr. 1,2578

| | % 19,94 | | 80,05 | |
|----|----------|------------------|--------------|-----------------|
| | sostanza | sostanza per 100 | abbassamento | coefficiente |
| | | | | p. m. apparente |
| 1. | 0,2945 | 1,4463 | 2,17 | 1,5000 |
| 2. | 0,4558 | 2,2385 | 3,29 | 1,4648 |
| 3. | 0,8040 | 3,9484 | 5,61 | 1,4209 |
| | | | | 96,0 |
| | | | | 98,0 |
| | | | | 101,3 |

II.

Bromoformio gr. 28,3977.

Composizione del miscuglio: solfo gr. 0,7381 + CS₂ gr. 3,0460

| | | | % 19,50 | 80,50 | |
|----|--------|--------|---------|-------|------|
| 4. | 0,1899 | 0,6686 | 1,22 | 1,823 | 98,9 |
| 5. | 0,2884 | 1,0148 | 1,73 | 1,704 | 84,5 |
| 6. | 0,4299 | 1,4914 | 2,48 | 1,596 | 90,2 |
| 7. | 0,6517 | 2,2948 | 3,49 | 1,525 | 94,4 |
| 8. | 0,9448 | 3,3974 | 4,93 | 1,451 | 99,2 |

III.

Bromoformio gr. 30,3683.

Composizione del miscuglio: solfo gr. 0,7986 + CS₂ gr. 3,6289

| | | | % 18,03 | 81,96 | |
|-----|--------|-------|---------|-------|-------|
| 9. | 0,2602 | 0,837 | 1,33 | 1,589 | 90,6 |
| 10. | 0,4261 | 1,403 | 2,18 | 1,553 | 92,7 |
| 11. | 0,5975 | 1,967 | 2,94 | 1,484 | 97,0 |
| 12. | 0,9365 | 3,082 | 4,51 | 1,463 | 98,4 |
| 13. | 1,2994 | 4,278 | 6,17 | 1,442 | 99,8 |
| 14. | 1,4191 | 4,643 | 6,59 | 1,419 | 101,4 |

Se in base a questi dati si calcola l'abbassamento termometrico che avrebbero dovuto dare teoricamente i miscugli sopraccennati di zolfo e solfuro di carbonio, ammesso le formole CS₂, S₈ e la costante K = 144 si hanno i seguenti numeri:

| | abbiamo trovato | abbiamo calcolato | differenza |
|-----|-----------------|-------------------|------------|
| 1. | 2,17 | 2,35 | — 0,18 |
| 2. | 3,29 | 3,64 | — 0,37 |
| 3. | 5,61 | 6,42 | — 0,74 |
| 4. | 1,22 | 1,09 | + 0,13 |
| 5. | 1,73 | 2,08 | — 0,35 |
| 6. | 2,48 | 2,40 | + 0,08 |
| 7. | 3,49 | 3,75 | — 0,26 |
| 8. | 4,93 | 5,55 | — 0,62 |
| 9. | 1,33 | 1,38 | — 0,05 |
| 10. | 2,18 | 2,32 | — 0,14 |
| 11. | 2,94 | 3,25 | — 0,31 |
| 12. | 4,51 | 5,09 | — 0,58 |
| 13. | 6,17 | 7,06 | — 0,89 |
| 14. | 6,59 | 7,67 | — 1,08 |

Eliminando i dati delle esperienze n. 3, n. 8, n. 12, 13 e 14, perchè essendo relativi a concentrazioni molto elevate, si allontanano troppo dalla media, e prendendo la media degli altri soltanto si trova che fra i dati sperimentali e quelli calcolati vi è una differenza del 6,8%. Però bisogna riflettere che questo errore, nel caso ipotetico nel quale si cerca il p. m. del solfuro di carbonio, si cumula tutto sopra di esso, e perciò essendo nei miscugli sperimentati la proporzione fra S_8 e CS_2 di 1 a 4 all'incirca, l'errore medio sull'abbassamento termometrico si può stabilire ad 8,5%.

Naturalmente in questo calcolo potrebbero introdursi delle correzioni, in base ai dati di fatto forniti dal solfuro di carbonio e dallo zolfo sciolti separatamente in bromoformio, qualora volesse studiarsi l'andamento del fenomeno in generale; ma allora ci allontaneremmo dalle condizioni in cui la questione è posta dal lavoro di Bruni e Borgo.

Ora osservando che nel caso di Bruni e Borgo si trattava di decidersi tra formole quali H_2S_5 , H_2S_6 , H_2S_7 , H_2S_8 ed anche H_2S_9 e che fra i pesi molecolari di due successive di queste formole vi è una differenza che varia da 16,2% (H_2S_5 e H_2S_6) ad 11,0 (H_2S_8 ed H_2S_9) si scorge che, nelle condizioni più favorevoli, l'errore sperimentale può essere di più di mezzo atomo di zolfo per molecola di polisolfuro.

Ma senza bisogno di ulteriore discussione o di nuove esperienze, che il metodo indiretto di Bruni e Borgo, non era tale da condurre a risultati sicuri è stato provato in modo inconfutabile dalle recenti e molto belle ricerche di J. Bloch e I. Höhn⁽¹⁾, i quali hanno dimostrato che il polisolfuro d'idrogeno grezzo, non è già un miscuglio di H_2S_5 , H_2S_6 , H_2S_7 e forse anche H_2S_9 , ma contiene invece i due solfuri H_2S_2 ed H_2S_3 che gli autori hanno separato allo stato di purezza, determinandone le principali costanti fisiche. E questi risultati, in antitesi (Gegensatz) a quelli di Bruni e Borgo, sono stati confermati da R. Schenck e V. Falcke⁽²⁾.

Le mie osservazioni non avevano dunque altro scopo, se non quello di far vedere che dalla crioscopia non deve pretendersi più di quanto essa possa dare; e che un indirizzo diverso non sia scevro di pericolo è confermato da due comunicazioni fatte alla nostra Accademia nel luglio e nell'ottobre ultimi.

Nella prima Pellini e Pedrina determinando le curve di fusione e di solidificazione delle miscele di selenio e di iodio, hanno conchiuso che *il selenio e l'iodio non formano nessun composto fra loro*, mentre che dal diagramma da essi ottenuto risulta soltanto provato che il composto si decompone anche prima di raggiungere la temperatura dell'eutectico.

Nella seconda l'Olivari da talune determinazioni crioscopiche del selenio in soluzione nel iodio conclude: *Non vi ha dunque alcun dubbio che il peso*

(¹) Berichte, t. XLI, pag. 1961; 13 giugno 1908.

(²) Berichte, t. XLI, pag. 2600, 25 luglio 1908.

molecolare del selenio sciolto in iodio corrisponda alla molecola $\text{Se}_2 = 158,4$. Ora non soltanto il dubbio sussiste, ma può anche affermarsi che la conclusione dell'Olivari sia molto affrettata. Risulta infatti dalle ricerche di Bekmann ⁽¹⁾ che il selenio in soluzione nel fosforo e nell'ioduro di metilene ha la molecola assai prossima ad Se_8 .

Ora quando è noto che lo zolfo nei vari solventi ha, tranne che in soluzioni diluitissime, la molecola egualmente complessa S_8 , e che perchè essa si dissocia in molecole S_2 è necessario portarne il vapore ad altissima temperatura, non è presumibile che ciò faccia il selenio alla temperatura di 113° , tanto inferiore a quella del suo punto di fusione. Una simile ipotesi per essere creduta deve essere altrimenti provata. Se non fosse per le esperienze di Pellini e Pedrina, i risultati dell'Olivari troverebbero facile spiegazione ammettendo la formazione del composto Se_2I_2 .

Matematica. — *La massima deviazione accidentale e le osservazioni del tenente Mazzuoli sui risultati dei tiri.* Nota del Corrispondente P. PIZZETTI.

1. Il compianto tenente di vascello Alberto Mazzuoli, rimasto vittima, il dì 24 ottobre u. s., dello scoppio accidentale di una granata al Balipedio di Viareggio, mi aveva, nello scorso aprile, comunicati i risultati di numerose ricerche statistiche da lui eseguite sulle deviazioni accidentali nei tiri al cannone ⁽²⁾.

L'argomento di tali statistiche è il seguente: Sia X_n la deviazione massima (in una determinata direzione e in un dato piano verticale) di un tiro, rispetto alla media, in una serie di n tiri, e sia R_n il rapporto fra X_n e la così detta *deviazione probabile* (la cui definizione corrisponde a quella dell'errore probabile di Gauss). Il Mazzuoli osservava come dalle sue ricerche numeriche risultasse che questo R_n può considerarsi come una *quantità statistica fissa per ogni dato valore di n* . Inutile dire che colla locuzione *quantità statistica fissa* non s'intende significare che quel rapporto abbia ugual valore nelle differenti serie; vogliamo dire che, facendo la media dei valori di R_n per un certo numero m di serie, ciascuna composta di n tiri, si arriva ben presto a un numero fisso, al quale i risultati di quante si vogliono nuove serie analoghe non portano modificazione sensibile. Ma di

⁽¹⁾ Zeits. f. Phy. Chemie, t. XXII, p. 614, e t. XLVI, p. 853.

⁽²⁾ Rendo grazie al Ministero della Marina che mi ha gentilmente concesso di esaminare i registri originali delle statistiche del Mazzuoli, e ai sigg. tenenti di vascello Bettioli e Bertagna, il primo comandante attuale del Balipedio, il secondo collaboratore del Mazzuoli nelle ricerche di cui qui si tratta, i quali, con somma cortesia, mi hanno fornito le spiegazioni di cui abbisognavo.

più questo rapporto R_n si manifesta, secondo le osservazioni del Mazzuoli, *variabile in modo molto regolare col variare del numero n dei tiri componenti la serie.*

Di un tale fenomeno regolare il Mazzuoli desiderava che io gli dessi una rappresentazione analitica, in base alla ordinaria teoria degli errori accidentali, che, come di solito, si ritiene potersi applicare ai risultati dei tiri. Di questa rappresentazione analitica è oggetto la seguente Nota, nella quale, com'è naturale, il problema trattato è *la ricerca del valor medio del rapporto fra il massimo errore e l'errore probabile in una serie di n osservazioni.* Ma con questo scritto, non tanto m'interessa il presentare una nuova formola, quanto offrire un esempio, che ritengo veramente notevole, di verificazione sperimentale della legge di probabilità degli errori, e con questo rendere un, per quanto lieve, tributo d'onore alla memoria del compianto ufficiale. Il quale, benchè giovane assai, aveva già resi eminenti servigi alla R. Marina, sia come insegnante nell'Accademia Navale, sia come direttore del Balipedio di Viareggio, sia nella Navigazione e nelle delicate funzioni amministrative. Aggiungerò che lo stesso tenente Mazzuoli aveva, nella Rivista Marittima del gennaio del corrente anno, data una interpretazione approssimata di altri risultati statistici, analoghi a quelli di cui qui si tratta, ma dedotti con principio un poco differente.

2. Sia x l'errore massimo (in valore assoluto) in una serie di n osservazioni di egual precisione, sia $P_x dx$ la probabilità che esso sia compreso fra x e $x + dx$. Rappresenterà

$$(1) \quad X_n = \int_0^{\infty} x P_x dx$$

il valore medio di x , ossia la media aritmetica dei valori che x assumerebbe in infinite serie, ciascuna di n osservazioni. Se ϱ è l'errore probabile, il rapporto $X_n:\varrho$ è il valore teorico del numero R_n dianzi considerato. Ora è facile vedere che, assunta la solita legge esponenziale per gli errori accidentali, e detta h la misura di precisione, la P_x è proporzionale a

$$e^{-h^2 x^2} \left\{ \int_0^x e^{-h^2 t^2} dt \right\}^{n-1},$$

poichè, se x è l'errore massimo in una serie di n osservazioni, ve ne saranno $n - 1$ inferiori ad x .

Posto

$$hx = z,$$

potremo dunque scrivere

$$(2) \quad P_x = H e^{-z^2} \varphi^{n-1} \quad \left(\varphi = \int_0^z e^{-t^2} dt \right)$$

dove H è indipendente da z ed è determinata dalla condizione

$$\int_0^{\infty} P_x dx = 1.$$

Con queste posizioni la (1) dà

$$(3) \quad X_n = \frac{1}{h} \frac{\int_0^{\infty} z e^{-z^2} \cdot \varphi^{n-1} \cdot dz}{\int_0^{\infty} e^{-z^2} \cdot \varphi^{n-1} \cdot dz}.$$

Per avere R_n basterà poi dividere questo risultato per ϱ ed osservare che

$$\varrho h = 0,4769 \dots$$

3. La integrazione indicata nel numeratore della formola (3) non ho saputo ottenere in termini finiti se non pel caso $n = 3$. Il risultato esatto, per questo caso, è dato nel paragrafo ultimo della presente Nota.

Per un qualunque valore di n , ho ricorso al metodo tenuto da Laplace in casi simili, dello sviluppare in serie di Taylor il logaritmo della funzione integranda, assumendo come valore iniziale quello che rende *massima* la probabilità.

Osservando che

$$\frac{d\varphi}{dz} = e^{-z^2},$$

dalla (2) deduciamo

$$\frac{d}{dz} \log P_x = -2z + \frac{n-1}{\varphi} e^{-z^2}.$$

Il valore δ di z che rende massima la P_x è dunque fornito dall'equazione

$$(4) \quad 2\delta \cdot e^{\delta^2} \cdot \varphi(\delta) = n - 1.$$

Si hanno, com'è noto, delle tabelle numeriche pel calcolo dell'espressione

$$\Theta(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt.$$

Introducendo questa nella (4), l'equazione diventa

$$(4') \quad \delta e^{\delta^2} \Theta(\delta) = \frac{n-1}{\sqrt{\pi}},$$

dalla quale non è difficile ricavare, coll'interpolazione, il valore di δ cor-

rispondente a un dato valore di n . Per comodità degli eventuali riscontri, do qui i valori del prodotto

$$D = \delta \cdot e^{\delta^2} \cdot \Theta(\delta)$$

per differenti valori di δ

| δ | D | δ | D | δ | D |
|----------|--------|----------|--------|----------|---------|
| 0 | 0 | 1,05 | 2,7273 | 1,36 | 8,1752 |
| 0,5 | 0,3341 | 1,10 | 3,2469 | 1,37 | 8,4789 |
| 0,6 | 0,5193 | 1,15 | 3,8674 | 1,38 | 8,7947 |
| 0,7 | 0,7745 | 1,20 | 4,6105 | 1,39 | 9,1230 |
| 0,8 | 1,1259 | 1,25 | 5,5036 | 1,40 | 9,4648 |
| 0,9 | 1,6122 | 1,30 | 6,5804 | 1,41 | 9,8202 |
| 1,0 | 2,2907 | 1,35 | 7,8830 | 1,42 | 10,1902 |

Pongasi ora

$$z = \delta + u \quad \text{vale a dire} \quad x = \frac{\delta + u}{h}$$

e si sviluppi in serie $\log P_x$ per le potenze intere positive di u . Si otterrà, con calcoli che non presentano alcuna difficoltà, e nei quali naturalmente bisogna tener conto che δ soddisfa alla (4),

$$P_x = P_0 e^{-Au^2 + Bu^3 + \dots} = P_0 (1 + Bu^3 + \dots) e^{-Au^2}$$

dove P_0 è il valore di P_x corrispondente a $z = \delta$, e dove

$$A = 1 + \frac{n}{n-1} 2\delta^2$$

$$B = \frac{2\delta}{3} \left\{ \frac{n(n+1)}{(n-1)^2} 2\delta^2 - 1 \right\}.$$

Sostituendo questa espressione di P_x nella (1), gli integrali dovrebbero essere estesi da $-\delta$ a $+\infty$. Ma seguendo anche in ciò l'esempio dato da Laplace per simili casi, osserveremo che le funzioni integrande assumono valori estremamente piccoli per valori di u alquanto differenti da zero, e però senza errore sensibile estenderemo le integrazioni da $-\infty$ a $+\infty$. Avremo così

$$(6) \quad X_n = \frac{P_0}{h^2} \int_{-\infty}^{\infty} (\delta + u) (1 + Bu^3) e^{-Au^2} du$$

dove P_0 è determinata dalla condizione

$$\frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} P_x du = 1$$

ossia

$$\frac{P_0}{h} \int_{-\infty}^{\infty} (1 + Bu^3) e^{-Au^2} du = 1$$

donde

$$P_0 = h \sqrt{\frac{A}{\pi}}.$$

Si ha poi

$$\int_{-\infty}^{\infty} u e^{-Au^2} du = 0, \quad \int_{-\infty}^{\infty} u^4 e^{-Au^2} du = \frac{3\sqrt{\pi}}{4A^{5/2}}.$$

Con queste avvertenze si ha senza difficoltà dalla (6)

$$X_n = \frac{\delta}{h} + \frac{3B}{4A^2 h}.$$

Introducendo le espressioni sopra indicate per A e B, dividendo per q ed osservando che $qh = 0,4769$ abbiamo finalmente il rapporto cercato

$$(7) \quad R_n = \frac{\delta}{0,4769} \left\{ 1 + \frac{\frac{n(n+1)}{(n-1)^2} 2\delta^2 - 1}{2 \left(1 + \frac{n}{n-1} 2\delta^2 \right)^2} \right\}.$$

Il valore di δ , lo ricordiamo, deve dedursi della formula (4).

4. Ecco i valori di R_n trovati per mezzo delle formule (4') e (7) per vari valori di n . Sono scritti di fronte i valori medi dello stesso R_n quali risultano dalle statistiche del tenente Mazzuoli, e, in un'ultima colonna, i numeri di serie dalle quali quei valori medi furono dedotti:

| n | R_n teorico | R_n osservato | Numero delle serie |
|-----|---------------|-----------------|--------------------|
| 3 | 1,95 | 1,78 | 116 |
| 4 | 2,17 | 2,12 | 65 |
| 5 | 2,31 | 2,24 | 116 |
| 6 | 2,46 | 2,44 | 99 |
| 8 | 2,64 | 2,57 | 54 |
| 9 | 2,72 | 2,72 | 97 |
| 10 | 2,79 | 2,75 | 68 |
| 12 | 2,90 | 2,92 | 70 |
| 16 | 3,08 | 3,02 | 44 |
| 18 | 3,15 | 3,18 | 42 |

La concordanza è assai buona: tendono generalmente ad essere alquanto maggiori i valori teorici; nè deve ciò far meraviglia poichè il nostro calcolo si riferisce ai *veri* errori, mentre l'osservazione riguarda gli *scostamenti dalla media*.

5. Nel caso di $n = 3$, la formula (3) può calcolarsi esattamente. Si ha infatti, colla integrazione per parti, osservando che $\frac{d\varphi}{dz} = e^{-z^2}$,

$$(8) \quad \int_0^{\infty} z e^{-z^2} \cdot \varphi^2 \cdot dz = \int_0^{\infty} e^{-2z^2} \cdot \varphi \cdot dz.$$

E col solito sviluppo in serie esponenziale

$$\varphi = \int_0^z e^{-t^2} dt = \sum_0^{\infty} (-1)^r \frac{z^{2r+1}}{r!(2r+1)}.$$

Sostituendo in (8) ed osservando che

$$\int_0^{\infty} e^{-2z^2} \cdot z^{2r+1} \cdot dz = \frac{r!}{2^{r+2}}$$

si ha

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} z e^{-z^2} \cdot \varphi^2 dz &= \sum_0^{\infty} \frac{(-1)^r}{(2r+1) 2^{r+2}} = \frac{1}{4} \left\{ 1 - \frac{1}{3 \cdot 2} + \frac{1}{5 \cdot 2^2} - \frac{1}{7 \cdot 2^3} + \right\} \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \operatorname{arc tang} \frac{1}{\sqrt{2}}. \end{aligned}$$

Si ha poi evidentemente

$$\int e^{-z^2} \cdot \varphi^2 \cdot dz = \frac{\varphi^3}{3}.$$

Quindi poichè $\varphi(0) = 0$, $\varphi(\infty) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$

$$\int_0^{\infty} e^{-z^2} \varphi^2 dz = \frac{1}{24} \pi^{3/2}.$$

Il valor medio di X_n dato dalla (2) è dunque nel caso $n = 3$,

$$X_3 = \frac{12}{h\pi\sqrt{2\pi}} \operatorname{arc tang} \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{0,9380}{h}.$$

Quindi

$$R_3 = \frac{X_3}{\varrho} = 1,96$$

valore pochissimo differente da quello (1,95) trovato col calcolo approssimato per mezzo della (7). La quale formula (7) dà poi tanto maggiore approssimazione, quanto più grande è n .

Zoologia. — *Intorno ad un nuovo Flebotomo*. Nota del Socio B. GRASSI.

Zoologia. — *Sulla classificazione delle Fillossere*. Nota del Socio B. GRASSI e di A. FOÀ.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Il più generale metodo di rappresentazione che serve di base alla Geometria descrittiva ordinaria*. Nota del prof. A. DEL RE, presentata dal Socio V. CERRUTI.

Il modo più generale di fare della Geometria descrittiva comune, consiste nel rappresentare lo spazio punteggiato sulle coppie di punti di un piano allineate con un fisso, in guisa che i piani vengano rappresentati da omologie; ovvero, ciò che vale la stessa cosa, nel rappresentare lo spazio di piani per mezzo delle omologie dotate di un centro fisso, in guisa che il punto d'intersezione di tre piani venga rappresentato dalla coppia comune alle tre omologie rappresentatrici di quei piani. Siffatte rappresentazioni sono possibili, poichè il gruppo delle omologie di un piano dotate di un centro fisso, quando vi si considerino pure le degeneri, costituisce una varietà entro la quale sono verificate proposizioni analoghe a quelle (postulati) sulle quali riposa la così detta linearità dello spazio punteggiato, e dello spazio dei piani. Si può a tale riguardo confrontare la mia Memoria: *Intorno ai metodi di rappresentazione della Geometria descrittiva*, pubblicata negli Atti dell'Accademia Pontaniana per gli anni 1904, M^a. n. 10, 1905 M^a. n. 5, 1906 M^a. n. 6. In questa Memoria io ho mostrato altresì come tutti gli usuali metodi di rappresentazione di cui si occupa la Geometria descrittiva suddetta possono essere derivati dall'unico metodo per immagini stereoscopiche (M^a. cit. del 1906), del quale si presentano puramente e semplicemente come casi particolarizzati (« metodo di Cousinery, metodo dei piani quotati »), o come casi particolarizzati ai quali faccia seguito l'intervento di ulteriori operazioni per proiezioni (« metodo di Monge, metodo delle proiezioni assonometriche »). Ora, io mi propongo in questo scritto di mostrare che, a meno di una trasformazione omografica, il modo più generale di rappresentazione di cui innanzi si parla, è un metodo per immagini stereoscopiche.

Tanto la via analitica che la sintetica conducono rapidamente allo scopo. Preferisco seguire la via analitica e usare coordinate proiettive generali, perchè queste conferiscono alla trattazione un'andatura più uniforme e più sbrigativa.

1. Assumiamo come piano di rappresentazione (quadro) il piano σ dei tre punti

$$X(\xi_1, \dots, \xi_4) \quad , \quad Y(\eta_1, \dots, \eta_4) \quad , \quad Z(\zeta_1, \dots, \zeta_4) ,$$

sicchè un punto qualunque di questo piano venga rappresentato da un'equazione della forma

$$(1) \quad \lambda_1 u_\xi + \lambda_2 u_\eta + \lambda_3 u_\zeta = 0 ,$$

ove $u_\chi = \sum_1^4 u_i \chi_i$, $\chi \equiv \xi, \eta, \zeta$, ed u_1, \dots, u_4 sono le coordinate omogenee di un piano.

Un'omologia qualunque in σ potrà allora essere rappresentata con equazioni della forma

$$(2) \quad \begin{cases} \tau \lambda'_1 = (u_0 + u_\xi) \lambda_1 + u_\eta \cdot \lambda_2 + u_\zeta \cdot \lambda_3 \\ \tau \lambda'_2 = u_\xi \cdot \lambda_1 + (u_0 + u_\eta) \lambda_2 + u_\zeta \cdot \lambda_3 \\ \tau \lambda'_3 = u_\zeta \cdot \lambda_1 + u_\eta \cdot \lambda_2 + (u_0 + u_\zeta) \lambda_3 \end{cases}$$

dove, come sopra, è $u_0 = \sum_1^4 u_i \theta_i$, ed è, inoltre, $(\xi \eta \zeta \theta) \neq 0$; perchè: 1°) le

(2), per

$$(3) \quad u_\xi \cdot \lambda_1 + u_\eta \cdot \lambda_2 + u_\zeta \cdot \lambda_3 = 0$$

danno $\tau \lambda'_i = u_0 \cdot \lambda_i$ ($i = 1, 2, 3$) sicchè la (3) è, nel piano σ , l'equazione di una retta di punti uniti per l'omografia Ω dalle (2): l'asse di Ω ;

2°) per $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 \dots (4)$, le stesse (2) danno

$$(5) \quad \tau \lambda'_i = (u_\xi + u_\eta + u_\zeta + u_0) \lambda_i \quad (i = 1, 2, 3)$$

sicchè il punto (4), cioè il punto di coordinate

$$v_i = \xi_i + \eta_i + \zeta_i \quad (i = 1, \dots, 4)$$

è, per la Ω , un punto unito generalmente fuori della (3): *il centro* di Ω . L'essere sulla (3) un tal punto implica, per le (4), che le u siano scelte in guisa da aversi, circostanza importante,

$$(6) \quad u_\xi + u_\eta + u_\zeta = 0 ,$$

equazione del punto (4).

2. Il determinante delle (2) è

$$(7) \quad \mathcal{A} = \begin{vmatrix} u_{\xi} + u_{\theta} u_{\eta} u_{\zeta} \\ u_{\xi} u_{\eta} + u_{\theta} u_{\zeta} \\ u_{\xi} u_{\eta} u_{\zeta} + u_{\theta} \end{vmatrix} = u_{\theta}^2 (u_{\xi} + u_{\eta} + u_{\zeta} + u_{\theta}),$$

e l'equazione caratteristica per gli elementi uniti è, invece,

$$\mathcal{A}(\sigma) = \begin{vmatrix} u_{\xi} + u_{\theta} - \sigma u_{\eta} u_{\zeta} \\ u_{\xi} u_{\eta} + u_{\theta} - \sigma u_{\zeta} \\ u_{\xi} u_{\eta} u_{\zeta} + u_{\theta} - \sigma \end{vmatrix} = (u_{\theta} - \sigma)^2 (u_{\xi} + u_{\eta} + u_{\zeta} + u_{\theta} - \sigma) = 0.$$

Da ciò si vede di nuovo, dopo aver constatato che $\sigma = u_{\theta}$ annulla i minori del 2° ordine di $\mathcal{A}(\sigma)$, che le (2) rappresentano un'omologia.

3. Le omologie Ω dipendono linearmente dai parametri $u_{\xi}, u_{\eta}, u_{\zeta}, u_{\theta}$, e sono tutte le omologie del piano $\sigma \equiv XYZ$ che hanno in comune il centro nel punto (6).

Alla omologia Ω data dai parametri $u_{\xi}, u_{\eta}, u_{\zeta}, u_{\theta}$, facciamo corrispondere il piano u'_1, u'_2, u'_3, u'_4 dato dalle formole:

$$(8) \quad \sigma' u'_1 = u_1, \sigma' u'_2 = u_2, \sigma' u'_3 = u_3, \sigma' u'_4 = u_4;$$

avremo una omografia nella quale il piano corrispondente di una data omologia contiene l'asse di questa; poichè, come si deduce da (3), le coordinate di un punto di tal asse sono, per $i = 1, \dots, 4$:

$$s_i = \lambda_1 \xi_i + \lambda_2 \eta_i + \lambda_3 \zeta_i,$$

e si ha: $u'_3 = \lambda_1 u_{\xi} + \lambda_2 u_{\eta} + \lambda_3 u_{\zeta} = 0.$

4. In grazia di (7) le omologie degeneri del gruppo si hanno allorchè

$$u_{\theta} = 0 \quad , \quad u_{\xi} + u_{\eta} + u_{\zeta} + u_{\theta} = 0;$$

i piani corrispondenti formano due stelle coi centri nei punti di coordinate

$$\theta_i \text{ e } \xi_i + \eta_i + \zeta_i + \theta_i = v_i + \theta_i \quad (i = 1, \dots, 4),$$

cioè in due punti T, V allineati col centro U, comune alle omologie del gruppo. I piani comuni alle due stelle rappresentano le omologie doppiamente degenerate del gruppo stesso, cioè le omologie in cui ogni punto dell'asse (il quale ora passa per U) forma coppia con un punto qualunque dell'asse stesso, in cui ogni punto del piano forma coppia con U, ed in cui U forma coppia con un punto qualunque del piano.

5. Le formule della omologia inversa di una data sono:

$$\tau\lambda_1 = \begin{vmatrix} \lambda'_1 & u_n & u_\zeta \\ \lambda'_2 & u_\theta + u_n & u_\zeta \\ \lambda'_3 & u_n & u_\theta + u_n \end{vmatrix} \equiv (u_\theta + u_n + u_\zeta)\lambda'_1 - u_n\lambda'_2 - u_\zeta\lambda'_3$$

$$\tau\lambda'_2 \equiv -u_\zeta\lambda'_1 + (u_\theta + u_\zeta + u_n)\lambda'_2 - u_n\lambda'_3$$

$$\tau\lambda'_3 \equiv -u_\zeta\lambda'_1 - u_n\lambda'_2 + (u_\theta + u_\zeta + u_n)\lambda'_3.$$

Per la coincidenza con le date occorre che si abbia

$$u_\theta + u_\zeta = -(u_n + u_\zeta + u_\theta)$$

$$u_\theta + u_n = -(u_\zeta + u_\zeta + u_\theta)$$

$$u_\theta + u_\zeta = -(u_\zeta + u_n + u_\theta);$$

ovvero:

$$u_\zeta + u_n + u_\zeta + 2u_\theta = 0.$$

I piani corrispondenti formano una stella col centro nel punto W, allineato coi punti

$$U \equiv u_\zeta + u_n + u_\zeta = 0 \quad , \quad T \equiv u_\zeta + u_n + u_\zeta + u_\theta = 0 \quad , \quad V \equiv u_\theta = 0$$

e separante, insieme ad U, armonicamente T e V, come si vede chiarissimamente dall'essere (simbolicamente)

$$U \equiv T - V \quad , \quad W \equiv T + V.$$

Ciò concorda con quanto venne detto alla citata M^a. del 1904 sulla rappresentazione delle omologie armoniche del gruppo.

6. Le omologie corrispondenti ai piani della stella (T), cioè ai piani pei quali è $u_\theta = 0$, degenerano in guisa che mentre in ognuna U corrisponde ad un punto qualunque, ad un punto situato sull'asse corrisponde un punto qualunque del raggio che lo proietta da U. Le omologie corrispondenti ai piani della stella (V), cioè ai piani pei quali $u_\zeta + u_n + u_\zeta + u_\theta = 0$, degenerano, invece, in guisa che in ognuna U ha per corrispondente un punto qualunque, ed un punto dell'asse è il corrispondente di un punto qualunque del raggio che lo proietta da U.

Combinando questi due fatti con quanto venne già rilevato in fine del n° 4, e che, del resto, è conseguenza dei fatti stessi riuniti insieme, si ha che, preso ad arbitrio un punto A nello spazio, e tracciati per A i piani $ATV \equiv \alpha$, $ATB \equiv \beta$, $AVB \equiv \gamma$, dove B è un punto qualunque fuori di α , se si pone

$$\sigma(\alpha, \beta, \gamma) \equiv a, b', c''$$

$$a(b', c'') \equiv A', A'',$$

sarà (A', A'') la coppia comune alle tre omologie rappresentatrici dei piani

α, β, γ ; epperò, per le (8), la coppia comune alle omologie rappresentatrici dei piani della stella (A): cioè la coppia rappresentatrice (vedi le parole di pref.) di A. Ma è, evidentemente, $A' \equiv \sigma\alpha\beta, A'' \equiv \sigma\alpha\gamma$; dunque, per essere $A \equiv \alpha\beta\gamma$, sarà pure $TA \cdot \sigma \equiv A', VA \cdot \sigma \equiv A''$. Vale a dire, nel metodo di rappresentazione istituito dalle (8), un punto qualunque dello spazio viene rappresentato dalle sue proiezioni, sul piano σ , fatte rispettivamente dai punti T ed V; o in altri termini, il metodo in esame è un metodo per immagini stereoscopiche con i centri in T, V, e col quadro in σ .

Così, osservando che per costituire una relazione di omografia generale fra le omologie del gruppo che consideriamo ed i piani dello spazio occorre al posto delle (8) porre le

$$u'_\alpha \equiv u_\alpha, u'_\beta \equiv u_\beta, u'_\gamma \equiv u_\gamma, u'_\delta \equiv u_\delta,$$

dove $u'_\chi \equiv \sum_1^4 \chi_i u_i$ ($\chi \equiv \alpha, \beta, \gamma, \delta$) e $(\alpha\beta\gamma\delta) \neq 0$, si conclude immediatamente la verità dell'affermazione che forma l'oggetto principale di questo scritto.

Meccanica. — *Sul moto di un corpo pesante intorno a un punto fisso.* Nota del prof. R. MARCOLONGO, presentata dal Socio V. CERRUTI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Nuove ricerche sull'azione del campo magnetico sui depositi metallici ottenuti per ionoplastica* (1). Nota del dottor G. ACCOLLA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

I.

Nell'eseguire le ricerche che sono oggetto della presente Nota, ho preso le mosse dalle esperienze i cui risultati in parte riferii in una mia pubblicazione (2), che riuscì incompleta perchè nel corso del mio lavoro, ad esperienze quasi ultimate, venne a mia conoscenza una Nota, allora recentissima, di Maurin (3), il quale, quantunque con disposizioni sperimentali ben diverse

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Catania.

(2) Boll. Acc. Gioenia, fasc. LXXXVIII (1906), e Riv. Scient. Ind., anno XXXVIII, pag. 33.

(3) Compt. rend., (1905), t. CXXI, pag. 1223.

dalle mie, s'era pure occupato dell'azione del magnetismo sulla polverizzazione catodica. Epperò sospesi il proseguimento delle ricerche intraprese, tanto più che gli insufficienti mezzi dei quali allora disponevo mi rendevano le esperienze molto laboriose.

II.

Nei tubi a gas rarefatti lungamente usati, ordinariamente la regione che sta di fronte al catodo si trova più o meno offuscata da un deposito metallico proveniente dalla disgregazione del metallo costituente l'elettrodo negativo operata dalla scarica; tutti i metalli subiscono la polverizzazione catodica e l'alluminio che ne sembra esente, a lungo andare viene anche esso corroso. E questo fenomeno, oggi di modesta importanza, era, in tempi relativamente non lontani, la base di una opinione (seguita da molti quando ancora le classiche esperienze di Lenard, di Perrin e di J. J. Thomson non avevano condotto alla moderna concezione dei raggi catodici) secondo la quale questi raggi non sarebbero altro che particelle staccate dal catodo e proiettate con grande velocità normalmente alla sua superficie.

La tecnica per ottenere su lastre di vetro delle lamine metalliche sottilissime per disgregazione catodica sino a pochi anni fa era incerta e confusa; fu Houllevigue (1) per il primo a definirla e a proporre, per qualche analogia con i depositi galvanoplastici, il nome di ionoplastica ai procedimenti mediante cui tali lamine si ottengono agevolmente.

Riferisco succintamente la descrizione della disposizione sperimentale usata, rimandando per maggiori dettagli alla mia Nota già citata.

Il recipiente ionoplastico è una campana, alta cm. 8,6 e avente cm. 8,8 di diametro, ottenuta tagliando nel mezzo una bottiglia di vetro; l'orlo inferiore spianato con sabbia fine è masticiato su una piattaforma di zinco a perfetta tenuta. Il catodo è un disco metallico del diametro di cm. 6,0, sostenuto da un tubo di ottone passante attraverso un tappo di sughero incassato e ben masticiato nel collo della campana. Superiormente il catodo è protetto da un disco di mica e il tubo d'ottone da un tubetto di vetro per impedire l'offuscamento della parte superiore della campana.

La piattaforma di zinco che fa da anodo è messa in ogni esperienza in comunicazione col suolo; su di essa si pone la lastrina di vetro da metallizzare e nella sua parte centrale trovasi un cilindretto di ferro dolce, del diametro di circa 7 mm., la cui base superiore coincide con il piano dell'anodo e la cui faccia inferiore concava si adatta perfettamente sulla espansione polare emisferica di una delle bobine di una elettrocalamita di Faraday, in maniera da divenirne un prolungamento.

La distanza tra i due elettrodi è di cm. 2,5.

(1) Journ. de Phys. (1905), t. IV, pag. 396.

Il vuoto nel recipiente ionoplastico vien fatto per mezzo d'una pompa Gaede, azionata da un motore elettrico e aiutata all'inizio d'ogni esperienza da una macchina pneumatica Bianchi; la pressione viene misurata mercè un provino di MacLeod, e il suo valore si è aggirato, nelle diverse esperienze, intorno ai 0,02 mm. di mercurio.

Le scariche sono fornite da un rocchetto d'induzione da 15 cm. di scintilla e munito di un buon interruttore a martello. Il polo negativo del secondario (si utilizzano le scariche di apertura) comunica col disco del recipiente ionoplastico, il positivo col suolo.

L'ambiente è poi tenuto secco per mezzo di anidride fosforica pura che si pone nel serbatoio apposito della pompa di Gaede.

III.

Appena il vuoto ha raggiunto il valore su indicato, s'incomincia a far passare la scarica nel recipiente ionoplastico; in sulle prime i gas che si sprigionano dagli elettrodi sono in tale quantità da far subire un piccolo aumento alla pressione: ma la pompa si tiene continuamente in azione, di modo che i gas vengono mano mano espulsi. Lo sprigionamento va gradatamente indebolendosi sino al punto che, regolando debitamente la velocità di rotazione del tamburo della pompa, la pressione si mantiene quasi costante e intorno a 0,02 mm. In certi casi, quando gli stessi elettrodi sono usati a lungo e quindi si sono spogliati, o quasi, dei gas aderenti alla loro superficie, la pompa, anche funzionando a moderata velocità, si è mostrata troppo rapida e l'ho dovuta fermare allo scopo di far riprendere alla pressione il valore suddetto, al quale corrisponde il maggior rendimento. Ad una pressione minore di 0,01 mm., la scarica incontra una certa resistenza nel suo passaggio, ad una pressione maggiore di 0,03 mm., il recipiente ionoplastico diventa dolce e la disgregazione del catodo si verifica con grande lentezza.

A seconda della natura del metallo costituente l'elettrodo negativo, la metallizzazione della lastrina di vetro si forma entro un tempo più o meno lungo; in capo a 30 minuti circa la superficie di essa comincia, guardata obliquamente, a mostrare una specie di splendore con tono metallico; giunte le cose a questo punto, l'esperienza procede piuttosto rapidamente e dopo un 20 minuti il deposito è bello e formato.

Prima di aprire la campana per prendere la lamina ottenuta, è bene aspettare una mezz'ora per fare raffreddare l'apparecchio. Durante questo tempo ho spesso esaminato quale sia l'andamento della pressione, giacchè i gas, anche dopo soppressa la scarica, cessano di sprigionarsi dagli elettrodi dopo un tempo piuttosto lungo. Ciò si vede dai numeri appresso riportati:

| | | | | | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| tempo in minuti | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| press. in mm. | 0,017 | 0,043 | 0,070 | 0,096 | 0,118 | 0,138 | 0,154 | 0,168 |

(il tempo 0 corrisponde all'istante in cui si sospende la scarica).

DEPOSITI DI BISMUTO. — *Lastrina 1.* Deposito ottenuto senza campo magnetico, spessore uniforme, colore giallo-bruniccio per trasparenza.

Lastrina 2. Deposito ottenuto con campo creato con corrente eccitatrice di 3 ampères; nella regione centrale il deposito è abbondante, ha forma circolare, con diametro di mm. 37 e sfuma rapidamente verso la regione periferica, dove la lamina ionoplastica è di spessore sensibilmente uniforme.

Lastrina 3. Deposito ottenuto con campo destato con corrente di 6 ampères; la lamina è del tutto simile alla precedente, con la sola differenza che in questa il deposito circolare più abbondante ha il diametro di 35 mm.

Lastrina 4. Deposito formato con campo magnetico ottenuto con corrente di 9 ampères; la lamina ionoplastica è perfettamente analoga alla 2^a e alla 3^a, il deposito centrale più abbondante ha il diametro di 32 mm.

Dalle varie esperienze eseguite sul bismuto, ho potuto desumere che questo metallo subisce facilmente la disgregazione catodica, che questa è, nei limiti di pressione entro i quali ho sperimentato, tanto più accentuata per quanto il vuoto è più spinto e che il campo magnetico, astrazione fatta dalla forma dei depositi, non ha influenza sensibile sulla sua entità.

DEPOSITI DI RAME. — *Lastrina 5.* Deposito ottenuto senza campo magnetico, spessore uniforme, colore verdastro per trasparenza.

Lastrina 6. Deposito formato nel campo magnetico creato con corrente di 3 ampères; la regione centrale dove il deposito è più abbondante, ha forma circolare, con diametro di mm. 37 e sfuma rapidamente verso la regione periferica di spessore minore e d'aspetto uniforme.

Lastrina 7. Deposito ottenuto nel campo creato con corrente di 6 ampères; questa lamina ionoplastica è affatto simile alla precedente, il diametro della regione circolare centrale è però di mm. 35.

Lastrina 8. Deposito ottenuto con campo magnetico destato con corrente di 9 ampères; la lamina è analoga alla 6^a e alla 7^a, solo che il diametro della regione centrale è di 32 mm.

I depositi 6, 7 e 8, per la loro forma sono pochissimo differenti da quelli ottenuti in condizioni identiche nel 1906; la lieve discordanza è facilmente spiegabile perchè allora usai un catodo di rame del commercio, mentre che ora ho sperimentato su rame elettrolitico.

Nella lunga serie di esperienze eseguite sul rame ho pure constatato quanto dissi innanzi sulla disgregabilità del bismuto; però il rame è un po' meno disgregabile di questo metallo.

DEPOSITI DI NICKEL. — *Lastrina 9.* Deposito ottenuto senza campo, spessore uniforme, grigio per trasparenza.

Lastrina 10. Deposito formato nel campo ottenuto con corrente di 3 ampères; regione centrale più spessa di forma circolare, del diametro di 42 mm., rapidamente sfumante verso la regione periferica di spessore minore e d'aspetto uniforme.

Lastrina 11. Deposito ottenuto nel campo destato con corrente di 6 ampères; perfettamente simile al precedente, però il diametro della regione centrale è di 38 mm.

Lastrina 12. Deposito ottenuto nel campo creato con corrente di 9 ampères; completa simiglianza con le lamine 10 e 11, ma il diametro della regione centrale è di 34 mm.

I depositi di nickel senza campo magnetico sono debolissimi; al contrario col campo magnetico sono relativamente intensi. Sulla disgregabilità di questo metallo c'è da osservare inoltre che in una prima fase dell'esperienza per circa mezz'ora, durante il passaggio della scarica, il catodo si disgrega stentatamente; in seguito, quando la disgregazione è bene iniziata, il deposito si forma bene alacremente. Il nickel è molto meno disgregabile del rame e del bismuto; ma i suoi depositi si formano, come al solito, tanto più facilmente per quanto più piccolo è il valore della pressione.

L'aspetto che la scarica presenta, nei quattro casi in cui ogni metallo è stato cimentato, è molto interessante perchè ha grande relazione con la forma del rispettivo deposito, ed io ho voluto eseguire delle fotografie dalle quali si rileva chiaramente che la luce negativa, nel caso che il campo non è eccitato, è distribuita quasi uniformemente, negli altri casi invece la luminosità negativa assume la forma del tubo di forza avente per sezione il catodo, e tale forma è tanto più profilata e tanto più ristretta in prossimità dell'anodo, per quanto più intenso è il campo magnetico.

V.

La forma che i depositi di bismuto e di rame assumono quando la disgregazione catodica si opera mentre agisce il campo magnetico, forma che è in strettissima dipendenza da quella che assume la luminosità negativa, si può facilmente spiegare supponendo col Maurin ⁽¹⁾, che le particelle metalliche, le quali si staccano dal catodo, siano cariche di elettricità e perciò siano obbligate a descrivere intorno alle linee di forza delle traiettorie, che più o meno debbono rassomigliare a delle eliche, giacenti su superficie pressochè cilindriche a sezione circolare, con diametro tanto più piccolo per quanto più intenso è il campo. Quindi, quantunque trattandosi di due metalli diamagnetici il campo dovrebbe avere l'effetto di diradare il deposito nella regione centrale della lastrina, ammessa la validità della suddetta supposizione, il concentrarsi delle particelle disgregate, quale risulta dall'esperienza, là dove il campo è più intenso, non sarebbe altro che l'effetto della forza magneto-elettrica del campo su tali particelle.

Intanto la regione centrale dei depositi di nickel nel campo magnetico è in tutti i casi più vasta di quella dei corrispondenti depositi di bismuto

(1) Loc. cit.

e di rame. Ora, se possiamo ritenere trascurabile l'azione ponderomotrice del campo sulle particelle di questi metalli, non si può ritenere inefficace quella che il campo esercita sulle particelle di nickel; e siccome in questo caso l'azione ponderomotrice del campo e l'azione magnetoelettrica sarebbero concordanti, dovrebbe risultare sulla lamina ionoplastica un impicciolimento della regione centrale dove il deposito è più spesso.

Questa deduzione però è solo apparentemente in discordanza con i risultati dell'esperienza: nel caso del bismuto e del rame, di tutte le particelle che si staccano dal catodo, soltanto quelle le cui traiettorie non si allontanano notevolmente dalle direzioni delle diverse linee di forza risentiranno l'azione del campo; nel caso del nickel invece, quasi la totalità delle particelle, che partono in tutte le direzioni da ogni punto del catodo, subisce l'azione concentratrice del campo magnetico. A conferma di queste idee sta il fatto che la regione cilindrica della campana ionoplastica compresa tra i due elettrodi, si offusca notevolmente nel caso del bismuto e del rame, mentre che non si offusca in modo sensibile quando il nickel subisce la disgregazione catodica nel campo magnetico. All'azione ponderomotrice del campo sulle particelle di nickel è altresì da ascrivere il fatto che la disgregabilità di tale metallo, esigua senza campo, sembra abbastanza accentuata quando questo è eccitato.

Quantunque sinora, per non essere riuscito ad isolare un fascetto di raggi costituiti dalle particelle metalliche proiettate dal catodo, non abbia potuto eseguire la esperienza capitale che dimostri il trasporto di cariche elettriche da esse operato e così fornire la prova indiscutibile della loro elettrizzazione, l'ipotesi ammessa mi sembra molto probabile. Il rapporto $\frac{m}{e}$ sarà senza dubbio variabile e assai piccolo, perciò soltanto le particelle la cui traiettoria si avvicina alla direzione delle linee di forza subiranno l'azione magnetoelettrica del campo. Niente può dirsi relativamente al segno della carica trasportata, ed è inoltre da escludere completamente l'idea, che m'era sorta, di identificarli in parte dei raggi magnetici del prof. Righi, perchè, com'egli ha fatto notare recentemente⁽¹⁾, il sistema ione-elettrone, la cui stabilità viene rafforzata dal campo magnetico, deve spostarsi verso le regioni dove il campo magnetico è meno intenso, comportandosi in tal modo come una particella d'un corpo diamagnetico, mentre che per le particelle metalliche provenienti dalla disgregazione catodica, l'esperienza prova il contrario.

(¹) Journ. de Phys., t. VII, sér. 4^e, pag. 589; août, 1908.

Fisica-chimica — *Contributo alla teoria delle soluzioni colloidali* (1). Nota di LUIGI ROLLA, presentata dal Socio A. RIGHI.

1. In un calcolo che Jean Perrin ha fatto recentemente (2) per fornire nuovi argomenti alla teoria cinetica delle soluzioni colloidali, studiando la legge di ripartizione dei granuli in una sospensione, egli ha utilizzato la formula di Stokes, la quale esprime la legge della caduta di una sfera in un liquido viscoso.

Ciò diede luogo ad una critica di Duclaux (3), al quale sembra che l'esistenza del moto browniano menomi la legittimità del ragionamento di Perrin. E difatti, le condizioni di continuità ammesse da Stokes sono ben lontane dall'essere verificate, sebbene per i diametri dei granuli, che sono enormi per rapporto a quelli delle molecole, si possano applicare le formole della viscosità.

Ma la prova sperimentale che ha dato il Perrin (4), rispondendo alle obiezioni di Duclaux, mostra legittimo l'uso della formula di Stokes. Del resto, l'utilizzò già Bloch (5) per trovare il diametro degli ioni di piccola mobilità ottenuti nell'emanazione del fosforo e in certi gas recentemente preparati.

2. Io ho istituito una serie di esperienze sui colloidali metallici, a fine di determinare la carica dei granuli e il rapporto tra la carica e la massa, valendomi appunto della formula di Stokes. E mi sono servito perciò dell'oro e del platino di Bredig e delle varie specie di oro preparato col metodo di Zsigmondy.

Il problema di determinare con una buona approssimazione le dimensioni dei granuli colloidali non può essere risoluto allo stato attuale dei nostri mezzi. Quando coi metodi diretti proposti da Siedentopf e Zsigmondy (6) si determina la grandezza di un granulo, non si ha che un limite superiore. Infatti, una parte del colloide si trova allo stato di *amicrone*, benchè, ad una sufficiente diluizione, il numero dei *submicroni* debba diventar massimo, ed è grande l'influenza dell'intensità della luce colla quale si osservano le soluzioni, in modo che il numero osservabile delle particelle è ad essa addirittura

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

(2) Comptes rendus (1908), pag. 967 (1° sem.).

(3) Comptes rendus (1908), pag. 131 (2° sem.).

(4) Comptes rendus (1908), pag. 475 (2° sem.).

(5) Ann. de Chimie et de Phys. (1905), pag. 142.

(6) Annalen der Physik (1903), X, 16.

proporzionale (¹). E poi si può ammettere soltanto in via di approssimazione che il peso specifico dell'oro allo stato colloidale sia eguale a quello dell'oro comune, nè si può escludere l'esistenza di specie chimiche complesse nei granuli (²). D'altra parte, tutti gli altri metodi adoperati e proposti arrivano soltanto a stabilire l'ordine di grandezza pressochè costante, dei granuli metallici colloidali. Così il procedimento di Ehrenhaft (³), fondato sull'osservazione dell'assorbimento elettivo degli idrosoli metallici.

Se dunque la velocità che acquistano in un campo elettrico i granuli di un dato metallo, i quali, secondo i risultati di Zsigmondy, hanno diametri diversi, si conserva sensibilmente costante, ciò dipende forse dal fatto che noi possiamo solo decidere sull'ordine di grandezza e non già fare delle misure rigorose.

3. Le esperienze furono eseguite adoperando un microscopio Leitz, grande modello, a cui adattai un condensatore a specchio per osservazioni in campo scuro, fornitomi dalla stessa ditta. Ottenevo l'illuminazione con una lampada ad arco i cui raggi passavano attraverso ad una boccia di cristallo piena di acqua.

Preparai dapprima i liquidi colloidali di platino e di oro col metodo di Bredig. Nell'acqua distillata purissima facevo brillare l'arco fra due fili (di un millimetro di diametro), del metallo di cui volevo ottenere l'idrosolo. La corrente era quella stradale continua a 110, e l'intensità era ridotta a 8-10 ampères. Le soluzioni ottenute, filtrate su carta, contengono dei granuli agitati da un vivo movimento. Il raggio di questi granuli è, com'è noto, di circa 15 $\mu\mu$, tanto nel caso dell'oro che nel caso del platino.

Determinavo la loro velocità ponendoli in campo elettrico, secondo il metodo descritto da Cotton e Mouton. Facevo dunque una preparazione di notevole spessore, per modo che potessero rimanervi immersi due elettrodi di platino costituiti da sottilissime laminette. Lo spazio percorso da una particella sotto l'influenza del campo elettrico veniva misurato col micrometro oculare diviso in decimi di millimetro, e il tempo contato con un contasecondi di Perrelet. Determinato, una volta per tutte, l'ingrandimento del sistema ottico adoperato, notavo il tempo che impiegavano a percorrere le 50 divisioni del micrometro le particelle animate dalla velocità massima, in regime costante. Infatti, per le osservazioni di Cotton e Mouton (⁴), si sa che quando si misura il trasporto elettrico dei granuli, si distinguono tre strati nella preparazione ultramicroscopica, nei quali il movimento avviene alternativamente in senso opposto. Osservando la preparazione, di mano in mano, in tutto il suo spessore, si notano due minimi della velocità nei

(¹) Ann. der Physik (1908), XXVII, 195.

(²) Hanriot, Bull. soc. chim. de Paris, (3), (1904), XXXI, 573.

(³) Ann. der Physik (1903), XI, 489.

(⁴) *Les ultramicroscopes*. Paris, Masson, 1906, pag. 147 e seg.

due strati in cui la direzione dei granuli cambia senso. Nello strato di mezzo, non influenzato dalla vicinanza delle pareti, i granuli si dirigono soltanto in forza della loro carica elettrica. Qui si ha il massimo della velocità.

Le misure fatte sui colloidi di Bredig dimostrano la bontà e la sicurezza del metodo, perchè danno dei risultati pienamente concordanti con quelli che Burton (1) ottenne per altra via. Difatti con una differenza di potenziale di 13 volts, essendo gli elettrodi alla distanza di un centimetro, per percorrere di moto uniforme 0,125 millimetri, i granuli d'oro impiegano circa 4'', e quelli di platino, in media, 4'',3.

Ciò corrisponde a una *mobilità*, ossia a una velocità per un campo di un volt per centimetro, espressa in centimetri per secondo, di

$$26,0 \times 10^{-5} \text{ per l'oro}$$

e

$$24,0 \times 10^{-5} \text{ per il platino.}$$

Le misure di Burton davano:

$$21,6 \times 10^{-5} \text{ per l'oro,}$$

$$20,3 \times 10^{-5} \text{ per il platino.}$$

Estesi allora le ricerche all'oro colloidale preparato col metodo di Zsigmondy (2), ossia riducendo il cloruro d'oro in soluzione diluitissima colla formaldeide. Ottenni delle soluzioni rosse, violette e bleu, che furono sottoposte alla dialisi. Per le esperienze, queste soluzioni venivano ancora grandemente diluite. Prima di eseguirne il trasporto elettrico, misuravo l'ordine di grandezza dei granuli, adoperando un ematometro e contandone così il numero in un millimetro cubo di soluzione, di cui conoscevo il contenuto ponderale di oro.

Ebbi i seguenti valori del raggio dei granuli supposti sferici:

$$\text{oro rosso: } x = 1,2 \times 10^{-5} \text{ cm.}$$

$$\text{oro violetto: } x = 1,7 \times 10^{-5} \text{ cm.}$$

$$\text{oro bleu: } x = 2,0 \times 10^{-5} \text{ cm.}$$

Le esperienze di trasporto elettrico fatte sopra queste soluzioni dettero i seguenti risultati;

per una differenza di potenziale di 12 volts, essendo gli elettrodi a una distanza di 0,8 centimetri, le tre specie di oro, che si muovono sensibilmente colla stessa velocità, per percorrere 0,125 millimetri impiegano un tempo compreso tra 2'',9 e 3'',2;

(1) Phil. Urag. (1906), pag. 439 (1° sem.).

(2) Liebig's Annalen, 301 (1898), pag. 29; Z. f. analyt. Ch., XXXX, (1901), pag. 697.

per una differenza di potenziale di 10 volts, cogli elettrodi alla distanza di 0,5 centimetri, impiegano da 2''3 a 2'',5;

e, infine, riportando la differenza di potenziale a 12 volts ed aumentando la distanza degli elettrodi fino a 1 centimetro, impiegano in media 4''.

La temperatura variò sempre fra 19° e 21°.

La mobilità dunque si mantiene assai vicina a 26×10^{-5} cm. per secondo, e, precisamente, nel primo caso essa è

$$25,6 \times 10^{-5} \text{ cm.};$$

nel secondo,

$$26,1 \times 10^{-5} \text{ cm.};$$

e nel terzo,

$$26,04 \times 10^{-5}.$$

La concordanza non potrebbe essere migliore.

Dunque il metodo di preparazione non influisce sulla natura della soluzione colloidale metallica che si ottiene, e la carica dei granuli si mantiene costante, o, per lo meno, dello stesso ordine di grandezza.

Non ho osservato alcuna variazione sensibile nella velocità dei granuli di oro colloidale aggiungendovi, secondo le prescrizioni di Zsigmondy (1), una certa quantità di gelatina al 0,01 % e al 0,001 %, sufficiente per stabilizzarlo.

Preparando, anzichè in acqua distillata, in soluzioni di gelatina dializzata al 0,01 % e al 0,001 %, l'oro rosso, si ottengono delle soluzioni quasi omogenee. A parità d'intensità luminosa, circa un decimo delle particelle sono visibili all'ultramicroscopio. Però, in un campo elettrico, queste particelle corrono colla stessa velocità che anima quelle di oro non stabilizzato. Diminuendo la concentrazione della gelatina, l'omogeneità va diminuendo e torna di mano in mano quella specie di fluorescenza caratteristica dell'oro colloidale rosso. La difesa dunque del colloide metallico per parte di quello organico non è legata alla variazione della carica dei granuli.

Queste osservazioni suggeriscono uno studio ottico sistematico dei colloidi sistematici stabilizzati.

4. Se i granuli si muovono in un campo elettrico d'intensità φ , per il fatto che portano una carica e , essi vengono ad essere sottoposti a una forza elettrica $e\varphi$, e la loro velocità è data da $k\varphi$, essendo k la loro mobilità.

Questa dipende solo dagli attriti, e, nel nostro caso, tenendo conto e della dialisi, e della grandissima diluizione (gr. 0,00006 di oro per ogni cm.³), l'attrito è sensibilmente quello che i granuli proverebbero se il liquido

(1) *Zur Erkenntnis der kolloide*. Jena, Fischer, 1905, pag. 118.

in cui sono immersi fosse acqua pura. Allora, ammettendo la loro forma sferica, noi potremo senz'altro applicare la formola di Stokes. Potremo dunque dire che la velocità che prende la nostra sferetta di raggio r , che si sposta nel mezzo il cui attrito interno è η , sotto l'influenza di una forza $f = e\varphi$, è espressa dalla relazione:

$$v = \frac{e\varphi}{6\pi\eta r},$$

ossia, essendo $v = k\varphi$,

$$e = 6\pi\eta kr.$$

Le determinazioni sperimentali danno

$$\eta = \frac{0,01782}{1 + \alpha t},$$

e, ricordando l'ordine di grandezza della particella di oro di Bredig, si ha dunque

$$e = 12,19 \times 10^{-10} \quad [\text{unità elettrostatiche}].$$

Per l'oro rosso di Zsigmondy,

$$e = 9,75 \times 10^{-10};$$

per il violetto,

$$e = 12,19 \times 10^{-10};$$

e per il bleu,

$$e = 16,2 \times 10^{-10}.$$

Per il platino colloidale di Bredig,

$$e = 11,32 \times 10^{-10}.$$

La carica dei granuli è dunque dello stesso ordine della carica elementare di un jone.

Viene così ad avere un appoggio sperimentale l'ipotesi enunciata, con geniale intuizione, dal Righi, secondo la quale i granuli colloidali sembrano offrire « delle grossolane imitazioni » dei grossi ioni di Langevin e di Bloch.

Nel caso dei colloidi metallici, noi possiamo determinare l'ordine di grandezza del rapporto fra la carica e la massa dei granuli potendo ritenersi nota la loro composizione chimica. Per i colloidi miorganici, preparati per doppia decomposizione o con altri processi, la costituzione chimica dei granuli, non del tutto chiarita, ci impedisce di applicare un metodo semplice e diretto. Il metodo approssimato di Duclaux ⁽¹⁾ e la relazione teorica ricavata da Cotton e Mouton in seguito alle loro esperienze sul trasporto elettrico dei granuli in campi alternativi ⁽²⁾, possono dare un'idea della grandezza del rapporto da determinare.

⁽¹⁾ Comptes rendus (1905), pag. 1468 (1° sem.); Comptes rendus (1908), pag. 131, (2° sem.).

⁽²⁾ *Les ultramicroscopes*, pag. 156.

Fisica. — *Sul comportamento singolare di un rocchetto di Ruhmkorff usato con un interruttore elettrolitico.* Nota di LAVORO AMADUZZI, presentata dal Socio A. RIGHI.

Fisica — *Sulla dispersione per evaporazione nei liquidi elettrizzati.* Nota [del dott. A. GALLAROTTI, presentata dal Corrisp. A. BATTELLI.

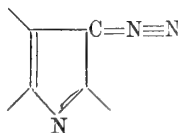
Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Trasformazioni di diazopirroli.* (1). Nota di F. ANGELICO, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

Alcuni anni, or sono, studiando l'azione dell'acido nitroso sui β -amminopirroli (2), analogamente a quanto era stato fatto da Angeli e D'Angelo sul β -amminofenilindolo (3), pervenni alla preparazione del diazodifenil e del diazotrifetilpirrolo, per i quali ammiisi le strutture già proposte pel diazofenilindolo (4).



ed ai quali può spettare anche il nuovo schema recentemente dato da Angeli e Marchetti (5).



Queste sostanze si differenziano notevolmente dai diazocomposti della serie alifatica per la grande stabilità di fronte ai reattivi più energici: basti il ri-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università di Palermo.

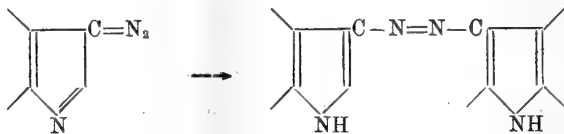
(2) Questi Rendiconti, vol. XIV, 2° semestre, 167.

(3) Questi Rendiconti, vol. XIII, 1° semestre, 258.

(4) Questi Rendiconti, vol. XIII, 1° semestre, 258.

(5) Questi Rendiconti, vol. XVI, 2° semestre, 790.

cordare che Castellana e D'Angelo (1) per trattamento del diazofenilindolo con acido solforico, nitrico, cromatico concentrati ed a caldo ottennero i sali dai quali per azione degli alcali riprecipitavano il diazocomposto inalterato; solo l'azione prolungata dell'acido solforico diluito e bollente li condusse, nel caso del fenilindolo, alla trasformazione del diazocomposto nell'azoderivato.



Allo scopo di vedere se i diazopirroli si comportassero in maniera analoga ho cominciato dallo studiare l'azione dall'acido solforico diluito a caldo, e come termine di ricerca ho scelto il diazotrifetilpirrolo.

Anche in questo caso sembrava probabile che si dovesse arrivare all'azocomposto corrispondente; pur tuttavia non poteva escludersi la possibilità che, perdendo il diazotrifetilpirrolo tutto l'azoto diazoico si fosse arrivato ad un β -ossitrifetilpirrolo, o che invece, data la sua grande stabilità, potesse il diazotrifetilpirrolo stesso rimanere intatto.

L'esperienza non ha corrisposto a nessuna di queste previsioni, giacchè per prolungata ebullizione con acido solforico diluito, in un primo tempo si forma il solfato del diazocomposto, ma, insistendo, si arriva al sale di una nuova base, isomera al prodotto di partenza. Questo sale, per ebullizione con acqua, si idrolizza facilmente, dando la base libera intensamente colorata in rosso cinabro. Nelle acque madri si riscontrano piccole quantità di acido benzoico e di ammoniaca, provenienti, senza dubbio, da decomposizione profonda del prodotto.

Il nuovo corpo mostra la doppia funzione di acido e di base, giacchè dà sali colorati violetti o azzurri con gli acidi concentrati, e passa facilmente in soluzione con potassa alcoolica con bella colorazione violetta; da questa soluzione, per trattamento con ioduro d'etile, si ottiene un bellissimo etere, colorato fortemente in azzurro indaco.

Non fonde nemmeno a 300°; a temperatura più elevata sublima con parziale decomposizione, che può evitarsi, qualora si operi nel vuoto. È facilmente solubile in fenolo.

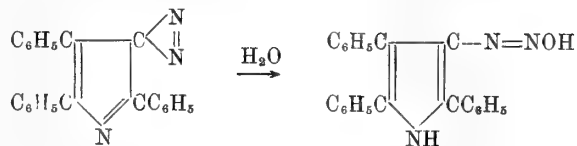
L'analisi dimostrò trattarsi di un isomero del diazocomposto: epperò la facilità con la quale si salifica con potassa alcoolica ed il fatto di fornire un etere, non lascia alcun dubbio che nella sua molecola debba esservi contenuto un idrogeno imminico



(1) Questi Rendiconti, vol. XV, 2° semestre, 145.

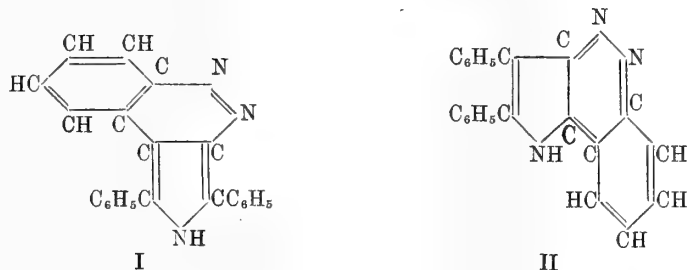
per la formazione del quale avrà dovuto necessariamente concorrere un idrogeno di un radicale fenilico.

La formazione del nuovo composto potrebbe spiegarsi ammettendo che esso prenda origine in seguito ad un processo di idrolisi e susseguente disidratazione, cioè che in un primo tempo il diazo addizioni una molecola di acqua



costituendo in tal modo il gruppo =NH, e che poi la molecola di acqua si elimini tra l'ossidrilie attaccato al gruppo diazoico ed un idrogeno di un fenile vicino.

Seguendo tale interpretazione, siccome nella eliminazione della eliminazione dell'acqua può concorrervi tanto un idrogeno del fenile posto in α' quanto uno del fenile posto in β , ne seguirebbero le due strutture seguenti, nelle quali resterebbe ancora da fissarsi in modo definitivo la posizione dei doppi legami :



Se però si tien conto della facilità con cui i diazocomposti della serie grassa si addizionano ai corpi contenenti doppio o triplo legame fra carbonio e carbonio, ed anche fra carbonio ed azoto, dando origine rispettivamente a derivati del pirrazolo o dell'osotriazolo, come ha trovato Eduard Buchner con le sue fondamentali ricerche ⁽¹⁾ e poi anche Pechmann ⁽²⁾, Azzarello ⁽³⁾, Peratoner e suoi allievi ⁽⁴⁾, io ritengo con molta probabilità che la formazione del nuovo composto debba considerarsi come una reazione avvenuta tra il residuo diazoico ed un doppio legame di un residuo fenilico.

⁽¹⁾ Buchner, Annalen (273), 214 — (358), 1.

⁽²⁾ Pechmann, Berichte (27), 1890; (33), 3590, 3594.

⁽³⁾ Azzarello, questi Rendiconti, vol. XIV, 285.

⁽⁴⁾ Peratoner, questi Rendiconti, vol. XVI, 2^o semestre, 237.

Vedasi anche la monografia del Prof. Balbiano nel dizionario di Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie, anno 1892, vol. X^o, pp. 53-70.

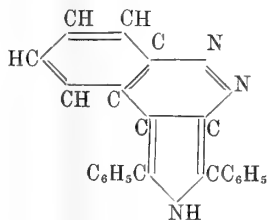
Degno di nota è che, nei casi studiati dai suddetti sperimentatori, si arriva sempre a derivati pentanucleari, mentre nel caso mio deve formarsi un nuovo nucleo esatomico.

Naturalmente, seguendo questa interpretazione, le strutture possibili possono essere diverse; ma, per quello che dirò in seguito, io credo che solo quelle sopracennate siano da prendersi in discussione. Infatti, se noi paragoniamo le due formule del diazofenilindolo e del diazotrifenilpirrolo



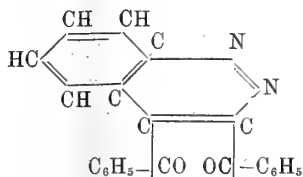
si vede subito che la parte della molecola che porta il gruppo diazoico è identica.

Però, siccome nell'azione dell'acido solforico sul diazofenilindolo, Castellana e D'Angelo ottennero l'azoderivato, è chiaro che il gruppo diazoico non reagisce col fenile posto in α . Ne segue perciò che nel caso del diazotrifenilpirrolo la reazione deve compiersi fra gruppo diazoico ed il fenile posto in β ; e quindi delle due formule solamente la prima si presenta come la più probabile:



Questa sostanza è capace di subire altre trasformazioni. Se si scioglie in acido acetico glaciale e poscia si tratta a freddo con qualche goccia di acido nitrico, dapprima il colore violetto della soluzione diventa più intenso, ma subito dopo si ha sviluppo di vapori rossi, ed il liquido si scolora. Si arriva così ad un prodotto di color giallo cedrino, che si ottiene anche trattando la sostanza solida con poco acido nitrico D. 1.40, ovvero per azione del nitrito sodico sul prodotto sciolto in acido acetico.

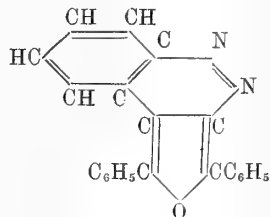
Le analisi ed il comportamento di fronte alla fenilidrazina ed all'idrazina dimostrarono trattarsi di un dichetone formatosi in seguito ad apertura ed ossidazione del nucleo pirrolico, e la sua struttura può essere rappresentata dalla formula:



Questa sostanza a sua volta è capace di trasformarsi. Se la sua soluzione acetica si tratta con polvere di zinco, il colore giallo di essa passa immediatamente al rosso; e se la soluzione non è abbastanza diluita, si separa un prodotto in aghetti rossi. Il nuovo composto deriva dal dichetone per eliminazione di un atomo di ossigeno; l'altro atomo residuale lega i due atomi di carbonio, costituendo un nuovo nucleo che, senza dubbio, ha struttura analoga a quella del prodotto rosso primitivo: la sola differenza risiede nella sostituzione di un atomo di ossigeno, al gruppo imminico, e la sostanza sarebbe il furano corrispondente al pirrolo, da cui si è partito.

Notevole è il fatto che il nuovo corpo, assumendo una struttura analoga a quella della sostanza originaria, riacquista quasi le proprietà della stessa. Ed infatti: si presenta colorato in rosso, fonde e poi sublima, è solubilissimo in fenolo, cogli acidi forti dà sali colorati intensamente in azzurro, e per trattamento con acido nitrico rigenera il dichetone.

La sua struttura può rappresentarsi con lo schema seguente:



Parte sperimentale

Azione dell'acido solforico diluito sul diazotriphenilpirrolo.

Si sospende il diazotriphenilpirrolo in acido solforico diluito al 25% (per gr. 10 di sostanza circa gr. 100 di acido), e si riscalda con refrigerante a ricadere. Dapprima il diazocomposto di colore rosso bruno passa al giallo, trasformandosi nel sale corrispondente: ma insistendo nel riscaldamento, la massa diventa molle, assume aspetto pecioso, e tale si mantiene per molte ore, fino a che ritorna solida sotto forma di scagliette di color verde cupo con riflessi violetti, impartendo al liquido una colorazione verde per piccole quantità di prodotto che passa in soluzione. La reazione si compie lentamente; occorre perciò riscaldare per molte ore, circa 36, qualora si voglia arrivare ad un discreto rendimento. Dopo si lascia raffreddare; si filtra ed il residuo si lava con acqua, fino a che le acque di lavaggio passino lievemente colorate.

In tal modo si ha un prodotto costituito dal miscuglio dei sali, cioè solfato del diazocomposto assieme col solfato della nuova base. La separazione diretta di essi non può effettuarsi, essendo insolubili in tutti i solventi; però, bolliti con acqua, questi sali si idrolizzano, e si ottiene un prodotto di color rosso bruno che venne depurato nel seguente modo:

Anzitutto si bolle con alcool ordinario, nel quale solvente passa in soluzione il diazocorpo, mentre l'altro rimane indisciolto; poscia questo si cristallizza un paio di volte dall'alcool amilico bollente, e così si separa in belle scagliette, splendenti intensamente colorate in rosso. Però questo metodo non è consigliabile, giacchè, essendo il prodotto poco solubile anche a caldo, è necessario insistere nel riscaldamento, ciò che conduce ad una parziale resinificazione.

Per tal ragione ho trovato più comodo sciogliere il prodotto in potassa alcoolica, dove passa facilmente in soluzione con intensa colorazione violetta; si diluisce con alcool assoluto, e si filtra. Per azione di anidride carbonica, dal filtrato si separa il prodotto assieme a carbonato potassico; si raccoglie su filtro, si lava con alcool fino a che questo passi quasi incolore, indi si lava con acqua e si completa il lavaggio con nuovo alcool. Rimane così indietro la sostanza, che, sottoposta una seconda volta allo stesso trattamento, si ha pura.

Anche il fenolo si presta allo scopo. Il prodotto si scioglie in fenolo fuso, si filtra a caldo, ed il filtrato si alcalinizza con soluzione acquosa di potassa caustica e poscia si diluisce con acqua. In tal modo il fenolo passa in soluzione sotto forma di fenato potassico, e il corpo rimasto indisciolto, si raccoglie su filtro, si lava con acqua e poscia con alcool.

Qualora non si sia arrivati a prodotto perfettamente puro, si può ricorrere alla sublimazione nel vuoto.

Qualunque sia il processo seguito, la sostanza si presenta sempre in scagliette di color rosso cinabro, più o meno sviluppate.

Trattato con acidi forti, dà sali insolubili colorati in azzurro; con potassa alcoolica si scioglie con bella colorazione violetta: però tanto nell' uno che nell'altro caso il semplice contatto dell'acqua idrolizza questi sali rigenerando il prodotto. Scaldato a 100° con acido solforico concentrato, dà un prodotto solubile in acqua, che in soluzione acida è violetto, in soluzione alcalina diviene rosso; le soluzioni neutre sono gialle.

Le analisi eseguite sulla sostanza purificata in diverse maniere, diedero numeri concordanti con la formula $C_{22}H_{15}N_3$.

| | Trovato | | Calcolato |
|---|---------|-------|-----------|
| C | 82,17 | 81,93 | 82,24 |
| H | 5,08 | 5,05 | 4,64 |
| N | 12,70 | 12,71 | 13,08 |

Etere etilico.

Del prodotto precedente preparai il corrispondente etere. A tale scopo alla soluzione alcoolica di un atomo di sodio aggiunsi una molecola di sostanza rossa, e nella soluzione versai una molecola (in leggero eccesso) di ioduro di etile. Riscaldai quindi a. b. m. per circa un'ora; il colore dal vio-

letto passò all'azzurro ed al fondo del recipiente si separò una sostanza bruna. Lasciai raffreddare e filtrai, ottenendo così l'etere, che, cristallizzato dall'alcool assoluto, si ebbe in bellissimi aghetti splendenti, colorati fortemente in azzurro indaco. Fonde a 181°, ed all'analisi fornì numeri concordanti con la formula $C_{22}H_{14}N_3(C_2H_5)$.

| | Trovato | Calcolato |
|---|---------|-----------|
| C | 82,69 | 82,52 |
| H | 5,58 | 5,44 |
| N | 11,90 | 12,03 |

Azione dell'acido nitrico sul prodotto rosso.

Dichetone.

Il prodotto si scioglie in acido acetico glaciale, nel qual solvente passa in soluzione colorando il liquido in violetto. Per aggiunta di poche gocce di acido nitrico, il colore diviene più intenso: ma dopo pochi minuti si ha sviluppo di vapori nitrosi ed il liquido si scolora.

Per aggiunta di acqua, si separa un prodotto di color giallo bruno che, cristallizzato un paio di volte dall'alcool etilico, si ottiene in cristalli ben sviluppati che fondono a 163°.

All'analisi si ebbero numeri concordanti con la formula $C_{22}H_{14}N_2O$.

| | Trovato | | Calcolato |
|---|---------|-------|-----------|
| C | 77,82 | 77,90 | 78,10 |
| H | 4,38 | 4,45 | 4,14 |
| N | 8,38 | 8,36 | 8,28 |

Il prodotto con acido solforico concentrato si scioglie con colorazione azzurra.

Azione dell'idrazina sul dichetone.

Allo scopo di identificarlo meglio, lo trasformai nella corrispondente azina. Il prodotto venne sciolto a caldo in alcool, e poscia diluito con acqua sino a lieve intorbidamento; aggiunsi quindi una soluzione di solfato d'idrazina resa alcalina con potassa ed agitai fortemente. Si separò subito una polvere cristallina gialla, che, raccolta su filtro e lavata con acqua, per cristallizzazione dall'alcool, si ebbe in aghetti di color giallo d'oro che fondono a 240°. L'azina sublima indecomposta, e con acido solforico concentrato dà un sale colorato in rosso, che per aggiunta di acqua si idrolizza facilmente.

L'analisi fornì numeri concordanti con la formula $C_{22}H_{14}N_4$.

| | Trovato | Calcolato |
|---|---------|-----------|
| N | 16,76 | 16,66 |

Riduzione del dichetone.

La sostanza venne sciolta in acido acetico glaciale, nel qual solvente passò con colorazione gialla; poscia vi aggiunti a piccole porzioni polvere di zinco. Immediatamente il colore della soluzione divenne rosso e quando la colorazione non si intensificò ulteriormente si filtrò. Per aggiunta di acqua il liquido lasciò separare un prodotto rosso che raccolto su filtro e lavato con acqua, dopo averlo seccato all'aria, venne cristallizzato o dal benzolo o dall'acido acetico.

Si ebbe così in aghetti rossi splendenti, che fondono a 195°, e che per lieve aumento di temperatura sublimano inalterati; sono solubilissimi in fenolo, e con acido cloridrico o solforico concentrato danno sali intensamente colorati in azzurro. Impiegando però acido nitrico dapprima si forma il sale; ma subito si ha sviluppo di vapori nitrosi, e si rigenera il dichetone.

All'analisi si ebbero numeri concordanti con la formula $C_{22}H_{14}N_2O$.

| | Trovato | Calcolato |
|---|---------|-----------|
| C | 81,90 | 81,98 |
| H | 4,51 | 4,35 |
| N | 8,70 | 8,64 |

Continuerò lo studio di queste trasformazioni.

Chimica. — Sulla fabbricazione della ghisa malleabile (¹).

Nota di F. GIOLITTI, F. CARNEVALI e G. GHERARDI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In un interessante lavoro sul processo di affinazione della ghisa solida, pubblicato alcuni mesi or sono (²), il prof. Wüst di Aachen osserva giustamente come ben poco sia noto finora intorno all'importante processo largamente applicato nell'industria per la fabbricazione della così detta ghisa malleabile.

Ora, avendo avuto occasione negli ultimi due anni di studiare con cura tale processo appunto nelle condizioni nelle quali è applicato nell'industria, nè parendoci del tutto giustificate alcune delle deduzioni e delle ipotesi del Wüst, crediamo opportuno far conoscere i risultati delle nostre osservazioni.

A tale scopo — a fine di evitare inutili ripetizioni — citiamo soltanto alcuni esempî, scegliendo, fra i numerosissimi casi studiati, quelli che si riferiscono ad esperienze eseguite in condizioni meglio definite di quanto non avvenga abitualmente nella pratica.

(¹) Ricerche eseguite nell'Officina Delta della Soc. Gio. Ansaldo Armstrong e C., e nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(²) F. Wüst, *Ueber die Theorie des Glühfrischens*. Metallurgie. V (1908), pp. 7-12.

La ghisa adoperata nelle esperienze che qui riferiamo era una ghisa bianca Lorn, in pani delle solite dimensioni: il fotogramma 6 (al quale ci dovremo in seguito riferire) rappresenta, ai $\frac{2}{3}$ della grandezza naturale, la sezione, normale all'asse, di uno di tali pani.

La composizione della ghisa variava, da pane a pane, entro i limiti qui sotto indicati:

| | | | | |
|----------------------------|-----|--------|---|--------|
| Carbonio combinato | fra | 2,92 % | e | 3,64 % |
| Grafite | " | 0,00 | e | 0,10 |
| Silicio | " | 0,11 | e | 0,23 |
| Manganese | " | 0,03 | e | 0,18 |
| Fosforo | " | tr. | e | 0,05 |
| Zolfo | " | tr. | e | 0,01 |

Indicheremo l'analisi precisa nei casi in cui essa presenti interesse.

Eseguiamo l'affinazione operando direttamente sui pani di ghisa, dopo averne accuratamente ripulita la superficie. I pezzi di ghisa erano immersi in una miscela, a parti eguali, di ossido delle battiture e di ossido ferrico staccato da tornitura di acciaio esposta a lungo alle intemperie. Gli ossidi polverizzati, mescolati intimamente e compressi con cura attorno ai pani di ghisa, erano contenuti in cassette di lamiera d'acciaio in forma di parallelepipedi, di cm. $40 \times 30 \times 50$ di lato. Nelle esperienze che qui riferiamo, scaldammo le cassette nella camera inferiore di un forno a carbone a ritorno di fiamma, esistente a Cornegliano Ligure nelle officine Delta della Soc. Gio. Ansaldo Armstrong e C. Mentre nelle camere superiori di quel forno (adoperate per la ricottura delle lamiere di ottone) la temperatura non supera i 700° , nella camera inferiore essa raggiunge normalmente i 1000° .

Ci proponemmo, prima di tutto, di determinare in qual modo varii la concentrazione del carbonio nelle ghise affinate, a mano a mano che si procede verso l'interno della massa metallica. A tal fine tagliamo, secondo due piani paralleli, normali all'asse dei piani di ghisa affinata, dei pezzi dei pani stessi, dello spessore di circa 12 mm. Avendo avuto cura di scegliere dei pani aventi una faccia ben piana, ottenemmo in tal modo delle « formelle » piatte con orlo rettilineo, così che ne fu facile piattare quest'orlo in modo da asportarne strati successivi dello spessore voluto. Nel materiale dei vari strati, così ottenuto, determinammo il carbonio totale per pesata, col metodo di Särnström.

Da un primo pane, affinato nel modo sopra descritto durante 24 ore, asportammo un primo strato di circa mezzo millimetro, e poi quattro

strati successivi dello spessore di *un* millimetro, nei quali trovammo le seguenti quantità di carbonio:

| | | |
|--------------------------------------|---|--------|
| 1° strato (esterno) | C | 0,77 % |
| 2° " | " | 1,15 |
| 3° " | " | 1,82 |
| 4° " | " | 1,98 |
| <i>nel centro del pane</i> | " | 2,45 % |

Da un secondo pane, affinato nello stesso modo durante 72 ore, asportammo (dopo un primo strato di mezzo millimetro) *nove* strati successivi, dello spessore di *un* millimetro: eccettuato il settimo che tagliamo dello spessore di $\frac{3}{4}$ di millimetro. La seguente tabella contiene i risultati di otto determinazioni di carbonio totale per questo secondo caso:

| | | |
|--|-----|--------|
| 1° strato (esterno) (spesso 1 mm.) . . . | C % | 0,23 % |
| 2° " " 1 " | " | 0,46 |
| 3° " " 1 " | " | 0,84 |
| 4° " " 1 " | " | 0,95 |
| 5° " " 1 " | " | 1,36 |
| 6° " " 1 " | " | 1,50 |
| 7° " " 0,75 " | " | 1,65 |
| 8° " " 1 " | " | — |
| 9° " " 1 " | " | 2,06 |
| <i>nel centro del pane</i> | " | 2,42 % |

I dati delle due tabelle precedenti sono rappresentati graficamente dalle curve della fig. 1, nelle quali i numeri corrispondenti alle ascisse rappresentano, in millimetri, la *profondità* degli strati analizzati, mentre le ordinate sono proporzionali alle corrispondenti concentrazioni del carbonio ⁽¹⁾. Come già facemmo altra volta ⁽²⁾, consideriamo il valore trovato per la concentrazione del carbonio in ciascuno degli strati analizzati, come valore medio della concentrazione stessa nello strato: riferiamo quindi tal valore alla profondità corrispondente alla superficie mediana dello strato stesso. È evidentemente questo il mezzo per ottenere i risultati più prossimi al vero, poichè (come risulta anche in modo evidente dall'esame di tutti i fotogrammi qui

(1) Le deformazioni di queste curve potrebbero far nascere dei dubbj sull'esattezza delle determinazioni di carbonio. Ma gli errori di analisi sono da escludersi, poichè molte delle determinazioni, ripetute più volte, diedero sempre gli stessi risultati.

Del resto vedremo più avanti che l'esame microscopico conferma completamente i nostri risultati analitici.

Infine, un analogo andamento delle curve di concentrazione del carbonio si ritrova negli acciai cementati. (V. più avanti).

(2) Gazz. Chim. It., XXXVIII, II, pag. 328.

uniti), la variazione di concentrazione del carbonio nei vari strati è — in generale — graduale ed uniforme.

La curva A — corrispondente alla ghisa affinata durante 24 ore — deve cominciare nel punto O, poichè l'esame microscopico dimostra che, in questo caso, la perlite si estende — sebbene in piccolissima quantità — fino all'estremo orlo della sezione del pane, e che, perciò, anche l'ultimo strato superficiale contiene piccole quantità di carbonio.

La curva B (ghisa affinata durante 72 ore) deve invece cominciare soltanto in P, all'ascissa corrispondente a circa 0,3 mm. di profondità. Infatti

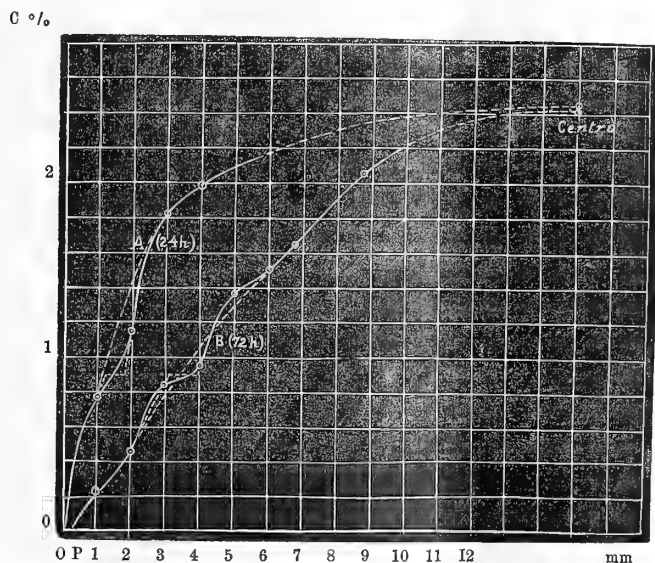


FIG. 1.

l'esame microscopico della sezione di un pane di questa ghisa (fotogr. 1, tav. I, ingrand. 80 diam.) mostra chiaramente la presenza di uno strato esterno dello spessore di circa 0,3 mm., costituito da ferrite pura; e, quindi, privo di carbonio.

Ciò posto, si nota subito il fatto che, per le concentrazioni prossime a 0,9% di carbonio — corrispondenti rispettivamente alle profondità di mm. 1,5 e 3,5 — le due curve A e B ascendono meno rapidamente che non per le concentrazioni precedenti o seguenti tale valore. In altre parole: la variazione della concentrazione del carbonio col variare della profondità, diminuisce per i valori di tale concentrazione prossimi immediatamente a quello corrispondente alla perlite.

L'esame microscopico conferma e definisce meglio questo fatto, che — come fra breve vedremo — è del tutto generale.

Basta, infatti, esaminare il fotogramma 8 (tav. II, ingrand. 20 diam. attaccato colla soluzione amilica di acido nitrico al 4%) rappresentante la zona esterna di una ghisa affinata durante 48 ore. Si vede ben chiaramente come alla zona esterna di acciaio ipoeutectico — nella quale la concentrazione del carbonio cresce gradualmente col crescere della profondità — segua una zona di perlite pura. In questa zona, dello spessore di circa 1,5 mm., la concentrazione del carbonio deve dunque essere costante e uguale a 0,9%. Alla zona di perlite segue poi la zona contenente — accanto alla perlite stessa — quantità di cementite (e, quindi, di carbonio) crescenti col crescere della profondità. Orbene, mentre il prof. Wüst (1) — avendo notata la presenza di questa zona perlitica in un solo caso — considera il fenomeno come accidentale, noi crediamo di poter affermare che la presenza della zona eutectica sia un fenomeno del tutto generale che si presenta ogni qualvolta una lega di ferro e carbonio — nella quale la concentrazione del carbonio varia nei diversi punti di uno stesso pezzo, da valori inferiori al 0,9% a valori superiori a questo — sia lasciata raffreddare lentamente fino al di sotto di 700° C. Così, ad esempio, il fenomeno si presenta anche costantemente negli acciai cementati.

Crediamo, poi, che del fenomeno si possa dare una spiegazione assai semplice — della quale fra breve parleremo — senza ricorrere all'ipotesi, tutt'altro che soddisfacente, proposta dal prof. Wüst. Il Wüst studia, fra le altre cose, le variazioni di composizione della miscela di ossido di carbonio e anidride carbonica che si forma per azione dell'ossigeno dell'ossido ferrico (agente affinatore) sul carbonio della ghisa da affinarsi, quando ossido e ghisa vengono riscaldati l'uno accanto all'altra ad alta temperatura (800°-1000°) nello stesso spazio chiuso, privato di aria. In generale egli osserva che, col procedere dell'affinazione, la proporzione dell'anidride carbonica diminuisce costantemente: ciò che del resto è ben naturale, poichè l'affinazione è dovuta in questo caso appunto all'azione ossidante dell'anidride carbonica sul carbonio della ghisa. Ma avendo osservato, in un'esperienza, della durata complessiva di 110 ore, che ad un certo punto la proporzione dell'anidride carbonica, invece di abbassarsi continuamente, si era elevata per alcune ore, per tornare ad abbassarsi poi regolarmente, egli ne conchiude senz'altro che a questo punto il processo dell'affinazione deve essersi invertito, diventando una vera cementazione: l'ossido di carbonio deve aver agito da carburante (secondo la nota reazione) sul ferro decarburato durante la fase precedente. A conferma di questa ipotesi, il prof. Wüst riproduce la fotografia della sezione di uno dei cilindretti di ghisa affinata in questa esperienza, e nella quale appare evidente un anello perlitico scuro compreso fra un orlo esterno formato di ferrite e perlite, e la zona interna contenente carbonio di ricottura

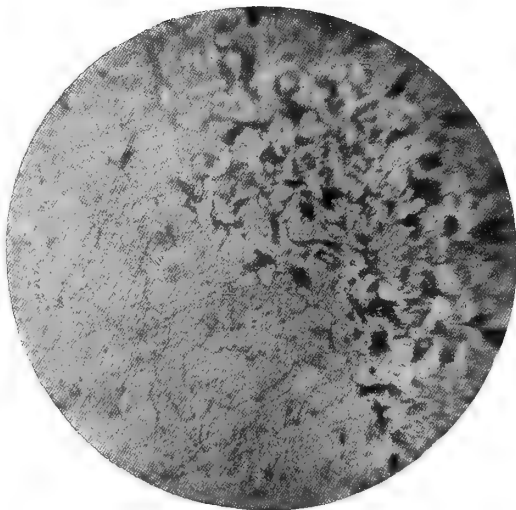
(1) Loc. cit.



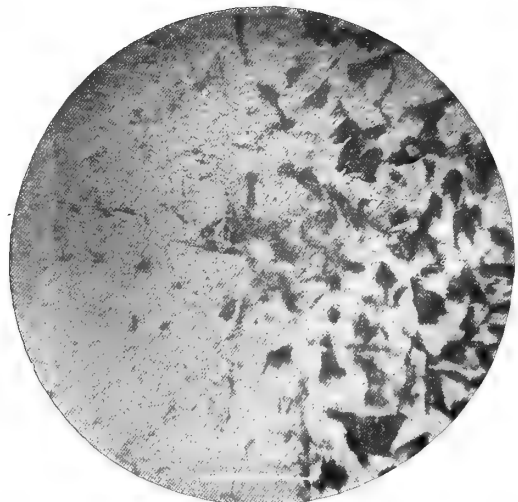
1



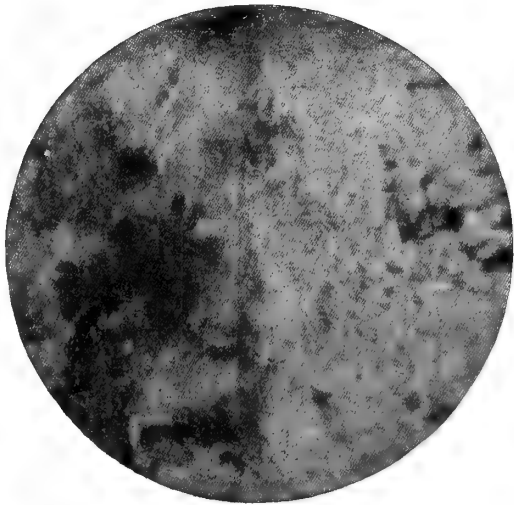
2



3



4

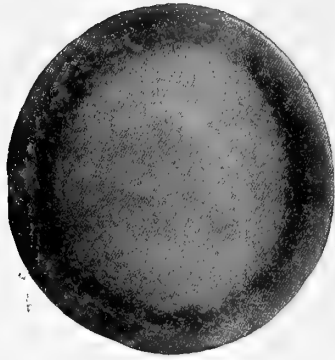


5

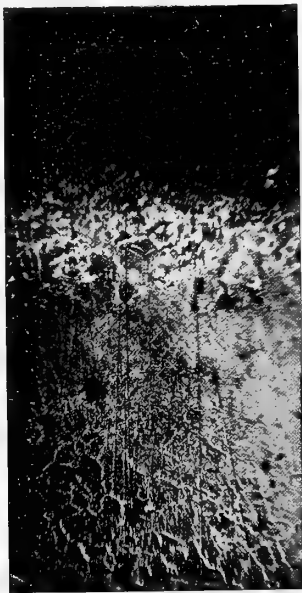


6

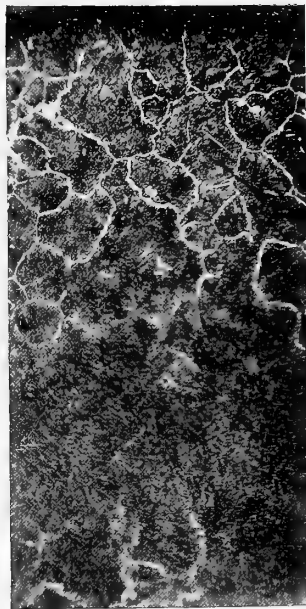




7



8



9



e ferrite: anello che egli ammette essere più carburato che non le due zone contigue, e che sarebbe dovuto appunto alla temporanea azione cementante dell'ossido carbonio, per « inversione » del processo di affinazione.

Non insistiamo sulla evidente improbabilità dell'inversione di un processo che si compie necessariamente per la *graduale* modificazione delle condizioni di equilibrio fra l'ossido di ferro, la miscela gassosa ed il carbonio della ghisa. Infatti, tale modificazione è dovuta alla diffusione dei due gas nella ghisa, e alla migrazione, nella ghisa stessa, della porzione del carbonio che vi è contenuta allo stato di soluzione: nè i due fenomeni — che si compiono solo per differenza di concentrazione — sono suscettibili di inversione, non potendo procedere se non dai punti di maggior concentrazione a quelli di concentrazione minore: e, cioè, dall'interno all'esterno per carbonio disciolto, e dall'esterno all'interno per gas. Non ci pare quindi attendibile l'ipotesi del Wüst che « la proporzione dell'ossido di carbonio si sia tanto elevata nella « miscela gassosa, che questa non possa più agire come ossidante sulla ghisa, « nè mantenersi neutra rispetto ad essa, ma debba esercitarvi un'azione carburante, dovuta al carbonio che si libera per la decomposizione dell'ossido « di carbonio, secondo l'equazione... ecc. ».

Come si potrebbe esser giunti ad una vera soprassaturazione, corrispondente ad un equilibrio metastabile, per mezzo di una serie di stati di equilibrio stabile, completo, quali sono quelli che si verificano nel sistema gassoso considerato? Inoltre, poi, ci pare che questa carburazione — qualora avesse potuto aver luogo — avrebbe dovuto verificarsi all'estremo orlo della sezione della ghisa, e non ad una certa profondità, come mostra la fotografia riprodotta dal prof. Wüst, secondo l'interpretazione da lui datane.

Avremo fra breve occasione di esporre un modo di interpretare questi fenomeni, che a nostro parere deve sostituirsi all'ipotesi del Wüst.

Alcuni fotogrammi della Tav. I e II si riferiscono alla seconda parte della presente Nota, parte che verrà pubblicata nel prossimo fascicolo dei Rendiconti.

Chimica — *Sulle variazioni della struttura dei bronzi monetari durante la lavorazione* (1). Nota di F. GIOLITTI e E. PANAIN, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il processo di lavorazione dei bronzi monetari presenta uno dei casi più completi di una lega sottoposta sistematicamente a successive azioni meccaniche e termiche. A noi parve quindi interessante eseguire lo studio della variazione della struttura per effetto delle laminazioni a freddo, alternate con ricotture, e della compressione dovuta alla laminazione.

Nella Zecca di Roma la massa fusa viene colata in lingottiere di ghisa, riscaldate a circa 100°, ottenendosi delle verghe a sezione rettangolare della lunghezza di circa 40 cm. e dello spessore di 7-8 mm., la cui larghezza varia da cm. 3,5 a cm. 5,5, a seconda del diametro della moneta che si vuol fabbricare. Le verghe così ottenute vengono ricotte al rosso scuro o al rosso ciliegia in un forno a suola girevole, quindi raffreddate rapidamente per immersione in acqua corrente, e sottoposte ad una prima serie di laminazioni, facendole passare 8-10 volte attraverso i cilindri del laminatoio e portandole in tal modo ad uno spessore di mm. 2,5 a 3.

A questa serie di laminazioni si fa seguire una ricottura al rosso incipiente, e poi una successiva laminazione, passandole altre 5-6 volte attraverso i cilindri, e riducendole allo spessore di circa 1 mm.; quindi una nuova ricottura al rosso incipiente e una nuova laminazione, passandole altre due o tre volte attraverso i cilindri, fino a raggiungere lo spessore di 0,6-0,7 mm.

Dopo ogni ricottura, le lastre vengono raffreddate in acqua corrente.

Lo spessore di circa 0,7 mm. corrisponde alla moneta di due centesimi; per le monete di cinque e dieci centesimi, che corrispondono presso a poco allo spessore di mm. 1 e 1,5, il numero delle laminazioni e ricotture è quindi minore.

Dalle lastre ridotte allo spessore necessario, in dipendenza del peso della moneta, si staccano i dischi del diametro voluto; questi vengono « orlettati » mediante compressione nel verso del loro diametro, quindi ricotti e raffreddati lentamente e poi « bianchiti », tenendoli a bagno in acido solforico diluito (circa 2° Bè), per sciogliere lo strato superficiale di ossido, e poscia in acqua, in cui è sospeso del cremore di tartaro finemente polverizzato, contenuto in un tamburo cilindrico, disposto con l'asse orizzontale intorno al quale ruota lentamente.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma e nel Laboratorio Chimico della R. Zecca di Roma.

I tondelli bianchiti vengono asciugati con segatura di legno, e infine sottoposti alla coniazione.

I campioni che hanno formato oggetto del nostro studio appartengono ad una medesima fusione di bronzo, proveniente da residui di precedenti lavorazioni, e corrispondono al pezzo da due centesimi.

Le analisi, eseguite determinando il rame elettroliticamente e lo stagno come ossido, hanno dato i seguenti risultati:

| | Stagno % | Rame % | Impurezze % |
|-------|----------|--------|-----------------------|
| 1) | 3,85 | 95,76 | 0,39 |
| 2) | 3,78 | 95,83 | 0,39 |
| 3) | 3,83 | 95,80 | 0,37 |
| Media | 3,82 | 95,80 | 0,38 ⁽¹⁾ . |

I campioni, per l'esame metallografico, furono dapprima lavorati alla lima, poi levigati alle carte di smeriglio, allo smeriglio 100 minuti e all'ossido di cromo. La superficie levigata fu attaccata ripetute volte a caldo con acido nitrico al 0,24 %, facendo seguire ciascun attacco da una leggera levigazione con l'ossido di cromo.

Le fotografie furono fatte alla lampada Nernst, con posa da 5 a 6 secondi, mediante l'apparecchio del Martens costruito dalla ditta Zeiss.

Il fotogramma n. 1, tav. I (ingrandimento 50 diam.), corrisponde al lingotto raffreddato nella lingottiera di ghisa, e non sottoposto ad alcun trattamento; e al medesimo corrisponde il fotogramma n. 2, tav. I, eseguito con maggiore ingrandimento (200 diam.) — ingrandimento che abbiamo conservato per tutti i successivi.

Come appare da questi due fotogrammi il bronzo, raffreddato in quelle condizioni, è costituito da lobi di soluzione solida α di concentrazione eterogenea, tra i quali sono sparsi cristalli della soluzione solida β .

Il bronzo monetario è circa al 4 % di stagno, quindi dovrebbe essere costituito unicamente di cristalli misti α , conformemente al diagramma di equilibrio delle leghe di rame e stagno, e la sua struttura dovrebbe corrispondere a quella rappresentata dal fotogramma n. 2 del lavoro di Giolitti e Tavanti (Gazz. Chim. Ital., XXXVIII, vol. II, pag. 209). Essa invece si avvicina più a quella di una lega contenente oltre l'8 % di stagno, rappresentata dal fotogramma n. 3 dei predetti AA. Entrambi questi fotogrammi sono riprodotti nella nostra tav. I, ai nn. 3 e 4.

La presenza della soluzione solida β trova la sua spiegazione nella velocità con la quale si è raffreddata la lega. Tale velocità non è stata sufficientemente lenta da permettere che i primi cristalli α ricchi in rame aves-

⁽¹⁾ Il piombo vi è contenuto per circa 0,2 %.

sero potuto reagire col liquido, a mano a mano meno ricco, che si trova in equilibrio coi cristalli separatasi successivamente a temperatura più bassa, per dare cristalli misti omogenei; nè tanto rapida da impedire che a 790° si compia la reazione fra gli orli ricchi in stagno dei cristalli misti, col liquido residuo, per formare i cristalli misti β .

Per una media velocità di raffreddamento — corrispondente a quella della lega fusa e raffreddata in lingottiere di ferro, riscaldate a 100° circa — i primi cristalli α , poveri in stagno, non hanno tempo di reagire col liquido, in equilibrio con quelli meno poveri che si separano successivamente per ulteriore abbassamento di temperatura, per modo che la fase liquida diventa sempre più ricca in stagno, fino a raggiungere una percentuale superiore al limite dei cristalli α saturi, e da essa si separano cristalli β .

Il fotogramma n. 5, tav. I, corrisponde alla precedente lega, ricotta durante mezz'ora a circa 800° e temprata da questa temperatura nell'acqua fredda. I lobi di cristalli α eterogenei si sono trasformati in cristalli omogenei a struttura lamellare, tra i quali si veggono sempre i cristalli misti β .

Il fotogramma n. 6, tav. I, corrisponde alla lega sottoposta alla prima serie di laminazioni a freddo, e mostra come, per effetto di questa azione meccanica, tanto i cristalli α quanto i cristalli β si sono deformati, allungandosi nel senso della laminazione.

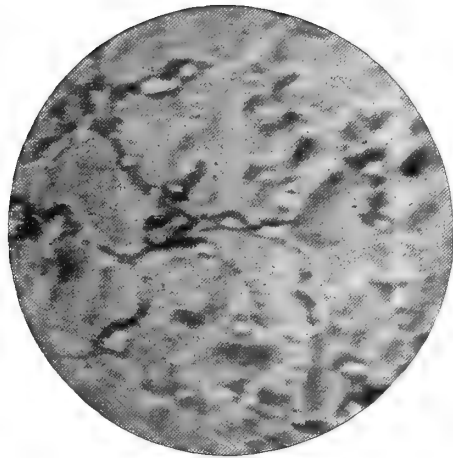
L'azione della ricottura e tempra, sul bronzo già sottoposto alla prima laminazione, fa apparire nella sezione della lega cristalli α a contorni rettilinei, come nel fotogramma n. 7, tav. II, tra i quali compaiono ancora i cristalli β ; la successiva laminazione li deforma allungandoli considerevolmente (fotogramma n. 8, tav. II); e la successiva ricottura e tempra ripristina la precedente struttura cristallina (fotogramma n. 9, tav. II), che viene di poco deformata nell'ultima laminazione, cosicchè nel fotogramma n. 10, tav. II, che corrisponde appunto alla lega a laminazione compiuta, si distinguono nettamente, sebbene un poco deformati i cristalli a contorni rettilinei, ai quali la successiva ricottura restituisce la forma regolare (fotogramma n. 11, tav. II) mentre infine la compressione, dovuta alla coniazione, li spezza, rendendo la struttura finemente cristallina (fotogramma n. 12, tav. II).

Vogliamo far notare che i cristalli β , formati nella solidificazione della lega, si conservano anche dopo tutti i trattamenti meccanici e le ricotture a cui è stato sottoposto il lingotto. Ciò che dimostra come gli effetti delle condizioni nelle quali è stata eseguita la colata si facciano sentire durante tutti i successivi trattamenti e come da tali condizioni dipenda in gran parte il buon andamento della lavorazione.

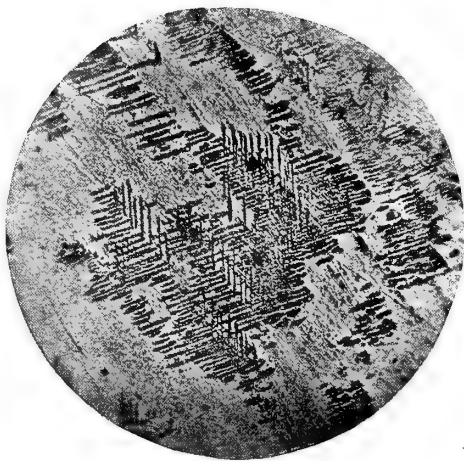
Ci proponiamo perciò di studiare con precisione le variazioni di struttura dei bronzi, dovute alle diverse velocità con le quali essi si sono solidificati; soprattutto perchè appunto a tali variazioni pare siano dovuti vari casi di fragilità, che abbiamo avuto occasione di osservare in bronzi di varia composizione.



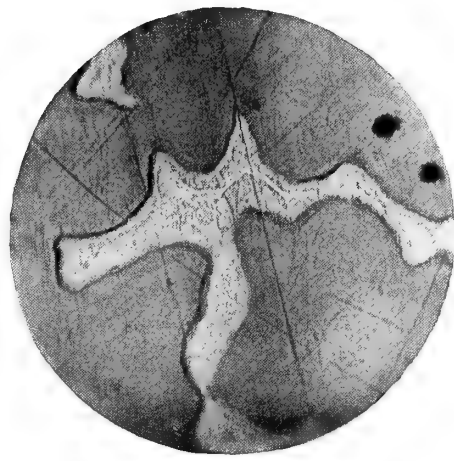
1



2



3



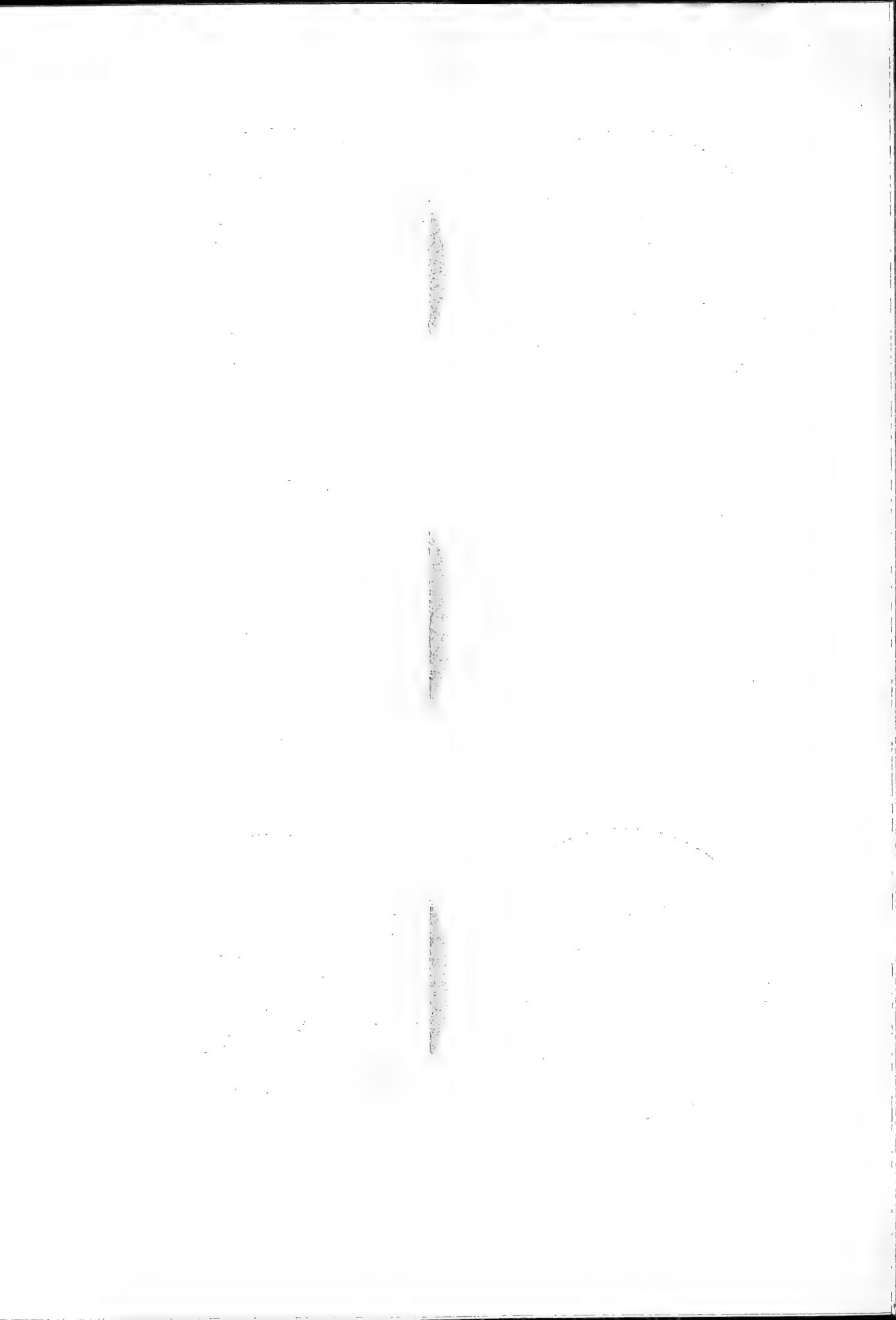
4

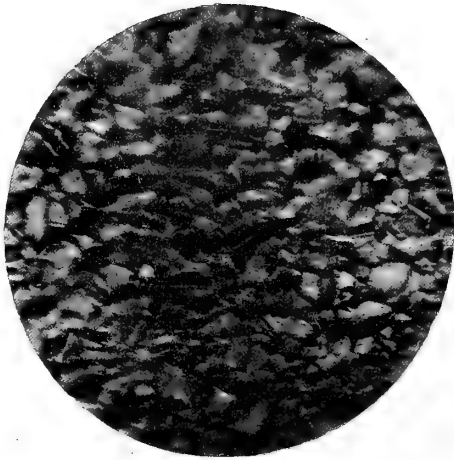


5

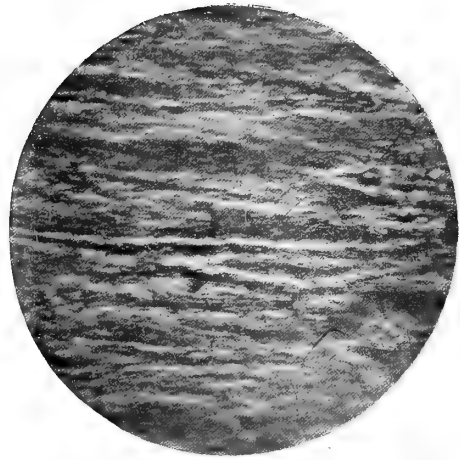


6

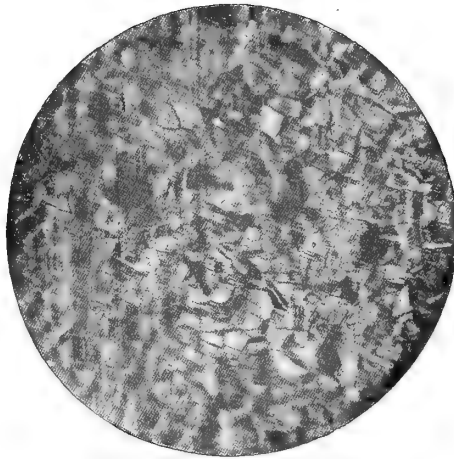




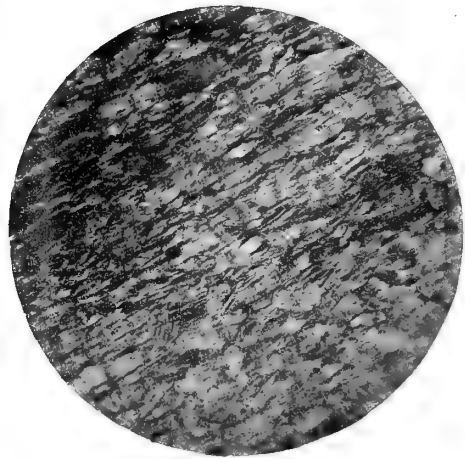
7



8



9



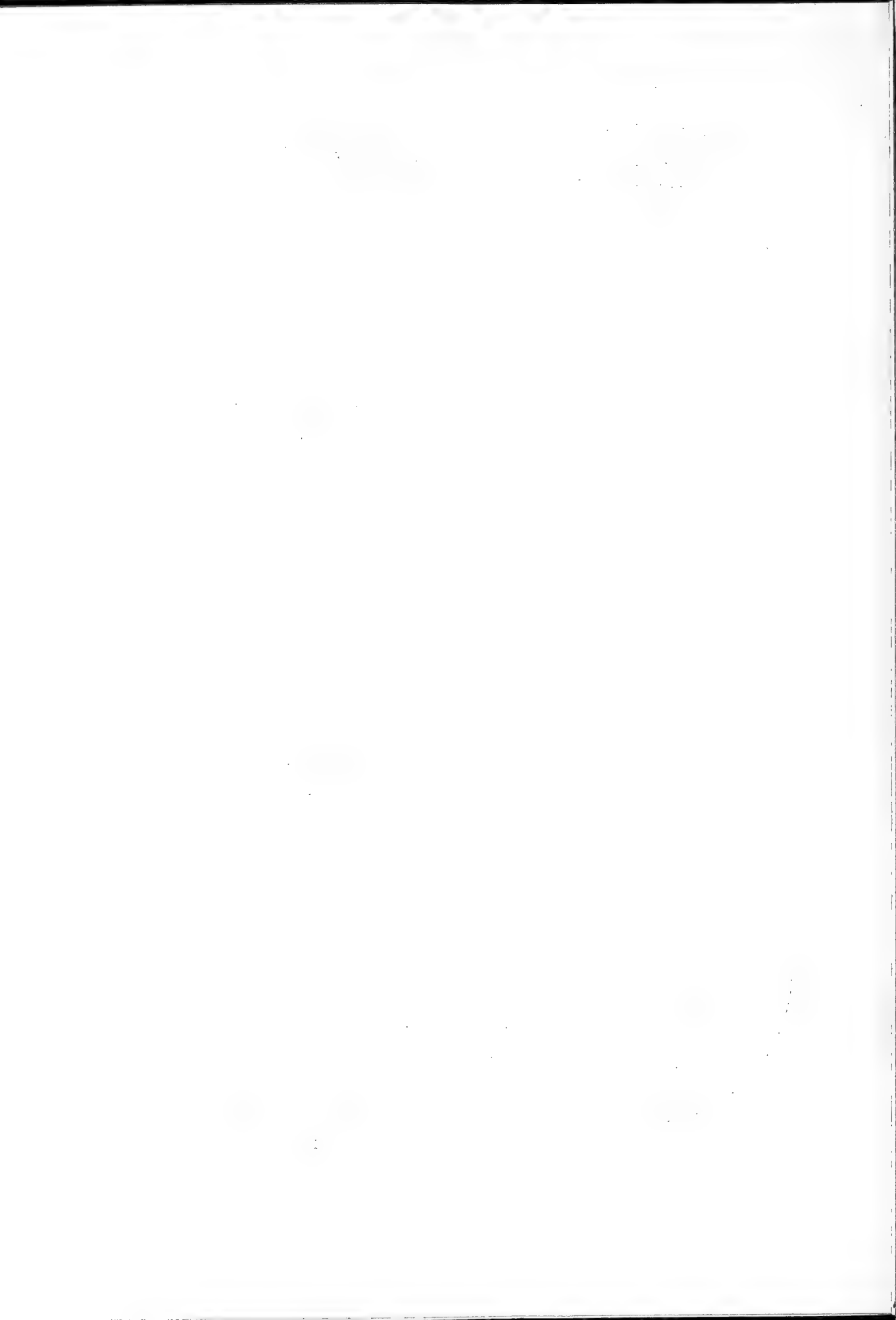
10



11



12



Mineralogia. — *Rosasite, nuovo minerale della miniera di Rosas (Sulcis, Sardegna).* Nota di DOMENICO LOVISATO, presentata dal Socio L. STRÜVER.

Mineralogia. — *Studi intorno a minerali sardi: Mimetite del giacimento cuprifero Bena (d) e Padru' (Ozieri).* Nota del dott. AURELIO SERRA, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente BLASERNA dà il triste annuncio della morte del Socio straniero ALBERTO GAUDRY, mancato ai vivi il 27 novembre 1908; apparteneva il defunto all'Accademia, per la Geologia e Paleontologia, sino dal 23 agosto 1897.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle dei Soci stranieri ALBRECHT, HELMERT, Sir GEORGE DARWIN; fa inoltre particolare menzione dell'opera: *Il Ruvenzori* dono di S. A. R. il Principe LUIGI AMEDEO DI SAVOIA, Socio dell'Accademia. Segnala poi le pubblicazioni seguenti: *Illustrazione del 3° volume dell'Erbario di Ulisse Aldrovandi* del prof. DE TONI, *Annuario meteorologico della Finlandia*, vol. 1°, 1901; *Risultati delle campagne scientifiche del Principe di Monaco*, fasc. 33; *Risultati scientifici del viaggio della Belgica*, 1897-98-99.

Il Socio DE STEFANI fa omaggio delle sue pubblicazioni: *Géotectonique des deux versants de l'Adriatique.* — *Die Phlegräischen Felder bei Neapel.*

CORRISPONDENZA

Il Presidente BLASERNA comunica che è stato eretto in Ente morale il « Premio Stanislao Cannizzaro » dovuto alla liberalità del Socio dott. LUDWIG MOND; aggiunge di esser lieto di partecipare ai Colleghi che lo stesso Socio

MOND, su proposta del Ministro degli Affari Esteri e in seguito all'iniziativa del Ministro della Pubblica Istruzione, venne insignito del Gran Cordone della Corona d'Italia. Questo annuncio è accolto dall'unanime applauso dell'assemblea.

Il PRESIDENTE informa poi la Classe che tra l'Accademia, l'Istituto Lombardo e il Ministero della Pubblica Istruzione, sono stati presi gli accordi definitivi perchè fra poco s'inizi la pubblicazione delle *Opere di Alessandro Volta*.

Finalmente lo stesso PRESIDENTE dà comunicazione di un'invito pervenuto all'Accademia dalla Società geologica di Glasgow, per prender parte alle feste giubilari della Società stessa, che avranno luogo nel gennaio del venturo anno.

Il Segretario MILLOSEVICH dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

La R. Società zoologica di Amsterdam; l'Accademia delle scienze di New York; la Società Reale di Londra; la Società Reale di Vittoria; la Società geologica di Manchester; la Società di scienze naturali di Buffalo; la Società zoologica di Tokyo; l'Osservatorio del Collegio Harvard, di Cambridge Mass.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 6 dicembre 1908.

- ALBRECHT TH. — Formeln und Hilfstafeln für geographische Ortsbestimmungen. Vierte Auflage. Leipzig, 1908. 8°.
- BOLDI M. A. — Il piano regolatore di Roma nella relazione Sanjust. Lettera aperta ai Romani. Roma, 1908. 8°.
- BOLDI M. A. — Sistema pratico per la migliore distribuzione dell'Acqua Marcia, nell'interno dei fabbricati a più inquilini, in Roma. Roma, 1908. 8°.
- BOUVIER E. L. — Crustacés décapodes (Pénéidés) provenant des campagnes de l'Hirondelle et de la Princesse Alice (1886-1907). (Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par Albert I^{er}, fasc. XXXIII). Monaco, 1908. 4°.
- DARWIN G. H. — Scientific Papers. Vol. II. Tidal friction and Cosmogony. Cambridge, 1908. 8°.
- DE STEFANI C. — Die Phlegräischen Felder bei Neapel. Gotha, 1907. 8°.
- DE TONI G. B. — Illustrazione del terzo volume dell'Erbario di Ulisse Aldrovandi. Genova, 1908. 8°.
- DE TONI G. B. — Matteo Lanzi. (Dal « Malpighia », vol. XXI). Genova, 1907. 8°.
- FORTI A. e TROTTER A. — Materiali per una monografia limnologica dei laghi craterici del M. Vulture. (Dal suppl. al vol. VII degli Annali di Botanica). Roma, 1908. 8°.
- HELMERT F. R. — Unvollkommenheiten im Gleichgewichtszustande der Erdkruste. (Sitzungsb. der k. preuss. Akad. der Wissensch. XLIV, 1908). Berlin, 1908. 8°.
- MAYRHOFER B. — Ueber die Aufgaben der zahnärztlichen Institute und die Notwendigkeit ihres Ausbaues zu Kliniken. (Separatabd. aus der Wiener klin. Wochenschrift, 1907, n. 47). Wien, 1907. 8°.
- SAVOIA, L. AMEDEO DI — Il Ruvenzori. Viaggio di esplorazione e prime ascensioni delle più alte vette nella catena nevosa situata fra i grandi laghi equatoriali dell'Africa centrale. Relazione del dott. Filippo De Filippi, illustrata da V. Sella. Milano, 1908.
- VELICS A. (v.) — Onomatopöie und Algebra. Budapest, 1909. 8°.

E. M.

Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

- Serie 1^a — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei, Tomo XXIV-XXVI.
- Serie 2^a — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1^a TRANSUNTI.
2^a MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
3^a MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.
- Serie 3^a — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. I-XIII.
- Serie 4^a — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Vol. I-VII.
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. I-X.
- Serie 5^a — RENDICONTI della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Vol. I-XVII. (1892-1908). 2^o Sem. Fasc. 11^o.
RENDICONTI della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. I-XVI. (1892-1908). Fasc. 3^o.
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Vol. I-VII. Fasc. 4^o.
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI
DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.^o — Roma, Torino e Firenze.

ULRICO HOEPLI. — Milano, Pisa e Napoli.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 6 dicembre 1908.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

| | |
|--|----------|
| <i>Paternò</i> . I polisolfuri di idrogeno e la criosopia | Pag. 627 |
| <i>Pizzetti</i> . La massima deviazione accidentale e le osservazioni del tenente Mazzuoli sui risultati dei tiri | " 633 |
| <i>Grassi</i> . Intorno ad un nuovo Flebotomo (*) | " 639 |
| <i>Id.</i> e <i>Foa</i> . Sulla classificazione delle Fillosere (*) | " " |
| <i>Del Re</i> . Il più generale metodo di rappresentazione che serve di base alla Geometria descrittiva ordinaria (pres. dal Socio <i>Cerruti</i>) | " " |
| <i>Marcolongo</i> . Sul moto di un corpo pesante intorno a un punto fisso (pres. <i>Id.</i>) (*) | " 643 |
| <i>Accolla</i> . Nuove ricerche sull'azione del campo magnetico sui depositi metallici ottenuti per ionoplastica (pres. dal Socio <i>Blaserna</i>) | " " |
| <i>Rolla</i> . Contributo alla teoria delle soluzioni colloidali (pres. dal Socio <i>Righi</i>) | " " |
| <i>Amaduzzi</i> . Sul comportamento singolare di un rocchetto di Ruhmkorff usato con un interruttore elettrolitico (pres. dal Socio <i>Righi</i>) (*) | " 655 |
| <i>Gallarotti</i> . Sulla dispersione per evaporazione nei liquidi elettrizzati (pres. dal corrisp. <i>Battelli</i>) (*) | " " |
| <i>Angelico</i> . Trasformazioni dei diazopirroli (pres. dal corrisp. <i>Angeli</i>) | " " |
| <i>Giolitti</i> , <i>Carnevali</i> e <i>Ghevardi</i> . Sulla fabbricazione della ghisa malleabile (pres. dal Socio <i>Paternò</i>) | 662 |
| <i>Giolitti</i> e <i>Pannain</i> . Sulle variazioni della struttura dei bronzi monetari durante la lavorazione (pres. <i>Id.</i>) | 668 |
| <i>Lovisato</i> . Rosasite, nuovo minerale della miniera di Rosas (Sulcis, Sardegna) (pres. dal Socio <i>Strüver</i>) (*) | 671 |
| <i>Serra</i> . Studi intorno a minerali sardi: Mimeteite del giacimento cuprifero Bena (d) e Padru (Ozieri) (pres. <i>Id.</i>) (*) | " " |

PERSONALE ACCADEMICO

Blaserna (Presidente). Da annuncio della morte del Socio straniero *Alberto Gaudry*

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Millosevich (Segretario). Presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle dei Soci stranieri *Abrecht*, *Helmert*, *Sir George Darwin*, di S. A. R. il Principe *Luigi Amedeo di Savoia* e del prof. *De Toni*

De Stefani. Fa omaggio di due sue pubblicazioni

CORRISPONDENZA

Blaserna (Presidente). Informa la Classe della erezione in Ente morale del «Premio Stanislao Cannizzaro», e della onorificenza di cui venne insignito il Socio dott. *L. Mond*, fondatore del premio

Id. Comunica che sono stati presi gli accordi definitivi per la pubblicazione delle *Opere di Alessandro Volta*

Id. Da partecipazione di un invito pel giubileo della Società geologica di Glasgow

Millosevich (Segretario). Da conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti

BULLETTINO BIBLIOGRAFICO

(*) Questa Nota verrà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

Pubblicazione bimensile.

Roma 20 dicembre 1908.

N. 12.

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 20 dicembre 1908.

Volume XVII.º — Fascicolo 12.º

2.º SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume, due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 8 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei: qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti*, non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci e da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - a) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - b) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - c) Con un ringraziamento all'autore. - d) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti, 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messa a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 20 dicembre 1908.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisica. — *Sul moto di un elettrone intorno ad un ione nel campo magnetico.* Nota del Socio A. RIGHI.

1. L'ipotesi dei raggi magnetici ⁽¹⁾, da me proposta per render conto di certi fenomeni conosciuti da tempo, e di altri ottenuti nel corso delle mie ricerche sperimentali intorno a questo soggetto, i quali tutti si manifestano per mezzo delle scariche elettriche in un gas rarefatto posto in un campo magnetico, renderebbe necessaria la completa conoscenza del moto assunto in tale campo da un sistema costituito da un ione positivo e da un elettrone negativo, che si muovano l'uno attorno all'altro come i due astri di una stella doppia. Ma tale ricerca, qualora si volesse istituire attenendosi alla massima generalità, presenterebbe difficoltà grandissime, anzi, a mio avviso, praticamente insuperabili. Introducendo però, come ho cercato di fare nella presente Nota, alcune restrizioni semplificative, la ricerca stessa diviene facile, e tuttavia tale da fornire utili indicazioni per la teoria dei raggi magnetici.

Una prima semplificazione, suggerita dalla circostanza che la massa dell'elettrone è piccolissima di fronte a quella del ione, consiste nel considerare quest'ultimo come immobile, e cioè dotato solo d'un eventuale movimento traslatorio in comune coll'elettrone. Un'altra consiste nell'ammettere che il movimento dell'elettrone si compia in un piano perpendicolare al campo magnetico, che si supponrà uniforme e costante. Questa restrizione è

⁽¹⁾ Rend. della R. Acc. dei Lincei, 2 febbraio 1908; Memorie della R. Acc. di Bologna, 17 maggio 1908.

giustificata dalla circostanza, che è sopra tutto dal moto traslatorio di sistemi, i quali, se non soddisfano pienamente almeno sono assai prossimi a soddisfare a tale condizione, che, secondo la mia ipotesi, sarebbero costituiti i raggi magnetici. Un moto del sistema ione-elettrone secondo la direzione del campo non modificherà poi evidentemente i risultati.

Siano $-e$ la carica dell'elettrone, m la sua massa, $+e$ la carica del ione, r la loro distanza all'istante t ; x, y , le coordinate dell'elettrone al medesimo istante (per cui si ha $r^2 = x^2 + y^2$) rispetto a due assi ortogonali aventi l'origine nel punto occupato dal ione; v , infine, la velocità dell'elettrone all'istante t .

Sull'elettrone agiscono due forze: la forza elettrica $\frac{e^2}{r^2}$ diretta secondo r , e la forza elettromagnetica Mve , ove M è l'intensità del campo magnetico, diretta perpendicolarmente alla velocità dell'elettrone. Ponendo per semplicità di scrittura

$$mh = e^2 \quad mk = Me,$$

le equazioni del moto dell'elettrone intorno al ione saranno

$$(1) \quad \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{hx}{r^3} - k \frac{dy}{dt}, \quad \frac{d^2y}{dt^2} = -\frac{hy}{r^3} + k \frac{dx}{dt}.$$

È facile effettuare su di esse una integrazione. Infatti, sommandole membro a membro dopo aver moltiplicato la prima per $-y$ e la seconda per x , si ottiene

$$x \frac{dy}{dt} - y \frac{dx}{dt} = \frac{k}{2} r^2 + a,$$

dove a è una costante, che si può determinare quando siano dati la posizione occupata dall'elettrone e la sua velocità per l'istante $t=0$. Od anche, introducendo le coordinate polari r, θ , definite da

$$(2) \quad \begin{aligned} x &= r \cos \theta, & y &= r \sin \theta: \\ \frac{d\theta}{dt} &= \frac{k}{2} + \frac{a}{r^2}. \end{aligned}$$

Se invece si sommano le (1) dopo avere moltiplicato la prima per $\frac{dx}{dt}$, e la seconda per $\frac{dy}{dt}$, si trova

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 = \frac{2h}{r} - b,$$

ossia

$$(3) \quad r^2 \left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = v^2 = \frac{2h}{r} - b$$

essendo $-b$ una nuova costante, che resta, come la a , determinata coi dati iniziali, cioè $b = \frac{2h}{r_0} - v_0^2$.

Ha qualche interesse anche la relazione seguente, che si ricava sommando le (1) dopo avere moltiplicato la prima per $-\frac{dy}{dt}$ e la seconda per $\frac{dx}{dt}$. Si ha infatti

$$\frac{d^2y}{dt^2} \frac{dx}{dt} - \frac{d^2x}{dt^2} \frac{dy}{dt} = \frac{h}{r^3} \left(\frac{k}{2} r^2 + a \right) + kv^2,$$

colla quale si può scrivere subito l'espressione del raggio di curvatura ρ della traiettoria, e cioè:

$$(4) \quad \rho = \frac{v^3}{\frac{h}{r^3} \left(\frac{k}{2} r^2 + a \right) + kv^2} = \frac{(2hr - br^2)^{\frac{3}{2}}}{ah + \frac{5}{2} hkr^2 - bkr^3}.$$

2. È necessario, prima di proseguire, esaminare il caso particolare di $k = 0$. Se non esiste campo magnetico le (2) e (3) possono ulteriormente integrarsi in una maniera ben nota, perchè il caso stesso non differisce da quello del moto di un pianeta intorno al sole. Anzi per $k = 0$ la (2) esprime il teorema delle aree, e la (3) quello delle forze vive.

Introducendo infatti la nuova variabile φ definita da

$$t = \frac{h}{b^{\frac{3}{2}}} (\varphi - c \operatorname{sen} \varphi)$$

ove si è posto $c^2 h^2 = h^2 - a^2 b$, si riconosce che le due equazioni

$$r = \frac{h}{b} (1 - c \cos \varphi) \quad , \quad \cos(\theta - \alpha) = \frac{\cos \varphi - c}{1 - c \cos \varphi},$$

dalle quali si ottiene per eliminazione di φ l'equazione della traiettoria

$$(5) \quad r = \frac{a^2}{h + \sqrt{h^2 - a^2 b} \cos(\theta - \alpha)},$$

soddisfano alle (2) e (3). La costante α si determina coi dati iniziali.

L'equazione (5) rappresenta una curva di secondo grado avente un fuoco nell'origine, e della quale c è l'eccentricità. Essa è ellisse, parabola o iperbole, secondo che b è positivo, nullo o negativo.

In quanto segue si supporrà generalmente che b sia > 0 , giacchè altrimenti il sistema ione-elettrone non avrebbe che una effimera esistenza. Infatti, l'elettrone sarebbe ben presto attratto da altri ioni o da atomi ecc.

È facile poi riconoscere, che il semiasse maggiore dell'ellisse è uguale a $\frac{h}{b}$, il semiasse minore ad $\frac{a}{\sqrt{b}}$, e che il periodo di rivoluzione dell'elettrone è $\frac{2\pi h}{b^{\frac{3}{2}}}$.

3. Senza neppure tentare l'integrazione delle (2) e (3) pel caso di k differente da zero, si possono ricavare da quelle equazioni e dalla (4) alcune utili conseguenze.

La (3) mostra intanto il fatto noto, che il campo magnetico, per una posizione data dell'elettrone, non influisce sulla grandezza della sua velocità.

La (4) fa vedere, che il campo magnetico, a parità di luogo occupato dall'elettrone, rende minore il raggio di curvatura della traiettoria, e tanto più quanto più è intenso. L'ultimo termine del denominatore è bensì negativo (se, come si è supposto, b è positivo), ma esso è in valore assoluto minore del termine positivo, che lo precede. Infatti, essendo per la (3) $\frac{2h}{r} > b$, sarà a maggior ragione, $\frac{5h}{2r} > b$, e quindi $\frac{5}{2} hkr^2 > bkr^3$.

Inoltre, dalle (2) e (3) si ricava:

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = \frac{2h}{r} - b - r^2 \left(\frac{k}{2} + \frac{a}{r^2}\right)^2$$

Questa espressione, eguagliata allo zero, e cioè l'equazione:

$$\frac{k^2}{4} r^4 + (b + ak) r^2 - 2hr + a^2 = 0,$$

servirà a determinare i valori massimi e minimi di r .

Dei quattro valori che se ne ricavano, due sono certamente imaginari, in virtù della circostanza che nella precedente equazione è nullo il coefficiente di r^3 e positivo quello di r^2 . E perciò, poichè la traiettoria dell'elettrone non è generalmente circolare, il raggio vettore r avrà un massimo ed un minimo soltanto, precisamente come nel caso in cui, essendo $k=0$, la traiettoria non è altro che l'ellisse planetaria.

Senza addivenire all'indaginoso risoluzione della precedente equazione, si può dimostrare, pel caso in cui il campo magnetico non sia molto intenso, e si possa così trascurare k^2 di fronte a k , che il valore massimo di r è minore del massimo che raggiungerebbe per $k=0$, mentre il valore minimo di r è maggiore del minimo che si avrebbe per $k=0$. Ciò equivale a dire che, sotto l'azione del campo magnetico, la traiettoria differisce meno da una circonferenza, che non ne differisca l'ellisse percorsa quando il campo è nullo.

Infatti, trascurando il primo termine dell'equazione, si ricavano da essa i seguenti due valori di r :

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} r = \frac{a^2}{h - \sqrt{h^2 - a^2(b + ak)}} \\ r = \frac{a^2}{h + \sqrt{h^2 - a^2(b + ak)}} \end{array} \right.$$

Il primo, che è il massimo di r , è evidentemente minore, ed il secondo, che è il minimo, maggiore, dei rispettivi valori di r per $k=0$.

4. Una soluzione particolare delle equazioni (1) si ottiene, ponendo $x = r \cos \omega t$, $y = r \sin \omega t$ con r costante, purchè ω soddisfi alla relazione:

$$r\omega^2 = \frac{h}{r^2} + kr\omega.$$

La traiettoria è in tal caso una circonferenza, della quale il ione positivo occupa il centro. L'elettrone la percorre con la velocità costante data da

$$v^2 = \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 = r^2 \omega^2,$$

ed il periodo è $T = \frac{2\pi r}{v}$. Per un dato valore di r si hanno due velocità possibili, cioè

$$v = \frac{1}{2} \sqrt{k^2 r^2 + \frac{4h}{r}} + \frac{1}{2} kr$$

$$v = - \left(\frac{1}{2} \sqrt{k^2 r^2 + \frac{4h}{r}} - \frac{1}{2} kr \right)$$

la seconda delle quali è in valore assoluto minore della prima, ma di contrario segno.

Del pari, per un valore dato della velocità v possono aversi due traiettorie circolari, i cui raggi sono:

$$r = \frac{1}{2k} \left(v + \sqrt{v^2 - \frac{4hk}{v}} \right) = \frac{2h}{v \left(v - \sqrt{v^2 - \frac{4hk}{v}} \right)}$$

$$r = \frac{1}{2k} \left(v - \sqrt{v^2 - \frac{4hk}{v}} \right) = \frac{2h}{v \left(v + \sqrt{v^2 + \frac{4hk}{v}} \right)}.$$

Il secondo resta finito anche per $k=0$, ed assume il valore $\frac{h}{v^2}$ maggiore che per k non nullo. Ciò a parità di velocità dell'elettrone, se la sua traiettoria è circolare tanto col campo che senza, nel primo caso essa ha un raggio minore che nel secondo.

5. Il sistema costituito dal ione e dall'elettrone che circola intorno ad esso avrà una durata assai breve in causa delle collisioni che subisce per parte di ioni, elettroni, atomi o molecole. Evidentemente la separazione dell'elettrone dal ione deve essere infatti assai più facile della separazione di un elettrone da un atomo neutro, ossia della ionizzazione dell'atomo stesso. La presenza di un campo magnetico di opportuna direzione tenderà però a prolungare l'esistenza del sistema. Per quanto ciò sia intuitivo sarebbe utile il darne una completa dimostrazione, ma ciò non mi sembra possibile. L'effetto di una collisione, ammessi i moderni concetti sulla struttura atomica,

consiste in ciò, che quando al sistema ione-elettrone giunge abbastanza vicino un ione, un elettrone, ecc., le forze che da questo provengono entrano in giuoco, e possono allontanare talmente l'elettrone dal ione intorno al quale si muove, da far sì che esso divenga satellite d'altro ione positivo, o comunque si allontanano tanto da quello, che prima lo tratteneva, da sottrarsi alla sua azione. È un fatto analogo a quello di una cometa, che dopo aver gravitato intorno ad un sole, è più tardi, in seguito ad una attrazione perturbatrice, da esso allontanata tanto, da potere essere facilmente catturata da un altro sole. Per esaminare dunque il quesito dell'influenza del campo magnetico sulla stabilità del sistema ione-elettrone, sarebbe necessario conoscere il movimento dell'elettrone tenendo conto almeno anche delle forze provenienti da una particella estranea che si avvicini al sistema: ciò che mi sembra offrire difficoltà grandissime. Però le seguenti considerazioni, tratte dalle precedenti formole, servono ad avvalorare l'idea, che il campo magnetico può contribuire alla stabilità del sistema ione-elettrone.

a) Se ad un dato istante una particella arriva presso il sistema in modo da generare una forza agente sull'elettrone eguale e contraria a quella dovuta al ione, l'elettrone tende a muoversi in linea retta allontanandosi di più in più dal ione, se non esiste il campo. In presenza di questo l'elettrone tende invece a seguire una traiettoria circolare. Perciò, una volta allontanatasi di nuovo la particella perturbatrice, esso si troverà meno lontano dal ione, e con maggiore probabilità ancora in esclusivo dominio dell'attrazione di questo. Infatti, per $h = 0$, $k = 0$, la (4) dà $q = \infty$ (traiettoria rettilinea), mentre se è soltanto $h = 0$, q ha un valore finito $\frac{\sqrt{b}}{k}$, tanto più piccolo quanto più grande è k .

b) Come si è visto (§ 3), la massima distanza dal ione, alla quale giunge l'elettrone nel suo moto attorno a questo, è più piccola allorché esiste il campo magnetico, di quello che sia per $k = 0$. Se dunque la perturbazione prodotta da una particella (ione, elettrone, ecc.), che si è avvicinata al sistema, è stata tale, da allontanare l'elettrone, questo potrà dopo allontanarsi ulteriormente dal ione, ma sino ad una massima distanza tanto più piccola quanto più il campo è intenso. Resta quindi, per opera del campo magnetico, diminuita la probabilità, che l'elettrone si sottragga all'azione del ione positivo.

Evidentemente cambiando segno a k , cioè invertendo il campo, si hanno conseguenze opposte. Nelle formole (1) si è opportunamente scelto il segno dell'ultimo termine, affinché per $k > 0$ si avesse appunto aumento e non diminuzione di stabilità per opera del campo.

c) Se, prima che il campo agisca, si ha $b = 0$, l'elettrone percorre attorno al ione una parabola, ed il massimo di r , dato dalla prima delle (6), diviene infinito. Oltrepassato il perielio, l'elettrone si allontana dunque di

più in più dal ione e si sottrae ben presto all'azione esclusiva del medesimo per entrare nella sfera d'azione di altra particella. Me se, prima che ciò accada, si crea il campo magnetico nell'opportuna direzione, il massimo di r diviene finito, e la traiettoria diventa una linea chiusa, di modo che, se k ha un sufficiente valore, l'elettrone rimane in balia della forza attrattiva del ione.

d) Se k è abbastanza grande questo effetto si produrrà anche nel caso di $b < 0$, cioè nel caso in cui, prima che il campo agisca, l'orbita dell'elettrone è iperbolica.

Le due ultime considerazioni valgono a persuadere che, oltre al contribuire alla maggiore stabilità dei sistemi ione-elettrone già costituiti, il campo magnetico aumenta la probabilità della formazione di nuovi analoghi sistemi. Naturalmente un campo magnetico di direzione opposta a quella opportuna per favorire la formazione dei detti sistemi, costituirà invece un impedimento, mentre sarebbe favorita la formazione di coppie di opposto senso di rotazione.

Zoologia. — *Intorno ad un nuovo Flebotomo.* Nota del Socio B. GRASSI.

Mentre stavo per licenziare per la stampa le mie Ricerche sui Flebotomi (Memorie della Società Italiana delle Scienze serie III, vol. XIV, 1907), mi si sviluppava in una capsula di Petri un maschio avente le gonapofisi con caratteri molto differenti da quelle della specie *Phlebotomus papatasi* da me studiata. Ciò mi faceva nascere anche dei dubbi intorno all'identificazione delle larve da me fatta, perchè, come risultava dallo studio della spoglia, la larva della nuova specie non differiva da quelle da me riferite al *Ph. papatasi*. Per togliere di mezzo queste incertezze ho fatto molte pazienti ricerche, che qui riassumo brevemente.

Confermo, come si legge in un'aggiunta fatta alla Memoria sopra citata, che veramente a Roma si trovano due specie di flebotomi: una, il *Ph. papatasi Scopoli*, è quella che si riscontra comunemente nelle camere delle abitazioni; l'altra, relativamente molto meno frequente, si trova nelle cantine, da sola o insieme col *Ph. papatasi*. Io la denominerò *Ph. Mascittii*. Essa è caratterizzata dalla presenza nel maschio, all'articolo distale delle gonapofisi dorsali, invece che di corte palette, di lunghe e robuste setole falceiformi. Due di queste setole, lunghe quasi come l'articolo distale della gonapofisi, corrispondono appunto all'estremità libera di esso; le altre tre, di poco più piccole delle due precedenti e presso a poco eguali tra loro, sono inserite quasi allo stesso livello, circa a metà dell'articolo distale della gona-

posi, e precisamente due da un lato, e la terza dall'altro, un po' più prossimalmente (¹). Alle appendici laterali della lamina subgenitale mancano le due palette. Invece delle tre gonapofisi intermedie, ne rilevo una sola, che veduta di lato si presenta allargata nella parte prossimale, ristretta nel terzo distale e fornita, dal lato ventrale, prima che cominci il restringimento, di due brevissime sporgenze.

Io non son riuscito a riscontrare alcun'altra distinzione tra la specie in discorso e il *Ph. papatasi*, fuorchè nelle ali. Quivi nel *Ph. Mascittii*, sia di sesso maschile che di sesso femminile, si nota il seguente carattere: la lunghezza dello scapo della forchetta sezionale (3,3) è presso a poco eguale alla distanza che corre dall'estremità distale del radio (2) al punto dove lo scapo della forchetta si biforca, mentre questa distanza nel *Ph. papatasi* è molto più breve. Tale carattere costante permette di distinguere senza difficoltà le due specie allo stato adulto.

Tra le larve e le ninfe delle due specie invece, io non ho potuto riscontrare alcuna differenza. Aggiungerò che le larve e le ninfe raccolte in una piccola cantina di via Panisperna, dove ho potuto fare ricerche metodiche, appartenevano tutte alla specie nuova. Con molta fatica sono riuscito ad allevare artificialmente il *Ph. papatasi*, e soltanto così ho potuto avere il materiale per i confronti.

Anche la nuova specie punge; punge specialmente le persone che stanno nei cortili, donde ricevono luce le cantine.

Confermo quanto ho pubblicato nella Memoria estesa: che, cioè, l'ambiente ottimo per la prole del *Phlebotomus papatasi*, è costituito dalle piccole anfrattuosità lungo le fognie, benchè esso possa svilupparsi anche nelle cantine oscure ove si trovano accumulate, insieme con spazzature, pietre, mattoni e più specialmente pezzi del cosiddetto cretone. In un palazzo di Roma che era infestissimo da questi insetti, con opportuni sistemi di sifoni lungo i condotti di fognatura e colla pulizia delle cantine si è riusciti a liberarsene quasi interamente. Resta così confermato quanto ho esposto nella Memoria estesa.

Sarebbe ora molto interessante accertare se anche da noi sia endemica la così detta febbre di tre giorni della Dalmazia e dell'Erzegovina, che sarebbe prodotta da un virus invisibile trasportato dal flebotomo (Doerr, 1908). Come ho accennato nella Memoria in esteso, anche a Roma si ritiene che le punture del flebotomo possano produrre un accesso febbrile.

(¹) Questa descrizione chiarisce le incertezze lasciate nel sopracitato breve cenno relativo a questa specie, aggiunto alla Memoria in esteso in seguito all'esame di un solo esemplare di sesso maschile, che volevo conservare intatto.

Zoologia. — *Sulla classificazione delle Fillossere*. Nota del Socio B. GRASSI e di A. FOÀ.

Nell'ultima Nota pubblicata da uno di noi (Foà) dicevamo che in tutta la sistematica delle fillossere regna molta incertezza e prima di pronunziarci sulle specie da noi trovate, volevamo metterle a confronto con esemplari di quelle descritte da vari autori forestieri. Ci limitavamo perciò ad accennare a nove forme da noi studiate, all'infuori della *Ph. vastatrix*, colle seguenti parole:

« Noi in Italia abbiamo trovato

I) la fillossera descritta come *Ph. quercus* dal Lichtenstein, dal Buckton ecc.;

II) una fillossera, la cui neonata è caratterizzata da tubercoli con peli biforcati alla punta (1) e che forse deve denominarsi *Ph. corticalis* Kaltenbach;

III) una fillossera, che sembra corrispondere alla *Ph. punctata* Lichtenstein (non ancora segnalata in Italia);

IV) una che non sembra del tutto eguale a quella che il Lichtenstein ed il Buckton denominano *Ph. coccinea* (se queste due ultime — III e IV — siano o no specie buone resta da determinarsi);

V) la *Ph. Danesii* Grassi e Foà sulle radici della quercia;

VI) la *Ph. salicis* Lichtenstein (non ancora segnalata in Italia);

VII) una fillossera del gattice, che per ora non abbiamo distinto da quella del salice;

VIII) una fillossera, che sembra sia la *Ph. acanthohermes* Kollar;

XI) la *Ph. spinulosa* Targioni, del cerro ».

Una recente interessante pubblicazione del Börner, al quale avevamo mostrato gran parte delle forme sopraccitate in una visita da lui fattaci all'Osservatorio di Fauglia, ci permette di classificare definitivamente una parte delle nostre forme. Ciò facciamo nella presente Nota, e, approfittando dell'occasione, accenniamo anche a due fillossere parassite delle *Carya*, portateci dall'America dal prof. Silvestri; ci permettiamo inoltre di fare qualche osservazione intorno alla classificazione del Börner che, a vero dire, non ci sembra che possa essere definitiva.

Secondo il Börner, la prima forma sopraccennata non sarebbe la *Ph. quercus* Boyer de Fonscolombe (2), ma una forma ad essa similissima, la

(1) Dicevamo *da tubercoli* e non *dai tubercoli*, perchè negli ultimi tergiti addominali, a partire dal terzo, la biforcazione del pelo terminale è meno distinta o scompare affatto.

(2) Börner scrive *Ph. quercus* Fonsc.

Ph. florentina Targioni-Tozzetti (1); egli vorrebbe quindi ristabilire quelle due specie (*quercus* e *florentina*), che il Targioni aveva separate e teneva separate ancora nel 1878 (2), e che il Del Guercio invece aveva più tardi (1900) fuse insieme. Le ragioni, su cui si basa il Börner per scindere le due specie, sono la differente lunghezza del rostro delle neonate, e il differente rapporto tra il terzo articolo dell'antenna e il tubercolo marginale posteriore del mesotorace nelle vergini adulte. Però il Börner non dice se ha fatto le sue misurazioni, raccogliendo gli individui sui lecci oppure sulle querce. Orbene, come fa notare la signorina Bonfigli, nelle varie forme da noi considerate come appartenenti al ciclo della *Ph. quercus*, i caratteri presi in esame dal Börner variano a seconda che si considerano individui della serie ospitata dall'una o dall'altra pianta, e precisamente per gli individui raccolti sulla *Quercus ilex* tali caratteri corrispondono a quelli che il Börner assegna alla specie *Ph. florentina*, mentre per gli individui presi sulla *Quercus robur* corrispondono a quelli che dovrebbero distinguere la *Ph. quercus*.

Sembra dunque evidente che non si possa fare una separazione tra la *Ph. quercus* e la *florentina*, in base alle differenze morfologiche date dal Börner; restano le differenze biologiche, intorno alle quali non crediamo di pronunciarci senza ulteriori ricerche.

La *Danesii* si è confermata una specie buona e indipendente, essa però, contrariamente a quanto suppone il Börner, non rientra nel gen. *Moritziella*: presenta infatti gli stigmi e i tubercoli a questa mancanti. La serie delle forme attere virginopare, o sessupare e le ninfe vengono caratterizzate dalla presenza di tubercoli al settimo tergite, più o meno completamente sviluppati nei varî individui e nei varî stadii. Di solito nelle ninfe, al settimo tergite sono ben evidenti i due tubercoli spinali, mentre i marginali possono essere ridottissimi, o anche rappresentati da semplici peli; nelle madri possono presentarsi varî gradi di riduzione, cioè, due tubercoli spinali e due peli, quattro peli di cui i due spinali più corti, quattro peli presso a poco uguali; in uno stadio precedente (premadre?) abbiamo visto quattro tubercoli ben sviluppati. Un'anomalia frequente nella *Ph. Danesii* è la presenza di un tubercolo pleurale da un lato del secondo tergite addominale.

Le alate differiscono da quelle delle altre fillosere delle querce per avere il sensillo placoideo distale dell'antenna di forma tondeggiate, invece che ellittica; esso è inoltre notevolmente piccolo. Il suo diametro è circa $\frac{1}{15}$ della lunghezza totale del terzo articolo dell'antenna, mentre, nelle alate della fillosera del cerro, l'asse maggiore (lunghezza) del sensillo placoideo distale è $\frac{1}{4}$, e in alcuni individui $\frac{1}{3}$, della lunghezza totale dell'ar-

(1) Börner scrive *Ph. florentina* Sign.

(2) Targioni ammetteva che la fillosera da lui determinata come *Ph. quercus* della *Quercus coccifera* e della *Q. robur* corrispondesse solo in parte a quella del Boyer.

ticolo, e in tutte le altre fillosere delle querce, a noi note, è circa la metà.¹ È pure circa la metà in una delle due fillosere delle *Carya* da noi esaminate.

Nella fillosera della vite la lunghezza del sensillo placodeo distale in discorso appare circa doppia di quella della *Ph. Danesii* e corrisponde ad $\frac{1}{7}$ circa della lunghezza totale dell'articolo.

Noi crediamo che convenga separare la *Danesii* e ascriverla a un nuovo genere, che diremo *Börneria* (¹).

Siamo lieti che il Börner abbia ripreso in esame per suo conto la *Ph. corticalis* Kaltenbach e che questa fillosera si sia potuta identificare con quella che noi precedentemente gli avevamo mostrata, designandola appunto come tale. Possiamo pertanto confermare con tutta certezza che anche nell'Italia media e meridionale, nelle screpolature della corteccia della *Quercus robur* e forme affini, vive la *Ph. corticalis* Kaltenbach. Accettiamo di ascriverla, come ha fatto il Börner, ad un nuovo genere — *Moritzziella* — dedicato al benemerito Moritz, e confermiamo i caratteri assegnati dal Börner a questo genere.

Recentemente il Del Guercio ha descritto, come appartenente ad una nuova serie partenogenetica estiva-autunnale della *Ph. acanthohermes*, una forma la quale, come tutto fa credere, deve essere la nostra *Ph. corticalis*. Egli non dice le ragioni su cui basa le sue induzioni; certamente le forme alate della *Ph. acanthohermes* e della *Ph. corticalis* hanno a primo aspetto molta somiglianza, ma il confronto dei rostri sembra già sufficiente per distinguerle. È molto più importante osservare che tra la *Ph. acanthohermes* e la *Ph. corticalis* esistono profonde differenze riguardanti il numero degli stigmi e dei tubercoli. Per queste ragioni la *Ph. acanthohermes* rientra nel genere *Phylloxera*, come è stato definito dal Börner, e non già nel genere *Moritzziella*, a cui appartiene, come si è detto, la *corticalis* (²).

Anche la nostra determinazione di *Ph. salicis* Lichtenstein ha trovato conferma nel Börner. Ben a ragione egli la eleva a nuovo genere, ma su ciò torneremo più avanti.

Buona si è confermata anche la specie *Ph. spinulosa* Targioni. Nel 1878 il Targioni stesso aveva dubitato che questa sua fillosera dovesse ascriversi alla *Ph. corticalis* Kaltenbach e successivamente il Del Guercio aveva definitivamente stabilita questa identificazione. Certamente i due autori italiani avranno avuto dei motivi per formulare il loro giudizio, ma dopo le nostre

(¹) L'uovo d'inverno della *Ph. Danesii* si trova sulle radici di quercia, in una posizione analoga a quella dell'uovo invernale della fillosera della vite sul ceppo e sui tralci. Crediamo che manchino le ibernanti, ma in proposito ci riserbiamo di fare ulteriori ricerche, che troveranno posto nel lavoro in esteso.

(²) Le fillosere, di cui si va occupando il Del Guercio presenterebbero, secondo le figure e le descrizioni dell'A., tali caratteri da farle ascrivere a generi del tutto nuovi (tre serie di tubercoli per parte dal secondo anello addominale in poi, alcuni anelli dell'addome in più): evidentemente si tratta di inesattezze.

osservazioni sulla *Ph. corticalis* e quelle successive del Börner, riteniamo che questi motivi siano infondati.

Restano incertezze sulle altre quattro forme da noi segnalate. Noi crediamo che la fillossera del gattice non sia differente da quella del salice, ma prima di pronunziarci definitivamente vogliamo fare altri confronti l'anno venturo, essendo insufficiente il materiale di cui ora disponiamo.

Alla *Ph. punctata* Lichtenstein, abbiamo dubitativamente riferito forme attere sessupare e forme sessuate da noi rinvenute in svariate parti dell'Italia media e meridionale durante l'autunno. La Bonfigli ha intrapreso un confronto tra questa forma e la *Ph. quercus* ed è venuta alla conclusione ⁽¹⁾ che fra di esse si notano grandi somiglianze, se della *Ph. quercus* si prendono a considerare le generazioni sulle querce e in modo speciale le madri attere virginopare della penultima e le preninfe dell'ultima generazione ⁽²⁾. In questi casi la forma dei tubercoli e il pelo terminale trovano buona corrispondenza nell'attera sessupara della supposta *Ph. punctata*, quando essa presenta tubercoli ben sviluppati. Accade però spesse volte di trovare in questa fillossera i tubercoli assai più piccoli che nella *Ph. quercus*, e allora varia molto anche la forma dei peli terminali. Quando nella supposta *Ph. punctata* i tubercoli della testa sono già molto piccoli, nel torace e nell'addome vanno diminuendo rapidamente e può darsi anche il caso che fin dal secondo tergite addominale scompaia il tubercolo e rimanga soltanto il pelo ⁽³⁾.

La lunghezza del terzo articolo delle antenne è presso a poco eguale nella *Ph. punctata* e nella penultima generazione della *Ph. quercus*.

La lunghezza del rostro corrisponde abbastanza bene ancora nella penultima generazione di *Ph. quercus* e nelle attere sessupare di *Ph. punctata*.

L'addome termina nettamente trilobo tanto nella *Ph. quercus* quanto nella *Ph. punctata* (ciò è evidentissimo nelle forme non troppo giovani delle serie non sessuate).

Vi è pure corrispondenza nel colore, prevalendo in certe località forme di *Ph. punctata* giallastre o un po' macchiate di rosso, e in altre invece forme addirittura rosse.

L'ornamentazione della cuticola trova riscontro nelle due forme.

Anche i sessuati appaiono identici.

Da quanto si è fin qui esposto, risultano tra le forme comparate grandi somiglianze, non potendosi dar troppo valore alle differenze dei tubercoli anche per la loro variabilità nelle diverse generazioni della *Ph. quercus*. Non mancano tuttavia altre circostanze, che rendono incerta l'identificazione delle due specie; precisamente esse sono le seguenti:

⁽¹⁾ La riportiamo in esteso nei seguenti periodi, colle parole stesse della Bonfigli.

⁽²⁾ Ultima e penultima a Roma nei nostri vasi, ma non sempre dovunque.

⁽³⁾ Variazioni simili si trovano anche nelle virginopare attere della *M. corticalis*.

1. Le forme da noi riferite alla *Ph. punctata* non sono state rinvenute in nessuna delle numerose località dove avevamo raccolta abbondantissima la *Ph. quercus* sulle quercie; bisogna però confessare che là dove in autunno abbiamo trovata la *Ph. punctata*, non avevamo cercato prima nessuna fillossera.

2. Le forme di *Ph. punctata* e di *Ph. quercus*, messe qui sopra a confronto, non si corrispondono, essendo le prime attere sessupare e le seconde per una generazione attere virginopare, per l'altra preninfe di alate sessupare.

Si deve qui tener presente che alcuni esemplari di *Ph. punctata* presentano occhi ninfali.

In ogni caso è lecito il dubbio che la supposta *Ph. punctata* (1) debba riferirsi alla *Ph. quercus*.

Un'altra questione sorge a proposito della fillossera che abbiamo dubitativamente definita *coccinea*, ma che non sembra corrispondere a quella forma, la quale fu oggetto delle classiche ricerche del Balbiani.

Essa è stata da noi trovata soltanto di primavera, perciò appunto l'anno scorso ci era sfuggita. Ne conosciamo con tutta sicurezza soltanto la serie attera. In essa, il numero e la disposizione dei tubercoli corrispondono a quelli della *Ph. quercus*, ma la forma ne è differente: semplice tronco di cono nella *coccinea*, tronco di cono rigonfiato alla parte distale nella *quercus*. Il pelo terminale è lungo nella *coccinea*, corto nella *quercus*.

È un fatto però che le alate di *Ph. quercus* sviluppatasi sulla quercia, possono ovificare su di essa, dando quivi vita a sessuate che producono l'uovo d'inverno; d'altra parte è del pari certo che sulle quercie, in primavera, prima che vi comparissero le generazioni migranti dal leccio, noi non abbiamo trovato altra fillossera che si potesse supporre derivata dallo stesso uovo di inverno, all'infuori della *Ph. coccinea*; quindi è tuttora lecito sospettare che anche questa forma rientri nel ciclo della *Ph. quercus*.

Noi abbiamo riferito dubitativamente alla *Ph. acanthohermes* (v. più sopra) una forma, le cui madri hanno tubercoli marginali più o meno corti (li abbiamo veduti diminuire da una generazione all'altra), di forma quasi emisferica, con pelo terminale piuttosto corto e allargato all'estremità. Invece degli altri tubercoli, si trovano solo peli cogli stessi caratteri. Crediamo siano queste le fillossere che il Del Guercio riferisce alla *Ph. acanthohermes*.

Se veramente la fondatrice di queste fillossere è la forma descritta dal Del Guercio, non v'ha dubbio che siamo davanti alla *Ph. acanthohermes* Kollar; ma crediamo che l'asserzione del Del Guercio debba essere prima controllata, molto più che nel tubercolo della fondatrice da lui figurato manca, a quanto sembra, il pelo terminale.

(1) Intendiamo sempre parlare della forma da noi supposta *Ph. punctata*, senza escludere che possa esistere altrove come buona specie, la forma definita da altri come *Ph. punctata*.

Abbiamo così passate in rassegna tutte le fillossere italiane da noi rinvenute. Speriamo che l'anno venturo potremo togliere di mezzo le incertezze in cui ci siamo imbattuti.

Il prof. Silvestri ci ha portato due forme degli Stati Uniti d'America, che non ci sentiamo in grado di classificare. Consultando il Pergande, possiamo soltanto dire che rassomigliano l'una alla *Ph. caryaefoliae* Ficht, e l'altra alla *Ph. c-scissa* Riley.

Della prima abbiamo sott'occhio sessuati e madri sessupare; della seconda ninfe e alate (¹). Purtroppo il materiale non è in buone condizioni; possiamo però dire che in tutte e due le forme mancano i tubercoli e s'incontrano solo i peli terminali. Nella prima forma manca il pelo pleurale nella serie posteriore del pronoto e nel primo tergite addominale. Per quanto abbiamo cercato, non abbiamo potuto veder traccia di stigmi addominali. Per tali caratteri riteniamo che questa forma abbia rapporto col genere *Moritzziella*. Come i peli siano disposti nella seconda forma non abbiamo potuto precisare.

Nelle forme americane si rilevano con tutta facilità alla parte distale dell'antenna, oltre al sensillo placoideo, quattro sensilli del tipo celoconico, come nei Chermesini. Questo fatto ci ha portato ad osservare di nuovo le antenne delle varie fillossere da noi studiate; ed abbiamo così rilevata l'esistenza di questi sensilli celoconici, più o meno maldistinti dal sensillo placoideo, in tutte le fillossere da noi rinvenute in Italia. In certi individui della fillossera della vite, almeno tre di questi sensilli celoconici sono interamente separati dal sensillo placoideo; nella *Ph. salicis* tutt'e quattro sono ben separati, come nelle fillossere americane.

La disposizione dei peli dorsali nelle sessuate, in tutti i casi da noi presi in esame, trova riscontro con quella della serie attera virginopara e della serie che conduce alle alate. Notiamo però: 1°) che mentre in tutte queste forme l'ottavo tergite nella parte di mezzo all'indietro termina con due peli (uno per parte), nelle sessuate tali peli stanno sopra un tergite speciale (nono), ben separato sì anteriormente che posteriormente (una traccia di questo tergite è evidente del resto anche nelle neonate delle serie non sessuate); 2°) che nei maschi l'ottavo tergite presenta due soli peli, come nelle neonate; nelle femmine ne presenta quattro, mentre nelle altre forme se ne trova un numero maggiore (per es. nella madre attera della fillossera della vite sono otto, nove o dieci).

Aggiungasi che in alcune specie (le americane) sul nono tergite, oltre ai due peli (pari) se ne riscontra un altro (impari) (²).

(¹) Ci mancano le virginopare e le neonate rostrate.

(²) All'ottavo tergite anteriormente esiste nelle serie non sessuate di varie specie un pelo impari, che non abbiamo finora riscontrato nei sessuati. Esso manca in tutte le varie forme della fillossera della vite.

La parte che per la posizione giudichiamo ultimo sternite, senza voler stabilire con questi termini alcuna omologia, anche nei sessuati, presenta gli otto peli caratteristici (quattro laterali più lunghi e quattro mediali più corti). Si danno però delle anomalie, sulle quali non crediamo d'insistere.

Se ora vogliamo dare uno sguardo ai principali fulcri, su cui si basa la sistematica del Börner, dobbiamo dire che troviamo giusto di attribuire molto valore ai peli del dorso, ma vogliamo tuttavia osservare che la loro forma non è così costante come ammette il Börner e varia alquanto nella stessa fillossera della vite; non si deve quindi trascurare il tubercolo, il quale benchè, entro certi limiti, variabile, può tuttavia fornire caratteri preziosi (¹).

Il Börner, a quanto sembra, dà molta importanza al fatto che mentre nella fillosserina del salice le ghiandole ceripare arrivano fino al settimo segmento, nel gen. *Phylloxera* s. st. i tubercoli, o i peli ad esso equivalenti, arrivano solo al sesto tergite. Noi osserviamo che nella supposta *Ph. acanthohermes* peli equivalenti ai tubercoli arrivano anche al settimo tergite, in conformità a quanto si verifica pure nella *Danesii*, nella *spinulosa* (talvolta) e nella fillossera della vite, nella quale (forma radicecola) si trovano quattro tubercoli anche al settimo tergite, come aveva già notato il Cornu.

Nel sistema del Börner ha grande importanza il numero degli stigmi; noi non ne disconosciamo il valore, ma vorremmo lasciarlo da parte, trattandosi di un carattere che in molti casi, se il materiale non è in buone condizioni, riesce molto difficile a determinarsi.

Riguardo alla classificazione della famiglia delle fillosserine, ci limitiamo ad osservare che il sistema proposto dal Börner, a nostro avviso, si mostra già fin d'ora alquanto difettoso, perchè non v'ha dubbio che la *Phylloxerina salicis* è molto lontana dalle altre fillossere, le quali tutte si somigliano molto tra di loro, e si avvicina ai Chermesini, oltre che per la presenza delle ghiandole ceripare e per il numero degli stigmi addominali, anche per l'estremità distale dell'antenna, specialmente delle neonate. La mancanza di alate, ci priva di un carattere — quello delle antenne di tali forme — che forse sarebbe stato decisivo per la sua posizione sistematica. In complesso, è notevole per questa *Phylloxerina* la piccolezza degli arti nelle forme virginopare adulte, ancora più spiccata nei sessuati.

Nelle neonate il rapporto tra la lunghezza degli arti e le dimensioni dell'individuo è presso a poco eguale nella *Phylloxerina* e nelle altre fillossere: però mentre in queste ultime le zampe si allungano col crescere dell'individuo, nella *Phylloxerina* si conservano presso a poco eguali, così che

(¹) Nella *B. Danesii* i peli terminali (ossia dei tubercoli) rassomigliano a quelli della fillossera della vite. Nella forma d'America da noi accennata come prima, essi sono lunghi, a punta ottusa, quasi non dilatata nelle madri attere sessupare, dilatata a bottoncino nei sessuati. Nell'altra forma d'America (ninfe) essi sono molto simili a quelli della vite.

le madri, pure essendo di dimensioni tanto maggiori, hanno le zampe corte come quelle delle neonate. Mentre poi nelle altre fillossere le zampe dei sessuati sono lunghe quasi come quelle delle neonate, nei sessuati di *Phylloxera* sono molto più piccole, cioè quasi la metà. Anche il terzo articolo dell'antenna è molto ridotto negli adulti e ancor più nei sessuati. Il labbro superiore è relativamente lungo ⁽¹⁾ ⁽²⁾. Tutto sommato, noi riteniamo che sia opportuno elevare le *Phylloxerinae* a sotto-famiglia, da mettersi alla pari colle *Chermisinae* e colle *Phylloxerinae*, e da denominarsi *Phylloxerinae*.

Nella sottofamiglia *Phylloxerinae* preferiamo lasciare in disparte le tribù del Börner e limitarci, per le forme a noi ben note, ai generi *Moritzziella*, *Peritymbia*, *Phylloxera* e *Börneria*.

Al genere *Moritzziella* ascriviamo la *Ph. corticalis*, e avviciniamo, come si disse indietro, una delle suddette forme americane, che preferiamo lasciare innominate. Alla *Peritymbia* ascriviamo la *vastatrix*, dolenti però di dover mutare un nome omai universalmente diffuso. Alla *Phylloxera* ascriviamo, per ora, l'*acanthochermes*, la *quercus*, la *florentina* (?), la *coccinea* (?), la *punctata* (?). Quanto al genere *Börneria*, ci riferiamo a quanto abbiamo detto più sopra.

Per la *spinulosa* il Börner fa un sottogenere del genere *Phylloxera* (*Hystrichiella*), basandosi sul carattere della limitazione dei tubercoli ai primi quattro tergiti addominali. Questo carattere non ci sembrerebbe sufficiente per una tale separazione, in quanto che non è raro trovare nella specie in discorso traccia di tubercoli anche al quinto segmento, e d'altra parte in altre fillossere, in circostanze non determinate, possono mancare i tubercoli al di là del quarto segmento ⁽³⁾. Senonchè nella *spinulosa* è stato ritrovato da uno di noi (Foà) un altro carattere distintivo. Esso consiste nella presenza di due grossi tubercoli spinali sul mesonoto e di due più piccoli sul metanoto delle alate, tubercoli che mancano nelle alate di tutte le fillossere da noi osservate. Forse perciò il sottogenere *Hystrichiella* dovrà elevarsi a genere.

Il Börner si trattiene anche sulla filogenesi e distingue forme primitive, forme ridotte, ecc., ma noi preferiamo astenerci da tali questioni.

⁽¹⁾ Il labbro superiore è pure abbastanza lungo nelle due forme americane, e anche nella *Moritzziella corticalis*, nella *Börneria Danesii* e nella *Hystrichiella spinulosa*.

⁽²⁾ L'uovo d'inverno di questa forma si trova in mezzo alla sostanza bianca cerosa.

⁽³⁾ Peli non acuminati, perciò somiglianti a quelli dei tubercoli, possono trovarsi fino al settimo tergite; daremo i particolari nel lavoro in esteso.

Matematica. — *Sulla Astatica nello spazio a 4 dimensioni.*

Nota del prof. A. DEL RE, presentata dal Socio V. CERRUTI.

Se in uno spazio ad n dimensioni S_n , ai punti M_1, M_2, \dots, M_μ di un corpo rigido Σ sono rispettivamente applicate le forze F_1, F_2, \dots, F_μ , e si fa subire ai punti all'infinito delle linee d'azione di queste forze una trasformazione omografica equivalente ad una sostituzione lineare *destrorsa* che conservi l'assoluto, il problema di cercare in quale posizione le forze si fanno equilibrio sul corpo, allorchè quella trasformazione omografica si fa variare con continuità, può essere considerato come il problema generale della Astatica in n dimensioni.

Come in S_3 , così in S_n per $n > 3$, si può supporre che il corpo Σ sia dotato di un punto fisso O , e come in S_3 , così in S_n , invece di far subire ai punti all'infinito delle linee d'azione delle forze, la trasformazione omografica Ω con le qualità suddette, si possono tener ferme le singole direzioni delle forze e far subire al corpo supposto rappresentato da una n — pla $O(x_1, x_2, \dots, x_n)$ di assi due a due ortogonali lo spostamento attorno ad O equivalente a quella trasformazione omografica \mathfrak{R} che risulta dal proiettare da O la inversa della trasformazione Ω .

Se sopra una direzione fissa h , invariabilmente legata alle varie direzioni delle forze si proiettano queste in H_1, H_2, \dots, H_n , si avrà un sistema di forze parallele, il quale, qualunque sia la Ω , sarà sostituibile con una forza unica $H \equiv \sum F_i \cdot \cos(F_i, h)$, applicata in un punto H (*centro* del sistema). Così, ad ogni punto all'infinito corrisponde un punto unico e ben determinato che si chiamerà la *sua immagine astatica*, ovvero *immagine astatica della direzione h* che definisce quel punto. Col teorema dei momenti si dimostra che se un punto all'infinito descrive una retta (una direzione varia appartenendo sempre ad una data giacitura) l'immagine astatica corrispondente descrive a sua volta una retta in dipendenza proiettiva con quella. E da ciò segue, senz'altro, che le immagini astatiche di tutte le direzioni coprono, in generale, un S_{n-1}, σ , omograficamente riferito all' S_{n-1}, σ' , all'infinito. Si chiamerà σ l' S_{n-1} *centrale del corpo*; ed è, evidentemente, σ fisso nel corpo stesso. La omografia Γ fra σ e σ' si chiamerà *omografia di posizione* del sistema delle forze rispetto al corpo, e si considererà come passaggio dai punti di σ' ai punti di σ .

Per mezzo di Γ , all'assoluto corrisponde in σ una quadrica immaginaria ad $n - 2$ dimensioni, in generale, Q_{n-2} , e ad una piramide auto-polare rispetto a quella una piramide auto-polare rispetto a questa; epperò, decomponendo il dato sistema di forze secondo n direzioni due a due ortogonali

fra loro, e facendo variar queste col tenerle invariabilmente legate alle direzioni delle forze, le componenti gireranno intorno alle corrispondenti immagini astatiche senza cambiare di intensità; e così, chiamando, come fece Darboux in S_3 , la Q_{n-2} *quadrica centrale*, si ha il teorema:

Le forze del dato sistema sono sostituibili con un gruppo di n forze applicate nei vertici di una piramide autopolare rispetto alla quadrica centrale, e dirette secondo n direzioni due a due ortogonali fra loro.

Cambiando di posizione il sistema delle forze rispetto al corpo, cioè facendo subire ai loro punti all'infinito una trasformazione Ω , cambia la Γ , e la nuova omografia di posizione Γ_1 può considerarsi come risultante dal prodotto di Ω^{-1} per Γ , in modo da potersi scrivere $\Gamma_1 \equiv \Omega^{-1} \Gamma$. In grazia del teorema precedente, Γ_1 rappresenterà una posizione del sistema delle forze in equilibrio sul corpo col punto O tenuto fisso, se una piramide autopolare rispetto all'assoluto e la sua corrispondente in Γ_1 sono prospettive col centro in O . Il problema, quindi, di condurre le forze da una posizione generica data Γ ad una posizione di equilibrio, si riduce a quello di costruire una Ω che dia una Γ_1 con la qualità ora indicata.

Per fare ciò, e supponendo per fissare le idee $n = 4$, si istituisca un metodo di proiezione centrale in S_4 col prendere quale *centro* il punto O e quale *quadro* lo spazio a 3 dimensioni σ ; allora, per ogni direzione h , oltre la immagine astatica H , vi sarà una immagine *prospettica* H' , ogni omografia Γ potrà considerarsi come passaggio dai punti H' ai punti H , ed ogni omografia Ω come omografia trasformante in sè il sistema anti-polare Π rispetto alla *sfera di distanza* (sfera di centro, il piede della perpendicolare condotta da O a σ ; di raggio, la lunghezza di questa perpendicolare).

Così pensate le Γ e le Ω , ogni Γ_1 la quale risponde al nostro problema mentre trasformerà Π in Q_2 (indicheremo pure con Q_2 il sistema polare rispetto alla quadrica centrale) avrà per piramide di elementi uniti la piramide auto-polare comune a Π e Q_2 . Ne segue che data, o trovata, la Γ , si cercherà la piramide $A'_1 A'_2 A'_3 A'_4$ (auto-polare rispetto a Π) che ha per corrispondente in Γ la piramide $A_1 A_2 A_3 A_4$ auto-polare comune rispetto a Π e Q_2 ; indi si costruiranno le omografie Ω_i che, mentre trasformano Π in sè, fanno corrispondere $A_1 \dots A_4$ ad $A'_1 \dots A'_4$; allora le $\Gamma_i \equiv \Omega_i^{-1} \Gamma$ rappresenteranno altrettante posizioni di equilibrio del sistema delle forze col punto O tenuto fisso.

Non occorre che le Ω_i corrispondano strettamente parlando a movimenti; basta che esse trasformino Π in sè; però, quando le Ω_i rispecchiano movimenti, le \mathfrak{R}_i corrispondenti risolvono il problema di condurre il corpo solido Σ dalla posizione attuale ad una posizione di equilibrio quando le forze siano tenute ferme in direzione ed in intensità.

Alla domanda: *Esistono punti intorno a ciascuno dei quali, tenuto fisso nel corpo, siano possibili infinite posizioni di equilibrio?*, i risultati prece-

denti permettono rispondere che, se un punto O con tale qualità esiste, il sistema polare \mathbf{H} ha infiniti tetraedri auto-polari comuni con la quadrica Q_2 ; epperò l'omografia risultante dalla composizione di \mathbf{H} con Q_2 sarà biassale (con due assi di punti e piani uniti) od omologica. Questo secondo caso può presentarsi solo quando Q_2 sia di rotazione; il primo, invece, può aver luogo sempre, e si ha precisamente allorchè Q_2 è quadri-toccata dalla sfera centrale di \mathbf{H} (in coppie di punti di due sezioni principali). Ora, si supponga Q_2 riferita ai suoi assi, e che siano α, β, γ le coordinate del centro di \mathbf{H} ed id ($i = \sqrt{-1}$) il raggio della sfera corrispondente; saranno

$$(1) \quad \frac{xx'}{\lambda^2} + \frac{yy'}{\mu^2} + \frac{zz'}{\nu^2} + 1 = 0$$

$$(2) \quad (x - \alpha)(x' - \alpha) + (y - \beta)(y' - \beta) + (z - \gamma)(z' - \gamma) + d^2 = 0,$$

dove $(x, y, z), (x', y', z')$ sono coordinate di punti coniugati, le equazioni dei sistemi polari Q_2, \mathbf{H} ; sicchè, posto

$$(3) \quad h^2 = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + d^2,$$

l'omografia risultante dal prodotto di tali sistemi polari sarà rappresentata (in coordinate planari) dalle equazioni

$$(4) \quad \begin{cases} u' = \frac{-\lambda^2 u + \alpha}{\lambda^2 \alpha \cdot u + \mu^2 \beta \cdot v + \nu^2 \gamma \cdot w - h^2} \\ v' = \frac{-\mu^2 v + \beta}{\lambda^2 \alpha \cdot u + \mu^2 \beta \cdot v + \nu^2 \gamma \cdot w - h^2} \\ w' = \frac{-\nu^2 w + \gamma}{\lambda^2 \alpha \cdot u + \mu^2 \beta \cdot v + \nu^2 \gamma \cdot w - h^2}, \end{cases}$$

e l'equazione caratteristica corrispondente sarà (in θ):

$$(5) \quad \begin{vmatrix} -\lambda^2 - \theta & 0 & 0 & \alpha \\ 0 & -\mu^2 - \theta & 0 & \beta \\ 0 & 0 & -\nu^2 - \theta & \gamma \\ \lambda^2 \alpha & \mu^2 \beta & \nu^2 \gamma & -h^2 - \theta \end{vmatrix} = (\lambda^2 + \theta)(\mu^2 + \theta)(\nu^2 + \theta)(h^2 + \theta) + \\ - \lambda^2 \alpha^2 (\mu^2 + \theta)(\nu^2 + \theta) + \\ - \mu^2 \beta^2 (\nu^2 + \theta)(\lambda^2 + \theta) + \\ - \nu^2 \gamma^2 (\lambda^2 + \theta)(\mu^2 + \theta) = 0.$$

Supponendo, ciò che è il caso generale, Q_2 non di rotazione, supporremo $\lambda^2 > \mu^2 > \nu^2$; e da quanto si è detto risulta che la omografia (4) sarà della specie richiesta se due radici della (5) annullano tutti i minori del 3° ordine del determinante (5) senza annullare quelli del 2° ordine; e che ciò può avvenire in ciascuno dei tre casi seguenti:

$$1^\circ. \beta = \gamma = 0 \quad ; \quad 2^\circ. \gamma = \alpha = 0 \quad ; \quad 3^\circ. \alpha = \beta = 0.$$

Fermandoci al 1° caso ed introducendo nella (5) le condizioni $\beta = \gamma = 0$, questa diventa, dopo qualche riduzione,

$$(6) \quad (\mu^2 + \theta)(\nu^2 + \theta) \cdot \theta^2 + (\alpha^2 + d^2 + \lambda^2)\theta + \lambda^2 d^2 = 0,$$

mentre il determinante corrispondente assume la forma,

$$(7) \quad \begin{vmatrix} -\lambda^2 - \theta & 0 & 0 & \alpha \\ 0 & -\mu^2 - \theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\nu^2 - \theta & 0 \\ \lambda^2 \alpha & 0 & 0 & d^2 - \alpha^2 - \theta \end{vmatrix}$$

Fra le radici della (6) rispondono al nostro scopo $\theta = -\mu^2$, e $\theta = -\nu^2$. Per ciascuno di questi valori di θ sono nulli tutti i determinanti del 3° ordine di (7) eccetto uno; esprimendo perciò che, in entrambi i casi, anche questo deve essere nullo, si avranno due relazioni fra d ed α , le quali diranno come deve essere scelto Π e conseguentemente il corrispondente punto O perchè, intorno ad O , siano possibili infinite posizioni di equilibrio. Per $\theta = -\mu^2$, e per $\theta = -\nu^2$, i determinanti del 3° ordine di (7) da annullarsi danno rispettivamente le condizioni

$$\begin{vmatrix} \mu^2 - \lambda^2 & 0 & \alpha \\ 0 & \mu^2 - \nu^2 & 0 \\ \lambda^2 \alpha & 0 & \mu^2 - \alpha^2 - d^2 \end{vmatrix} = 0, \quad \begin{vmatrix} \nu^2 - \lambda^2 & 0 & \alpha \\ 0 & \nu^2 - \mu^2 & 0 \\ \lambda^2 \alpha & 0 & \nu^2 - \alpha^2 - d^2 \end{vmatrix} = 0,$$

che possono mettersi sotto la forma

$$\begin{aligned} (\mu^2 - \lambda^2)(\mu^2 - \nu^2)(\mu^2 - \alpha^2 - d^2) - \lambda^2 \alpha^2 (\mu^2 - \nu^2) &= 0 \\ (\nu^2 - \lambda^2)(\nu^2 - \mu^2)(\nu^2 - \alpha^2 - d^2) - \lambda^2 \alpha^2 (\nu^2 - \mu^2) &= 0; \end{aligned}$$

ovvero, per essere $\nu^2 - \mu^2 \neq 0$, sotto l'altra:

$$(\mu^2 - \lambda^2)(\mu^2 - \alpha^2 - d^2) - \lambda^2 \alpha^2 = 0; \quad (\nu^2 - \lambda^2)(\nu^2 - \alpha^2 - d^2) - \lambda^2 \alpha^2 = 0;$$

o ancora:

$$-\mu^2 \alpha^2 + (\lambda^2 - \mu^2)d^2 - \mu^2(\lambda^2 - \mu^2) = 0; \quad -\nu^2 \alpha^2 + (\lambda^2 - \nu^2)d^2 - \nu^2(\lambda^2 - \nu^2) = 0.$$

Se nello spazio S_4 nel quale consideriamo il corpo Σ , scegliamo quali assi cartesiani ortogonali i tre assi della quadrica centrale e la perpendicolare nel suo centro C all' S_3 che la contiene, e chiamiamo t questo quarto asse, le 4 coordinate x, y, z, t del punto O , corrispondentemente ai casi precedenti sono

$$x = \alpha, \quad y = 0, \quad z = 0, \quad t = d$$

d'onde segue che le due coniche

$$(8) \quad -\frac{x_2}{\lambda^2 - \mu^2} + \frac{t^2}{\mu^2} - 1 = 0 \quad \text{iperb. d'asse reale } t$$

$$(9) \quad -\frac{x^2}{\lambda^2 - \nu^2} + \frac{t^2}{\nu^2} - 1 = 0 \quad \text{ " " " " ,}$$

nel piano coordinato tx , rappresentano ciascuna un luogo cui deve appartenere un punto O . Evidentemente nessun punto reale risponde al quesito.

Se nella (5) introduciamo le condizioni $\gamma = \alpha = 0$, un analogo ragionamento ci porterà a concludere che nel piano coordinato ty troviamo, come luogo cui devono appartenere i punti O , ciascuna delle due coniche,

$$(10) \quad -\frac{y^2}{\mu^2 - \nu^2} + \frac{t^2}{\nu^2} - 1 = 0 \quad \text{iperb. d'asse reale } t,$$

$$(11) \quad -\frac{y^2}{\mu^2 - \lambda^2} + \frac{t^2}{\lambda^2} - 1 = 0 \quad \text{ellisse.}$$

Queste hanno 4 punti reali in comune; dunque *quattro* punti rispondono al quesito. Introducendo, invece, nella (5) le condizioni $\alpha = \beta = 0$, troviamo nel piano coordinato tz , come luogo cui devono appartenere i punti O , le due coniche

$$(12) \quad -\frac{z^2}{\nu^2 - \lambda^2} + \frac{t^2}{\lambda^2} - 1 = 0 \quad \text{ellisse}$$

$$(13) \quad -\frac{z^2}{\nu^2 - \mu^2} + \frac{t^2}{\mu^2} - 1 = 0 \quad \text{ " ,}$$

che, evidentemente essendo interne l'una all'altra, non hanno punti reali in comune; epperò non esistono punti rispondenti al quesito.

Se supponiamo che la Q_2 sia di rotazione è da distinguere il caso in cui essa è *schiacciata* (usiamola pure questa espressione, ora che Q_2 è immaginaria) da quello in cui è *allungata*; il che faremo in ultimo. Perciò, supposta la equazione di Q_2 nella forma

$$(14) \quad \frac{x^2}{\lambda^2} + \frac{y^2}{\mu^2} + \frac{z^2}{\mu^2} + 1 = 0$$

supporremo che sia indifferentemente $\lambda^2 \leq \mu^2$.

Per avere dal prodotto IIQ_2 un'omografia biassiale o un'omologia bisognerà cominciare dal supporre che sia $\alpha = 0$, o $\beta = \gamma = 0$. Quando è $\alpha = 0$, la equazione (5) prende la forma

$$(15) \quad \begin{vmatrix} -\lambda^2 - \theta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\mu^2 - \theta & 0 & \beta \\ 0 & 0 & -\mu^2 - \theta & \gamma \\ 0 & \mu^2\beta & \mu^2\gamma & -h^2 - \theta \end{vmatrix} \begin{matrix} = (\lambda^2 + \theta)(\mu^2 + \theta)\{\mu^2 + \theta\}(h^2 + \theta) + \\ - \mu^2(\beta^2 + \gamma^2)\{\} = 0; \end{matrix}$$

e quando, in vece, è $\beta = \gamma = 0$ prende l'altra

$$(16) \begin{vmatrix} -\lambda^2 - \theta & 0 & 0 & \alpha \\ 0 & -\mu^2 - \theta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\mu^2 - \theta & 0 \\ \lambda^2 \alpha & 0 & 0 & -h^2 - \theta \end{vmatrix} = (\mu^2 + \theta)^2 \{ (\lambda^2 + \theta)(h^2 + \theta) - \lambda^2 \alpha^2 \} = 0.$$

Ora per $\theta = -\lambda^2$ si annullano tutti i determinanti del 3° ordine del determinante (15), eccetto quello formato dalle tre ultime orizzontali e dalle tre ultime verticali; se dunque scriviamo la equazione

$$(17) \begin{vmatrix} \lambda^2 - \mu^2 & 0 & \beta \\ 0 & \lambda^2 - \mu^2 & \gamma \\ \mu^2 \beta & \mu^2 \gamma & -h^2 - \theta \end{vmatrix} = 0,$$

avremo una relazione che dovrà correre fra β, γ, d perchè \mathbf{II} abbia un bicon-tatto con Q_2 ($\mathbf{II}Q_2$ abbia un asse di punti uniti). Riferendoci, come sopra, ad una quaterna d'assi, di cui tre siano quelli cui è riferita Q_2 nel suo S_3 , abbiamo che le coordinate del punto O corrispondente al \mathbf{II} in questione sono

$$x = 0, y = \beta, z = \gamma, t = d.$$

Dunque, svolgendo il determinante (17), riducendo col ricordare che $h^2 = \beta^2 + \gamma^2 + d^2$, e facendo le sostituzioni precedenti troviamo che nello spazio S_3 che dall'asse t proietta il piano equatoriale della quadrica centrale, le coordinate di O soddisfanno ad un'equazione della forma

$$(\lambda^2 - \mu^2) \lambda^2 - (\lambda^2 - \mu^2) t^2 - \lambda^2 (y^2 + z^2) = 0,$$

ovvero all'equazione

$$(18) \quad \frac{y^2 + z^2}{\lambda^2 - \mu^2} + \frac{t^2}{\lambda^2} - 1 = 0,$$

la quale rappresenta un'ellissoide o un'iperboloide di rotazione intorno all'asse t , secondochè la quadrica centrale è allungata ($\lambda^2 > \mu^2$), o schiacciata ($\lambda^2 < \mu^2$).

Per $\theta = -\mu^2$ si annullano tutti i minori del 2° ordine del determinante (16), eccetto quello formato dalle 1^a e 4^a orizzontali e dalle 1^a e 4^a verticali. Se dunque scriviamo la equazione

$$(19) \quad \begin{vmatrix} \mu^2 - \lambda^2 & \alpha \\ \lambda^2 \alpha & \mu^2 - h^2 \end{vmatrix} = 0,$$

avremo la relazione che deve correre fra α e d perchè il prodotto $\mathbf{II}Q_2$ sia un'omologia (\mathbf{II} e Q_2 si tocchino lungo una comune sezione). Le coordinate del punto O corrispondente di un \mathbf{II} siffatto, sono, nel caso presente,

$$x = \alpha, y = 0, z = 0, t = d;$$

dunque, svolgendo la (19) col tener conto che $h^2 = a^2 + d^2$, si deduce che O appartiene al luogo rappresentato dall'equazione

$$(\mu^2 - \lambda^2)(\mu^2 - x^2 - l^2) - \lambda^2 x^2 = 0;$$

ovvero alla conica (del piano tx):

$$(20) \quad -\frac{x^2}{\lambda^2 - \mu^2} + \frac{l^2}{\mu^2} - 1 = 0,$$

che è un'iperbole se Q_2 è allungata, ed un'ellisse se Q_2 è schiacciata.

La iperbole (8) e la ellisse (11), la iperbole (10) e la ellisse (13), la iperbole (9) e la ellisse (12) sono ordinatamente nelle tre coppie di piani $tx, ty; ty, tz; tz, tx$ ortogonali due a due, focali l'una dell'altra e focali alla sezione principale della quadrica centrale i cui assi sono in quei piani. Tali coniche, individualmente prese, sono ciascuna il luogo di un punto intorno al quale sono possibili infinite posizioni nelle quali le forze sono sostituibili con una coppia. L'ellissoide, o l'iperboloide (18), e la iperbole, o l'ellisse (20), stanno rispettivamente in uno spazio ed in un piano perpendicolari fra loro; l'asse maggiore dell'ellissoide, o reale dell'iperboloide, è l'asse reale dell'iperbole, o il maggiore dell'ellisse; i fuochi dell'ellissoide, o iperboloide, sono sull'iperbole, o sull'ellisse, ed inversamente; la quadrica e la conica sono cioè come diremo, focali l'una dell'altra. La quadrica è luogo di un punto tale che tenendolo fermo si possono dare alle forze infinite posizioni in ciascuna delle quali le forze stesse sono sostituibili con una coppia; la conica è invece luogo di un punto intorno al quale sono possibili infinite posizioni di equilibrio.

Riassumendo abbiamo, dunque, l'enunciato seguente:

1° Sono possibili ∞^2 posizioni d'equilibrio, nel caso generale, soltanto intorno a 4 punti del piano condotto per l'asse medio della quadrica centrale normalmente allo spazio che contiene tale quadrica; e nel caso in cui questa è di rotazione sono possibili ∞^3 posizioni di equilibrio intorno a ciascuno dei punti di una conica giacente nel piano normale a quello spazio condotto per l'asse di rotazione, conica che è ellisse, o iperbole, secondoche la quadrica è schiacciata, o allungata.

2° Esiste un luogo di punti tale che, fissando il corpo intorno ad uno di essi sono possibili per le forze ∞^1 posizioni, in ciascuna delle quali le forze stesse si lasciano ulteriormente equilibrare da una coppia; e questo luogo è composto:

α) nel caso generale, da sei coniche appartenenti per coppie ai tre piani normali allo spazio centrale, condotti rispettivamente per gli assi della quadrica centrale, delle quali quelle giacenti nel piano per l'asse maggiore sono iperboli, quelle nel piano per l'asse medio sono l'una iper-

bole l'altra ellisse, quelle nel piano per l'asse minore sono ellissi⁽¹⁾; e distribuibili altresì in coppie formate ciascuna di una ellisse e di un'iperbole focali l'una dell'altra, e focali con una sezione principale della quadrica centrale.

β) nel caso in cui la quadrica centrale è di rotazione, da una quadrica concentrica pure di rotazione che ha con quella in comune il piano equatoriale, che giace nello spazio condotto per questo piano normalmente allo spazio centrale, e che è un ellissoide, o un iperboloide, secondochè la quadrica centrale è schiacciata, o allungata.

Restano a considerarsi il caso in cui la Q_2 è una sfera, nel qual caso tutte le posizioni intorno al centro sono posizioni di equilibrio, e quelli nei quali la Q_2 degenera. In questi ultimi casi le forze del sistema sono parallele ad uno stesso spazio senza essere parallele ad un medesimo piano, o sono parallele ad uno stesso piano senza essere parallele ad una medesima retta. Non è difficile modellare la loro trattazione su quanto venne precedentemente detto, nè è difficile, seguendo la via indicata, trattare il problema analogo in S_n per $n > 4$.

Stretto legame esiste fra il presente lavoro ed i seguenti:

1° Del Re. — *Sulle quattro rotazioni che sovrappongono un triedro trirettangolo sopra un triedro trirettangolo* etc. Rend. Acc., Napoli, anno 1904.

2° Del Re. — *Sulle focali di Minding*. Rend. Acc. dei Lincei, 1905.

3° Del Re. — *La Astatica e le sue rappresentazioni prospettiche*. Rend. Acc. Napoli, 1906.

Meccanica. — *Sul moto di un corpo pesante intorno a un punto fisso*. Nota del prof. R. MARCOLONGO, presentata dal Socio V. CERRUTI.

Il sig. Stäckel ha recentemente⁽²⁾ richiamata l'attenzione dei matematici su di un notevole contributo arrecato nel 1903 dal matematico russo sig. P. A. Schiff, allo studio del moto del giroscopio pesante⁽³⁾. Il signor Schiff ha considerato quei movimenti nei quali resta costante la grandezza del vettore momento dell'impulso e che possono essere studiati col sussidio

(¹) È superfluo avvertire che qui con le parole *asse maggiore, medio, minore* intendiamo riferirci rispettivamente agli assi pei quali $\lambda^2 > \mu^2 > \nu^2$.

(²) *Ausgezeichnete Bewegungen des schweren unsymmetrischen Kreisels*. [Mathematische Ann. Bd. 65, pp. 538-555 (1908)].

(³) *Sulle equazioni differenziali del movimento di un corpo pesante intorno a un punto fisso*. [Raccolta matematica di Mosca, v. 24, pp. 169-177 (1903)].

delle funzioni abeliane; ed ha, assai felicemente, sostituito alle equazioni euleriane, usualmente poste a base di ogni studio sul giroscopio, tre sole equazioni differenziali del primo ordine, assumendo come incognite da determinarsi: l'energia cinetica, la grandezza del vettore momento dell'impulso, e la componente di questo secondo la congiungente il punto fisso col centro di massa del corpo.

Una sostituzione analoga era stata, da tempo, eseguita da W. Hess (1), ed ha condotto, com'è noto, alla scoperta di quel caso interessante di movimento, detto appunto di Hess e studiato poscia così profondamente dal sig. Nekrassoff (2).

Il sig. Stäckel ha sviluppate le ricerche dello Schiff servendosi, in parte, dei metodi del calcolo vettoriale e supponendo sempre riferito il corpo agli assi principali d'inerzia relativi al punto fisso. L'uso costante dei metodi vettoriali permette invece di sviluppare le ricerche dello Schiff e dello Stäckel, senza fare nessuna speciale ipotesi relativamente agli assi di riferimento, in modo assai più spedito e diretto, e inoltre permette ancora di trattare con grande semplicità alcuni casi particolari che si incontrano in queste ricerche. Ed è appunto ciò che vogliamo mostrare nella breve Nota seguente.

1. Diremo: O il punto fisso; G il centro di massa del corpo; \mathfrak{N} il vettore momento dell'impulso relativo ad O ; T l'energia cinetica; \mathfrak{Q} il vettore della velocità istantanea di rotazione del corpo; \mathbf{k} un vettore unità parallelo alla verticale del punto O , positiva verso l'alto (3). Ricordiamo inoltre che

$$(1) \quad 2T = \mathfrak{Q} \times \mathfrak{N},$$

e che l'incremento dT d'energia cinetica può esprimersi in doppio modo così:

$$(2) \quad dT = \mathfrak{Q} \times d\mathfrak{N} = \mathfrak{N} \times d\mathfrak{Q}.$$

Se rappresentiamo con l'unità positiva il peso del corpo, l'equazione del mo-

(1) *Ueber die Euler'schen Bewegungsgleichungen und über eine neue particuläre Lösung des Problems der Bewegung eines starren Körpers um einen festen Punkt.* [Mathem. Ann., Bd. 37, pp. 153-181 (1890)].

(2) *Recherches analytiques sur un cas de rotation d'un solide pesant autour d'un point fixe.* [Mathem. Ann., Bd. 47, pp. 445-530 (1896)].

(3) Mi valgo delle notazioni del mio libro: *Meccanica Razionale*, vol. II, cap. V, Milano, Hoepli, 1905; per le notazioni del calcolo vettoriale mi valgo di quelle proposte dal prof. Burali-Forti e da me in varii articoli dei *Rendiconti del Circolo matem. di Palermo*, voll. XXIII e XXIV (1907); e voll. XXV e XXVI (1908).

vimento assume la forma (teorema dell'impulso)

$$(3) \quad \frac{d\mathfrak{M}}{dt} = - (G - O) \wedge \mathbf{k}.$$

Opereremo sulla (3) moltiplicando scalarmente per Ω e tenendo presente la (2) e la

$$(4) \quad \frac{dG}{dt} = \Omega \wedge (G - O);$$

otterremo

$$\frac{dT}{dt} = - \Omega \times (G - O) \wedge \mathbf{k} = - \Omega \wedge (G - O) \times \mathbf{k} = - \frac{d}{dt} \left\{ (G - O) \times \mathbf{k} \right\},$$

e quindi

$$(5) \quad T = - (G - O) \times \mathbf{k} + h$$

che è l'integrale delle forze vive.

Moltiplicando scalarmente per \mathbf{k} la (3), si ottiene subito

$$\mathbf{k} \times \frac{d\mathfrak{M}}{dt} = 0,$$

cioè

$$(6) \quad \mathfrak{M} \times \mathbf{k} = m = \text{cost};$$

la quale dice che è costante la proiezione verticale del vettore momento dell'impulso; od anche: la prima curva d'impulso è contenuta in un piano orizzontale.

Successivamente troveremo

$$(7) \quad \mathfrak{M} \times \frac{d\mathfrak{M}}{dt} = (G - O) \wedge \mathfrak{M} \times \mathbf{k} = \frac{1}{2} \frac{d\mathfrak{M}^2}{dt},$$

$$(G - O) \times \frac{d\mathfrak{M}}{dt} = 0;$$

e però

$$(8) \quad \frac{d}{dt} \left\{ (G - O) \times \mathfrak{M} \right\} = \frac{dG}{dt} \times \mathfrak{M} = (G - O) \wedge \mathfrak{M} \times \Omega.$$

Se dunque poniamo

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{a} = G - O, \quad \mathbf{b} = \mathfrak{M}, \quad \mathbf{c} = \mathbf{a} \wedge \mathbf{b} \\ 2U = \mathfrak{M}^2 = \mathbf{b}^2, \quad S = (G - O) \times \mathfrak{M} = \mathbf{a} \times \mathbf{b}, \end{array} \right.$$

le (5), (6), (7), (8) diventano rispettivamente:

$$(10) \quad \mathbf{a} \times \mathbf{k} = h - T, \quad \mathbf{b} \times \mathbf{k} = m, \quad \mathbf{c} \times \mathbf{k} = \frac{dU}{dt}$$

$$(11) \quad \mathbf{c} \times \Omega = \frac{dS}{dt}.$$

2. Dal sistema (10) possiamo agevolmente ricavare \mathbf{k} e si trova (com'è del resto facile verificare)

$$(12) \quad \mathbf{k} = \frac{(h - T) \mathbf{b} \wedge \mathbf{c} + m \mathbf{c} \wedge \mathbf{a} + \frac{dU}{dt} \mathbf{a} \wedge \mathbf{b}}{\mathbf{a} \wedge \mathbf{b} \times \mathbf{c}},$$

purchè il denominatore, cioè $(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b})^2$, sia diverso da zero. Escludiamo, per ora, questo caso.

Quadrando la (12) ed osservando che si ha identicamente⁽¹⁾

$$(\mathbf{b} \wedge \mathbf{c})^2 = \mathbf{b}^2 \mathbf{c}^2 \quad ; \quad (\mathbf{c} \wedge \mathbf{a})^2 = \mathbf{c}^2 \mathbf{a}^2 \quad ; \quad (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}) \times (\mathbf{c} \wedge \mathbf{a}) = -\mathbf{a} \times \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^2,$$

si trova subito:

$$(13) \quad \left(\frac{dU}{dt}\right)^2 = (G - O)^2 (2U - m^2) + 2mS(h - T) - S^2 - 2U(h - T)^2,$$

la quale esprime $\frac{dU}{dt}$ mediante T, U, S e grandezze che restano costanti durante il movimento.

Sostituiamo il valore (12) nella

$$\frac{d\mathbf{T}}{dt} = (G - O) \wedge \mathfrak{Q} \times \mathbf{k};$$

ed osserviamo ancora che si ha identicamente:

$$\{(G - O) \wedge \mathfrak{Q}\} \times (\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}) = S \frac{dS}{dt},$$

$$\{(G - O) \wedge \mathfrak{Q}\} \times (\mathbf{c} \wedge \mathbf{a}) = - (G - O)^2 \frac{dS}{dt};$$

$$\{(G - O) \wedge \mathfrak{Q}\} \times (\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}) = 2(G - O)^2 T - \mathfrak{Q} \times (G - O) \cdot S;$$

otterremo

$$(14) \quad \{2(G - O)^2 U - S^2\} \frac{dT}{dt} = \{S(h - T) - m(G - O)^2\} \frac{dS}{dt} \\ + \{2(G - O)^2 T - \mathfrak{Q} \times (G - O) \cdot S\} \frac{dU}{dt};$$

che è una relazione lineare ed omogenea fra le derivate prime di T, U, S .

Il sistema delle (13), (14) e della (11), la quale ultima può scriversi

$$\frac{dS}{dt} = (G - O) \wedge \mathfrak{Q} \times \mathfrak{Q},$$

è precisamente il sistema stabilito dal sig. Schiff, purchè si riesca ad espri-

(¹) Basta ricordare che

$$(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}) \times (\mathbf{c} \wedge \mathbf{d}) = (\mathbf{a} \times \mathbf{c})(\mathbf{b} \times \mathbf{d}) - (\mathbf{a} \times \mathbf{d})(\mathbf{b} \times \mathbf{c}).$$

mere $\mathbf{c} \times \boldsymbol{\Omega}$, $(\mathbf{G} - \mathbf{O}) \times \boldsymbol{\Omega}$ in funzione di T, U, S . E che questo sia in generale possibile, risulta dal fatto che, qualunque ipotesi si faccia sugli assi di riferimento connessi col corpo, T è una funzione quadratica ed omogenea a coefficienti costanti (momenti e prodotti d'inerzia) delle componenti di $\boldsymbol{\Omega}$ secondo gli assi stessi, e le componenti di \mathcal{K} sono le derivate dell'energia cinetica rispetto alle componenti di $\boldsymbol{\Omega}$. Le equazioni

$$S = (\mathbf{G} - \mathbf{O}) \times \mathcal{K}, \quad 2T = \boldsymbol{\Omega} \times \mathcal{K}, \quad 2U = \mathcal{K}^2,$$

di cui la prima è lineare, le altre due quadratiche nelle componenti di $\boldsymbol{\Omega}$, bastano allo scopo.

Dopo tale preliminare ricerca, poichè nel sistema considerato t non figura esplicitamente, possiamo ricavare dt dalla (13); allora il sistema si riduce ad uno di primo ordine rispetto a $\frac{dS}{dU}$ e $\frac{dT}{dU}$ con coefficienti algebrici; e però la determinazione di S e T mediante U dipende da una equazione differenziale ordinaria del 2° ordine con coefficienti algebrici; t verrà poi determinato con una quadratura e la (12) ci darà la posizione di uno degli assi di riferimento rispetto alla verticale.

A parte dunque la non lieve complicazione dei calcoli, si può dire che *la determinazione del moto del giroscopio pesante dipende dalla integrazione di una equazione differenziale del secondo ordine a coefficienti algebrici*; ed il metodo di Schiff dà, almeno teoricamente, il mezzo di formare una tale equazione.

D'altra parte la riduzione accennata è conseguenza di un noto teorema della teoria delle equazioni canoniche del moto: cioè che *se di un sistema hamiltoniano di ordine $2n$ si conoscono k integrali in involuzione, la integrazione si potrà far dipendere da quella di un sistema hamiltoniano di ordine $2(n-k)$ e da k quadrature*. Nel caso del giroscopio pesante, $n=3$, $k=2$; e quindi possiamo ridurci a un sistema hamiltoniano di 2° ordine, oppure ad una equazione differenziale del secondo ordine (1). Trovata, in forma esplicita, questa equazione, il problema del moto potrebbe studiarsi allo stesso modo con cui il sig. Nekrassoff, considerando un'equazione differenziale di 2° ordine a coefficienti uniformi doppiamente periodici, ha condotto quello del caso di Hess.

3. Il coefficiente di $\frac{dT}{dt}$ nella (14) è precisamente $(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b})^2$, che è stato supposto diverso da zero. Se supponiamo parimenti diverso da zero il coefficiente di $\frac{dU}{dt}$, sarà pure $\frac{dU}{dt}$ una funzione lineare ed omogenea delle derivate

(1) Questa osservazione era stata già fatta dal prof. Cerruti nel suo corso di Meccanica Superiore del 1894-95.

$\frac{dT}{dt}$ e $\frac{dS}{dt}$. Di qui risulta subito chiaro che: *se due delle tre quantità S, T, U sono costanti, è costante pure la terza.*

Il caso in cui, S e T essendo costanti, è nullo il coefficiente $\frac{dU}{dt}$, va considerato a parte. Sia adunque:

$$2(G - O)^2 T - \Omega \times (G - O) \cdot S = 0,$$

cioè

$$\Omega \times (G - O) = \text{cost};$$

la (11) poi ci dà

$$c \times \Omega = 0,$$

quindi Ω complanare con a e con b ; potremo dunque porre

$$\Omega = \alpha \mathcal{N} + \beta(G - O),$$

e da questa, successivamente, trarremo

$$\Omega \times (G - O) = \alpha S + \beta(G - O)^2 = \text{cost.}$$

$$\Omega \times \mathcal{N} = \alpha \mathcal{N}^2 + \beta S = 2T = \text{cost.},$$

dunque α , β , e quindi $\mathcal{N}^2 = 2U$, sono costanti; la proprietà sèguita a sussistere.

È assai agevole investigare le proprietà del moto quando S, T, U siano costanti. Queste costanti non sono arbitrarie, dovendo verificare la (13) il cui primo membro è nullo.

La grandezza del vettore momento dell'impulso è costante; dunque *la prima curva d'impulso è un cerchio contenuto in un piano orizzontale, col centro sulla verticale.* La terza delle (10) ci dice inoltre che: la verticale, \mathcal{N} e $G - O$ sono complanari; e la (5) che

$$(G - O) \times \mathbf{k}' = \text{cost};$$

cioè la curva descritta dal centro di massa è un cerchio contenuto in un piano orizzontale e col centro sulla verticale; e la (3) mostra che tanto il primo che il secondo cerchio sono descritti dai rispettivi punti con moto uniforme; finalmente dalla (11), come precedentemente, si deduce chè Ω è complanare con \mathcal{N} e con $G - O$; e quindi l'erpoloide è un cerchio analogo ai precedenti.

Si ha invece una serie assai importante di movimenti considerando il caso che solamente U sia costante; cioè il caso in cui

$$\mathcal{N}^2 = \text{cost.},$$

e in cui sempre la prima curva d'impulso è un cerchio contenuto in un piano

orizzontale e col centro sulla verticale, e i vettori \mathbf{k} , \mathfrak{M} e $\mathbf{G} - \mathbf{O}$ sono complanari. La (13), il cui primo membro è nullo, permette di esprimere, risolvendo un'equazione di secondo grado, S mediante T e quantità note; tale espressione, come si vede subito, si fa per grandezze reali; mediante la (14) e (11) si esprimerà poscia t mediante un integrale abeliano in T . Sarebbe anche facile vedere che $h - T$ viene espresso mediante S ed U con grandezze reali.

Resta finalmente da considerare il caso, finora escluso, in cui

$$(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b})^2 = 0.$$

Dovrà essere $(\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}) = 0$; e quindi: $\mathbf{a} = \mathbf{G} - \mathbf{O} = 0$; siamo nel caso del moto alla Poincot: oppure $\mathbf{b} = 0$, cioè $\mathfrak{M} = 0$ e per la (3) risulta $(\mathbf{G} - \mathbf{O}) \wedge \mathbf{k} = 0$, cioè $\mathbf{G} - \mathbf{O} = \alpha \mathbf{k}$; il centro di gravità sta sull'asse verticale condotto pel punto fisso, e l'energia cinetica è nulla: il corpo sta in riposo.

Finalmente può essere $\mathbf{a} = \alpha \mathbf{b}$, cioè

$$\mathbf{G} - \mathbf{O} = \alpha \mathfrak{M};$$

il vettore momento dell'impulso ha la stessa direzione del vettore $\mathbf{G} - \mathbf{O}$. Ma la terza delle (10) ci dà $\frac{dU}{dt} = 0$, e quindi $2U = \mathfrak{M}^2 = \text{cost}$; e però, come nel caso precedente, la prima curva d'impulso e quella del centro di massa sono cerchi contenuti in piani orizzontali e coi centri sulla verticale di \mathbf{O} e descritti con moto uniforme: e le stesse conseguenze si traggono per l'asse istantaneo di rotazione e per la erpoloide.

4. Vogliamo da ultimo osservare che l'equazione (3), che compendia le leggi del moto, conduce a stabilire in generale alcune proprietà della prima curva d'impulso; cioè della curva piana descritta da un punto P tale che

$$P - \mathbf{O} = \mathfrak{M}.$$

Si ha infatti successivamente

$$P' = \mathbf{k} \wedge (\mathbf{G} - \mathbf{O}),$$

$$P'' = \mathbf{k} \wedge G' = \mathbf{k} \wedge \{\boldsymbol{\Omega} \wedge (\mathbf{G} - \mathbf{O})\} = \mathbf{k} \times (\mathbf{G} - \mathbf{O}) \cdot \boldsymbol{\Omega} - \mathbf{k} \times \boldsymbol{\Omega} \cdot (\mathbf{G} - \mathbf{O});$$

cioè: la velocità con cui P descrive la prima curva d'impulso è normale al piano di \mathbf{k} e $\mathbf{G} - \mathbf{O}$ ed è proporzionale al seno dell'angolo che $\mathbf{G} - \mathbf{O}$ forma con la verticale; l'accelerazione è complanare con $\boldsymbol{\Omega}$ e $\mathbf{G} - \mathbf{O}$.

Dalla (1) poi risulta che mod. \mathfrak{M} si manterrà sempre inferiore, al più eguale ad una quantità finita; e, se C è il punto in cui il piano della curva taglia la verticale, lo stesso avverrà per mod. $(P - C)$; dunque: la prima curva d'impulso è tutta interna ad un cerchio di centro C e di raggio finito ed esterna ad un cerchio analogo, il cui raggio può anche essere nullo.

Se poi il punto P raggiunge in A uno dei cerchi, il mod. $(A - C)$, e quindi quello di \mathcal{M}^2 , diventa massimo o minimo, dalla (7) si deduce che $G - O$, \mathcal{M} e \mathbf{k} sono complanari e quindi:

la curva d'impulso tocca i due cerchi limiti.

Un'altra conseguenza semplice si può dedurre dalla (5). Considero la sfera di centro O su cui giace, durante il moto, il centro di massa G ; e suppongo che le condizioni iniziali di moto diano al mod. h un valore minore del raggio della sfera suddetta. Descriviamo intorno alla verticale il cono dei raggi uscenti da O e che hanno per proiezione sulla verticale appunto il mod. h . Secondo che h è positivo o negativo tale cono sarà descritto intorno alla normale positiva o negativa. Ciò posto, dalla (5) si deduce subito che il cono descritto da $G - O$ sarà sempre *esterno* al primo cono nel primo caso; *interno* al secondo nel secondo caso.

Se poi durante il movimento accade che tale cono è sempre compreso tra due coni rotondi intorno alla verticale, negli istanti in cui $G - O$ giace su uno di tali coni, l'energia cinetica diventa massima (minima); i tre vettori Ω , $G - O$, \mathbf{k} sono complanari ed *il cono descritto da $G - O$ tocca i due coni limiti.*

Queste proprietà sono confermate nel caso del giroscopio simmetrico pesante in cui la curva d'impulso è una *erpoloide*; e una determinata proiezione stereografica della curva del vertice è quella curva che ho studiato col nome di *erpoloide generalizzata* (1).

Fisica. — *Sul comportamento singolare di un rocchetto di Ruhmkorff usato con un interruttore elettrolitico.* Nota di LAVORO AMADUZZI, presentata dal Socio A. RIGHI.

1. Alcuni anni or sono (2) ebbi occasione di occuparmi del comportamento di un rocchetto di Ruhmkorff e di mettere in rilievo un fatto alquanto strano, consistente sostanzialmente in ciò, che colla diminuzione graduale della resistenza ohmica o della autoinduzione esistenti nel circuito primario del rocchetto, si raggiungeva un momento di pausa nel processo di scarica per scintilla fra gli estremi del secondario. Col progredire nella diminuzione, la scarica riappariva ben manifesta e ben nutrita.

Il fatto fu da me rilevato dapprima coll'uso di una corrente continua, interrotta da un interruttore di Wehnelt, ma vidi poi come esso si rendesse ben manifesto anche alimentando il primario del rocchetto, nel quale era inserito un Wehnelt, colla corrente alternata stradale. E quelle poche osser-

(1) Annali di Mat. s. III, t. VII, pp. 99-128 (1902).

(2) Nuovo Cimento, serie 5^a, vol. VIII, dicembre 1904; serie 5^a, vol. X, agosto 1905.

vazioni che potei raccogliere le dovetti appunto all'uso di questo ultimo tipo di corrente per me di più comodo uso.

La spiegazione della pausa osservata non poteva naturalmente essere facile, data la conoscenza oltremodo incerta del funzionamento del rocchetto di Ruhmkorff; tuttavia gettai innanzi vagamente l'ipotesi che nel funzionamento del rocchetto potesse intervenire una risonanza fra primario e secondario, per modo che venendo a mancare le buone condizioni per tale risonanza, la scarica dovesse cessare. La pausa avrebbe corrisposto a questo ultimo stato di cose.

Altri aveva parlato di risonanza nella spiegazione del funzionamento del rocchetto di Ruhmkorff, ma aveva incontrato opposizioni da teorie matematiche manifestamente poco soddisfacenti. Questo per il rocchetto dotato di condensatore. Le mie osservazioni riguardavano il rocchetto usato col'interruttore elettrolitico e senza condensatore, perciò a più forte ragione non trovai in tali teorie una seria opposizione all'idea della risonanza, che oggi credo di dover sostituire colle considerazioni che formano l'oggetto della presente Nota.

2. Prima però di esporre tali considerazioni, voglio far seguire ai risultati sperimentali, che già indicai nella Nota citata, un altro di recente ottenuto. Esso nulla aggiunge ai primi; solo li completa in quanto toglie un caso di apparente eccezione che dalle vecchie osservazioni era risultato.

Dopo aver accertato il fenomeno di pausa nella scarica attraverso all'aria sotto l'ordinaria pressione, tentai di verificarlo in gas a bassa pressione valendomi di tubi a vuoto. Ma all'infuori di certi fatti descritti poi in un'altra Nota, nessun effetto di pausa riuscii a mettere in rilievo.

Un più maturo esame della questione mi fece apparire opportuno di abbandonare la ricerca o di un vero e proprio effetto di pausa nella scarica attraverso il gas rarefatto, oppure di una variazione nell'aspetto della scarica come surrogato della pausa.

Invece di adoperare un qualunque tubo a vuoto, mi parve conveniente usare un tubo di Roentgen, e misurare il potere scaricatore dei raggi X da questo emessi, in corrispondenza di diversi valori della resistenza inserita nel primario.

Su questa via difatti raggiunsi un risultato soddisfacente, perchè, colla diminuzione graduale della resistenza primaria potei apprezzare un minimo di potere scaricatore.

3. Mi è parso che qualche conclusione utile alla desiderata spiegazione si potesse raggiungere facendo intervenire la nozione della capacità secondaria del rocchetto insieme con dati sperimentali sull'influenza esercitata da variazioni di resistenza o di autoinduzione del primario sulla frequenza di interruzione del Wehnelt. Questi dati sperimentali si riducono sostanzialmente ai seguenti, che desumo da un pregevole lavoro dell'Armagnat⁽¹⁾.

(¹) *La bobine d'induction*. Gauthier Villars. Paris, 1905.

Per una medesima superficie d'anodo, l'introduzione di una resistenza nel circuito diminuisce la frequenza, ma non cambia il valore della intensità massima I_0 , purchè la resistenza totale sia inferiore a $\frac{E}{I_0}$.

L'introduzione di una autoinduzione nel circuito agisce presso a poco come l'aumento della resistenza; essa diminuisce la frequenza.

Il tempo perduto fra una rottura di corrente e la chiusura seguente è tanto corto, che la corrente secondaria quando scocca la scintilla facilita lo stabilirsi della corrente primaria. Senza scintilla al secondario la intensità della corrente cresce in proporzione del tempo quasi uniformemente; con scintille bianche, vale a dire con una intensità secondaria abbastanza debole, la corrente primaria aumenta dapprima abbastanza rapidamente, poi più lentamente; infine, se le scintille sono caldissime, o se il secondario è chiuso in corto circuito, la corrente primaria si stabilisce così rapidamente che l'intensità massima è raggiunta rapidissimamente e la frequenza delle interruzioni aumenta.

Altro dato del quale conviene tener conto è quello di un aumento del potenziale secondario coll'aumento della frequenza della interruzione. Tale aumento, come è noto, venne messo in rilievo da vari sperimentatori ⁽¹⁾.

Sul conto della capacità secondaria, come si sa, regna molta incertezza non soltanto per il modo di valutarla, ma anche per il modo di considerarla. Gli uni trascurano la distribuzione di questa capacità lungo il filo secondario e la suppongono riunita ai due estremi; altri la considerano ripartita come è in una maniera più o meno regolare in tutto il circuito, facendo opportunamente distinzione fra i due tipi più comuni di avvolgimento, quello per strati e quello per sezioni; altri infine si curano soltanto della capacità fra primario e secondario, senza curarsi della capacità propria dell'avvolgimento. Considerarla in modo completo, tenendo conto simultaneamente di tutti gli elementi che la costituiscono, non sembra nel momento presente possibile.

Senza disconoscere l'opportunità di considerare quella parte dovuta alla influenza reciproca dei varî strati, date le condizioni difficili del problema e dato il valore certamente piccolo di tale parte, ci si può limitare a tener conto di quella proveniente dai potenziali positivo e negativo agli estremi del secondario, per opposizione col potenziale zero del filo primario. Così fa lord Rayleigh e giunge col calcolo alla conclusione che essa abbia un valore non trascurabile, per quanto assai piccolo (in un rocchetto lungo 18 cm., sarebbe, valutata in unità elettrostatiche, dell'ordine del centimetro) Oberbeck ⁽²⁾ per un rocchetto medio valuterebbe la capacità secondaria in

⁽¹⁾ Trowbridge, Phil. Mag., 1902; E. Bloch, Ann. de Chim. et de Phys., serie 7^a, T. XXIV, pag. 206, 1902; Beattie, Phil. Mag., t. L, pag. 139, 1900.

⁽²⁾ Wied., Ann., t. LXII, 1897, pag. 109, e t. LXIV, 1898, pag. 193.

450.10⁻⁶ microfaraday, vale a dire le assegnerebbe un valore dell'ordine della capacità di una piccola bottiglia di Leida. Walter (1) invece l'avrebbe misurata in 1,1.10⁻⁶ microfaraday.

Comunque, lord Rayleigh, nell'ipotesi di una interruzione assolutamente brusca, trova che il limite della differenza di potenziale massimo V agli estremi del secondario dipende quasi esclusivamente dalla capacità secondaria q , variando V in proporzione diretta con $q^{-\frac{1}{2}}$.

È un caso teorico questo che non risulterà verificato mai, ma che si avvicinerà tanto più ad esserlo quanto più brusche sieno le interruzioni nel primario.

Tenuto conto di questo, è chiaro che quanto più grande sarà la frequenza di interruzione, tanto più piccolo diverrà il periodo di variazione della corrente nella interruzione, perciò l'influenza della capacità del secondario prepondererà tanto più quanto più numerose saranno le interruzioni nell'unità di tempo.

Ciò premesso, e adottando l'ipotesi che l'influenza della frequenza, pur aumentando di più in più, finisca col divenire insensibile, ecco come spiegherei il fenomeno di pausa da me constatato nella scarica del rocchetto.

Si parte da un valore della resistenza, per cui non funziona il Wehnelt e fra gli estremi del secondario non si ha scintilla. Diminuendo la resistenza comincia a funzionare l'interruttore e finalmente si hanno scintille fra gli estremi del secondario. Diminuendo ancora gradatamente la resistenza, si aumenta la frequenza delle interruzioni del Wehnelt; questo aumento da un lato porta ad un aumento del potenziale secondario, ma dall'altro rende di più in più sentita l'influenza della capacità secondaria, che tende invece a diminuire il potenziale secondario. Potrà accadere che arrivi il momento in cui questa ultima influenza soverchi la prima, e il risultato finale sia quello di una tale diminuzione di potenziale per cui scompaiano le scintille.

Ma poichè l'accentuarsi dell'effetto di capacità al crescere della frequenza ha un limite, accadrà che con un'ulteriore graduale diminuzione di resistenza possa riprendere il sopravvento l'aumento di potenziale per aumento di frequenza nel processo di interruzione. Arriverà quindi il momento in cui riappariranno le scintille e queste diverranno di più in più nutrite colla diminuzione sempre crescente della resistenza.

Se invece di considerare la variazione della resistenza, si considera la variazione dell'autoinduzione, poichè anche la diminuzione dell'autoinduzione porta ad un aumento della frequenza di interruzione nel primario, si può ripetere un ragionamento analogo al precedente per dare ragione del fenomeno di pausa.

Fra le osservazioni raccolte nella Nota citata, si ha anche la seguente, riguardante una distanza esplosiva relativamente piccola: col diminuire gra-

(1) Wied., Ann., t. LXII, 1897, pag. 300, e t. LXIV, 1898, pag. 623.

duale della resistenza primaria, si passa dalla scarica a scintille bianche successivamente alla pausa, a scariche rosse, a scintille bianche, a scariche rosse intensissime.

Ebbene, coi fatti sperimentali ricordati, e colle idee più sopra indicate, ci si rende abbastanza bene conto anche di queste successive modalità, in modo che ometto di riferire per amore di brevità.

Nelle linee generali pare che anche nel caso dell'uso di una corrente alternata, possano valere i ragionamenti che qui ho fatto per il caso della corrente continua ed ai quali tuttavia non intendo di annettere grande valore.

Fisica — *Sulla dispersione per evaporazione nei liquidi elettrizzati*⁽¹⁾. Nota del dott. A. GALLAROTTI, presentata dal Corrisp. A. BATTELLI.

1. Per ispiegare le forze elettriche che han sede nell'atmosfera, sono state proposte parecchie teorie, delle quali un gruppo parte dall'ipotesi che la carica totale distribuita sulla superficie della terra non sia nulla. Dalla direzione delle linee di forza del campo elettrico terrestre risulterebbe allora che essa è negativa.

Per rendersi ragione del modo di variare del potenziale nel campo bisogna, in questa ipotesi, ammettere che una parte della carica terrestre passi nell'aria, ed Exner suppone che ciò avvenga per effetto dell'evaporazione delle acque.

Parecchie esperienze⁽²⁾ furono fatte per stabilire se effettivamente i vapori che si sollevano da un liquido carico trasportino elettricità.

Una prova indiretta affermativa si credette trovarla nel fenomeno Mascart, nel fatto, cioè, che un liquido evapora più rapidamente quando possiede una carica elettrica: ma in questo caso il fenomeno è complicato dall'influenza della carica sulla tensione superficiale: quindi una risposta decisiva alla questione si può avere solo da esperienze dirette, misurando cioè la differenza tra la dispersione di un recipiente metallico isolato quando è vuoto e quando contiene un liquido.

I risultati ottenuti dai vari sperimentatori non concordano fra loro.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Pisa, diretto dal prof. A. Battelli.

⁽²⁾ Peltier, Ann. de Ch. e Ph. (2), 36, 1836; (3), 4, 385, 1842; Exner, Wien Sitz Ber., 93, 222, 1886; Black, Journ. de Phys. (2), 2, 476, 1883; Lecher, Wien Ber., 97, 103, 1888; Schwalbe, W. Ann., 58, 500, 1896; Ann. der Phys., 1, 294, 1900; Pellat, Journ. de Phys. (3), 8, 253, 1899; Henderson, Phil. Mag., 50, 489, 1900; Beggeron, Ann. der Phys., 7, 494, 1902.

Solo Exner e Pellat trovarono che un liquido elettrizzato perde parte della sua carica per l'evaporazione; Lecher ottenne il medesimo risultato unicamente per altissimi potenziali, quando cioè ha luogo la polverizzazione del liquido. Se però si considerano in particolar modo le accuratissime ricerche di Henderson e di Beggerow, sembra si debba senz'altro arrivare a conclusioni opposte a quelle di Exner e di Pellat, e si debba perciò rigettare, come priva di base sperimentale, la teoria di Exner.

Come ben osserva il Beggerow, le condizioni d'esperienza cui si deve soddisfare per avere risultati attendibili sono le seguenti:

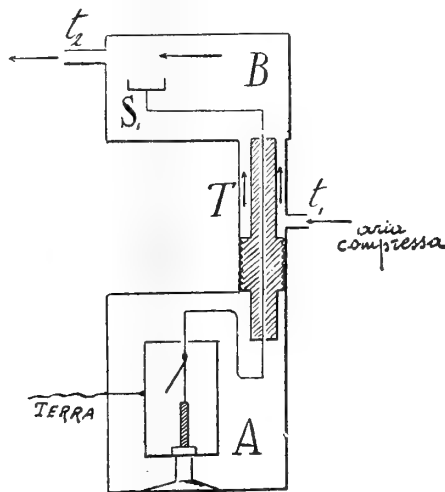


FIG. 1.

- a) rendere le esperienze il più che sia possibile indipendenti dalle condizioni dell'ambiente, e in particolar modo dallo stato igrometrico dell'aria, che influisce notevolmente sull'isolamento;
- b) prolungare per quanto si può la durata di ogni esperienza;
- c) render minima la capacità dell'apparecchio di misura di fronte a quella del recipiente contenente il liquido.

A queste condizioni, ma solo in parte, soddisfano le ricerche dell'Henderson e del Beggerow stesso, e, benchè in minor grado, quelle del Pellat.

2. Perciò ritenni non inopportuno riprendere la ricerca con un metodo che soddisfacesse interamente alle tre condizioni sopra enunciate.

Cominciai intanto coll'eliminare l'elettrometro a quadranti usato da quasi tutti gli altri sperimentatori, come avente una capacità eccessiva, ed adottai in sua vece un elettroscopio a foglia d'oro.

Esso era chiuso (v. fig. 1) in una cassa metallica A, in comunicazione col suolo, e si poteva caricare dall'esterno senza aprire la cassa.

All'elettroscopio era unita un'asta metallica che, attraverso un cilindro d'ebanite, lungo 20 cm. e avvitato verso la sua metà al coperchio di A, penetrava in una seconda cassa metallica B, sovrapposta alla prima, si piegava due volte ad angolo retto, e al suo estremo portava una scatola S_1 di cm. $4\frac{1}{2}$ di diametro e di 1 cm. di profondità. Un tubo metallico T univa le due casse A e B e proteggeva nello stesso tempo l'ebanite nel suo passaggio dall'una all'altra. Di fianco alla scatola S_1 ne era collocata un'altra S_2 , ad essa identica, sorretta da un'asta saldata alla parete della cassa B; e quindi in comunicazione col suolo.

Alla parte inferiore del tubo T, e ad un lato della cassa B, in posizione simmetrica rispetto alle scatole S_1, S_2 e sopra esse, eran saldati due tubi t_1 e t_2 , di cui uno comunicava con una conduttura d'aria compressa, e l'altro coll'esterno (v. figg. 1 e 2).

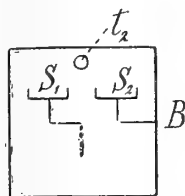


FIG. 2.

Una corrente continua d'aria ben secca poteva così circolare nella cassa B; essa avvolgeva il cilindro d'ebanite, passava sopra le scatole S_1 e S_2 , e usciva dal tubo t_2 , e, siccome la cassa A non comunicava colla cassa B, questa corrente non faceva in alcun modo oscillare la foglia dell'elettroscopio.

Si otteneva così un triplice scopo: evitare la condensazione del vapore sull'ebanite e assicurare quindi un buon isolamento, necessario per soddisfare alla condizione *b*); accelerare notevolmente l'evaporazione del liquido in S_1 , e quindi aumentare l'eventuale causa di dispersione, e infine mantenere l'apparecchio in condizioni sempre identiche e affatto indipendenti da quelle dell'ambiente.

L'aria proveniva da un serbatoio di circa m.³ 2 di capacità, dove era compressa a 50 atmosfere, dopo esser passata attraverso un essiccatore e un purificatore per aria liquida. Essa era perciò ben secca e priva di polvere. Ad ogni modo, l'aria, prima di entrare nella cassa B, era fatta gorgogliare attraverso l'acido solforico, e quindi, per privarla dei ioni eventualmente in essa esistenti, era filtrata attraverso un tubo ripieno di cotone.

Parimenti prima di uscire all'esterno, passava dal tubo t_2 ancora attraverso il cotone e l'acido solforico. Si evitava in tal modo che, durante gli intervalli nei quali la corrente non circolava, entrasse nella cassa B aria ionizzata o non secca.

Il coperchio della cassa B era stato ad essa masticiato in maniera da avere perfetta tenuta: in esso, sopra ciascuna delle scatole S_1 e S_2 eran praticati due fori di 1 mm. che potevano esser chiusi ermeticamente mediante due viti. Si poteva così metter l'acqua nelle scatole S_1 e S_2 , mediante un contagocce a tubo molto affilato, e, per la ristrettezza dei fori, si poteva ritenere che in quest'operazione l'aria esterna non penetrasse nella cassa B.

L'isolamento era tale che, caricando l'apparecchio a 140 Volta (il che corrispondeva a una deviazione della foglia d'oro di 45°), esso impiegava circa 40 ore a scaricarsi interamente.

La foglia d'oro era osservata con un *visseur* munito di reticolo e di micrometro oculare con 50 divisioni di $\frac{1}{10}$ di mm.

L'ingrandimento dell'oculare era circa 8. Potevo perciò apprezzare il passaggio della foglia per l'intersezione delle divisioni del micrometro col filo orizzontale del reticolo a meno di $\frac{1}{10}$ di divisione.

Un manometro a glicerina, in derivazione sulla presa dell'aria compressa, mi permetteva di giudicare se la pressione e quindi la velocità della corrente d'aria e l'evaporazione del liquido, restavan costanti.

ANDAMENTO DELLE ESPERIENZE.

3. Cominciai a studiare il fenomeno nel caso dell'acqua, che poi è il caso più importante per l'applicazione alla teoria di Exner.

In una serie di esperienze preliminari misurai la dispersione

- 1°) senza corrente d'aria e senz'acqua in S_1 e S_2 ;
- 2°) con corrente d'aria e senz'acqua in S_1 e in S_2 ;
- 3°) con corrente d'aria e con acqua in S_2 (scatola a terra).

Potei così constatare

- 1°) che gli errori di osservazione eran minori del 3 %;
- 2°) che la dispersione non variava per effetto della corrente d'aria, e perciò l'aria adoperata era asciutta e priva di ioni;

3°) che la presenza di un liquido dentro la cassa B non influiva sull'isolamento, purchè la velocità della corrente fosse superiore a un certo limite, corrispondente a una pressione nel manometro a glicerina di 20 cm.

La pressione perciò fu mantenuta in seguito sempre superiore a questo valore.

Il valore della dispersione si otteneva misurando il tempo necessario a che la foglia dell'elettroscopio passasse dalla divisione 0 del micrometro, corrispondente a un potenziale di 140 Volta, alla divisione 42, corrispondente a un potenziale di 65 Volta.

Questo tempo era di circa 24 ore, e poteva essere sempre apprezzato con un errore non superiore ai 5 minuti.

Allo stesso modo, mantenendo sempre costante la velocità della corrente d'aria, si misurava la dispersione alternativamente con e senz'acqua

nella scatola isolata S_1 : e, per esser sicuro che lo stato igrometrico dell'aria contenuta nella cassa B fosse sempre lo stesso, quando nella scatola S_1 non c'era acqua, c'era in S_2 , e inversamente. Questa precauzione non era veramente necessaria, poichè, come ho detto, esperienze precedenti mi avevano permesso di eliminare ogni influenza che la presenza di vapore nella cassa B potesse avere sulla dispersione.

L'elettroscopio era caricato con una pila a secco a un potenziale un po' superiore ai 140 Volta, in modo che fra l'istante della carica e la prima lettura passasse almeno mezz'ora: e ciò sia per evitare gli errori provenienti dalla penetrazione di carica nell'isolante, sia per dar tempo di ricombinarsi ai ioni che eventualmente fossero penetrati in B, mentre mettevo l'acqua nelle scatole.

Che questa precauzione fosse necessaria mi risultò dal fatto che appunto nella prima mezz'ora avevo una dispersione leggermente superiore alla normale.

La quantità d'acqua che mettevo in S_1 era di circa 10 cm.³, di cui in 24 ore evaporavano i due terzi.

Dopo una serie di due o tre misure con acqua in S_1 , toglievo col contagocce l'acqua rimasta; lascio passare circa 6 ore perchè S_1 si asciugasse completamente; mettevo l'acqua in S_2 e facevo due o tre misure nelle nuove condizioni. La corrente d'aria non veniva mai interrotta.

I risultati ottenuti sono dati dalla seguente tabella:

| | Con acqua in S_1 | Senz'acqua in S_1 |
|---|----------------------------------|----------------------------------|
| | 33' ⁶ / ₁₀ | 34' |
| | 33' ⁷ / ₁₀ | 34' ⁷ / ₁₀ |
| | 34' ⁷ / ₁₀ | 34' ⁸ / ₁₀ |
| Tempo impiegato in media dalla foglia a percorrere una di- visione del micro- metro | 34' | 34' ⁴ / ₁₀ |
| | 34' ² / ₁₀ | 34' ³ / ₁₀ |
| | 34' ⁷ / ₁₀ | 34' |
| | 33' ⁴ / ₁₀ | 34' ¹ / ₁₀ |
| | 34' ⁴ / ₁₀ | 33' ⁵ / ₁₀ |
| | 34' ⁴ / ₁₀ | 33' ⁹ / ₁₀ |
| | 34' ² / ₁₀ | 35' ¹ / ₁₀ |
| Media | 34' ¹ / ₁₀ | 34' ³ / ₁₀ |

CONCLUSIONI.

5. Dai numeri sopra riportati risulta che, entro i limiti degli errori di osservazione, l'evaporazione, almeno nel caso dell'acqua, non influisce sulla dispersione.

Coll'etere solforico ottenni lo stesso risultato; però, a causa dell'evaporazione più rapida, dovetti ridurre di molto la durata di ogni esperienza, a scapito della precisione delle misure.

Gli errori di osservazione essendo inferiori al 3%, potevo apprezzare differenze di dispersione corrispondenti a una differenza nel tempo di scarica di $\frac{3}{100} \times 24 \times 60 = 42'$ su 24 ore, cioè a un abbassamento di potenziale di $\frac{140 - 65}{42} \times \frac{43}{34} = 2,2$ Volta. La capacità dell'apparecchio era di 30 cm.: una diminuzione nel potenziale di 2,2 Volta corrispondeva perciò alla perdita in 24 ore di una carica

$$Q = \frac{30}{300} \times 2,2 \text{ u. e. s.},$$

e quindi alla perdita in 1 secondo e per cm.² di superficie liquida di una carica

$$q = \frac{2,2}{10 \times 60 \times 60 \times 24 \times \pi \times 2,25^2} < \frac{1}{5000000}$$

cioè minore di

$$q' = 2,10^{-7} \text{ u. e. s.}$$

Henderson, le cui esperienze erano le più precise in proposito, poteva col suo metodo apprezzare differenze di dispersione corrispondenti alla maggiore perdita di una carica

$$q = 1,10^{-6} \text{ u. e. s.}$$

Data quindi la sensibilità del metodo e i risultati ottenuti, è lecito concludere che non si può accettare la teoria di Exner per spiegare la distribuzione del potenziale nell'atmosfera.

Fisica. — *Il fenomeno di Zeeman e il secondo principio della termodinamica*⁽¹⁾. Nota di MARIO TENANI, presentata dal Corrispondente BATTELLI.

In una recente pubblicazione il prof. M. O. Corbino⁽²⁾ ha fatto notare come due sorgenti identiche, emettenti uno spettro a righe che presenti il fenomeno di Zeeman, poste in campi magnetici uguali ad angolo retto, si scambino quantità diverse di calore, ciò che è in contraddizione col secondo principio della termodinamica: egli ne ha tratto come conclusione che i vapori che presentano il fenomeno di Zeeman non possono emettere per semplice temperatura. A fondamento della disposizione indicata è ammesso

(1) Dall'Istituto di Fisica dell'Università di Pisa, diretto dal prof. A. Battelli.

(2) M. O. Corbino. Questi Rendiconti, 17, pagg. 593-597, 1908.

che le vibrazioni circolari inverse, che si propagano longitudinalmente al campo, abbiano periodi di tanto differenti da quello della vibrazione emessa in assenza del campo magnetico, di quanto ne differiscono i periodi delle vibrazioni emesse in senso equatoriale e polarizzate perpendicolarmente al campo.

È questo il risultato cui conduce la teoria elementare di Lorentz, la quale considera la vibrazione d'un elettrone isolato, nel campo magnetico. Ma la disposizione indicata richiede di considerare non un siffatto sistema, ma bensì un corpo di dimensioni sufficienti da intercettare realmente tutte le radiazioni che esso assorbe; e in tal caso si deve modificare il ragionamento in modo da tener conto dell'influenza reciproca che gli elettroni esercitano. Non è da meravigliarsi quindi se, così facendo, si giunge a un risultato diverso da quello che la teoria elementare lascia prevedere.

È infatti interessante notare (se non si vuol escludere senz'altro l'applicabilità al nostro caso del secondo principio) che la teoria magnetoottica del Voigt (¹), la quale tali relazioni reciproche prende in considerazione, conduce alle seguenti formule: *per le onde \pm , polarizzate circolarmente in senso inverso che si propagano longitudinalmente, l'indice di refrazione n e il coefficiente di assorbimento $n\kappa$, in vicinanza della frequenza ν_0 , son dati dalla formula*

$$(1) \quad n_{\pm}^2 (1 - i\kappa_{\pm})^2 = n_0^2 - \frac{q}{\nu_0(2(\mu \mp \mu_0) - i\nu')},$$

dove μ determina la differenza tra la frequenza nel punto osservato dalla frequenza ν_0 , n_0 contiene l'influenza degli elettroni che non prendono parte all'assorbimento della riga ν_0 , q e ν' sono costanti appartenenti alla riga in discorso e μ_0 è una quantità proporzionale al campo magnetico R .

Il massimo di $n\kappa$ che, come è noto, determina il posto μ occupato dalle due righe del doublet, si ha per $\mu = \mu_0$.

Per le onde s polarizzate linearmente perpendicolarmente al campo, si ha invece la formula [posto $n_{\pm} = n_{\pm}(1 - i\kappa_{\pm})$]

$$(2) \quad \frac{1}{n_s^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_+^2} + \frac{1}{n_-^2} \right).$$

Se si fanno in tale formula le opportune sostituzioni si ottiene, come precedentemente, che le righe polarizzate perpendicolarmente al campo hanno (nella scala delle frequenze) una distanza dalla riga primitiva diversa da quella delle righe del doublet longitudinale: e solo per $R = \infty$ si ha a rigore la coincidenza delle righe.

Le formule precedenti eliminano intanto, nella disposizione indicata dal prof. Corbino, la contraddizione nel caso di linee infinitamente sottili; ma

(¹) W. Voigt, *Magneto und elektro-optik*. Leipzig-Teubner 1908, pag. 170.

esse ci dicono di più che l'intensità delle componenti del doublet longitudinale è diversa da quella delle componenti trasversali perpendicolari al campo: sicchè, anche se le righe hanno una certa larghezza, rimane àdito a un compenso tra le intensità delle righe che ristabilisca l'equilibrio voluto dalla seconda legge della termodinamica.

Queste considerazioni inducono quindi a pensare, che le cose si presentino nella realtà molto diverse da quanto è necessario ammettere, perchè sussista, nella disposizione sopra indicata, una contraddizione col secondo principio della termodinamica ⁽¹⁾.

Aggiunta. — Le considerazioni precedenti, se bastano ad eliminare la contraddizione nella disposizione indicata dal prof. Corbino, non dimostrano l'impossibilità di ristabilirla modificando la disposizione: non è escluso infatti che, con l'opportuna scelta di uno dei campi, non si possa condurre una delle righe, ad esempio del doublet longitudinale, ad avere la stessa frequenza di una delle righe laterali del triplet; e inoltre assai poco fino ad ora è a nostra conoscenza sulle costanti della teoria, per poter valutare l'ordine di grandezza del fenomeno sopra invocato.

Per ciò a buon punto giunse, durante la stampa della Nota presente, una pubblicazione del prof. Laue ⁽²⁾, nella quale egli trova una condizione cui devono soddisfare le intensità specifiche delle varie componenti perchè l'equilibrio non venga a mancare, e dimostra, in base alla teoria della radiazione, che l'intensità delle componenti del triplet normale, essendo diverse da quelle ammesse dal prof. Corbino, sono appunto tali da soddisfare la condizione trovata e da ristabilire l'equilibrio voluto dalla seconda legge della termodinamica.

Le ragioni addotte nella mia precedente Nota possono tuttavia invocarsi per eliminare il dubbio che l'equilibrio possa essere così ristabilito anche in quei casi in cui, pur avendosi completa separazione del triplet, si hanno le ben note asimmetrie di intensità. Se non si vuol infatti ritenere senz'altro che le asimmetrie di intensità del triplet, così frequentemente osservate, siano da attribuirsi a casi anomali di fenomeno di Zeeman, pei quali naturalmente le formule sopra citate perdono il loro valore, si può qui notare come queste non si debbano considerare come casi pei quali le condizioni del Laue non siano soddisfatte: poichè il calcolo della formula (2), in una approssimazione uguale a quella tenuta nella (1), ci conduce bensì ad ammettere che il coefficiente di assorbimento n_x sia in tal caso diverso da quello ammesso dal Laue: ma esso ci dice di più che in tal caso deve farsi sentire l'effetto della asimmetria di posizione, che può compensare l'effetto della diversa intensità delle righe. Ma, data la nostra dubbia conoscenza dei para-

⁽¹⁾ Nota presentata all'Accademia il giorno 6 settembre 1908.

⁽²⁾ Phys. Zeitsch. 9, 617-620, 1 ottobre 1908.

metri della teoria, a me pare molto difficile il poter entrare per ora in più minuti dettagli nella discussione delle formule che la teoria ci fornisce.

Qualche luce su tali parametri può gettare il confronto sperimentale tra la separazione delle linee del doublet longitudinale e quella delle linee laterali del triplet. Il metodo da seguirsi in tali confronti, che spero di poter compiere coi mezzi dell'Istituto Fisico di questa Università, è imitato da quello usato dal prof. Corbino in una ricerca ultimamente pubblicata (1) sull'intensità della luce emessa nei vari azimut da una fiamma di sodio soggetta al campo magnetico, ricerca tendente a verificare sperimentalmente le conclusioni del Laue (2). Esso consiste nel far arrivare sulla fenditura di un reticolo la luce emessa nelle direzioni longitudinale e trasversale, per mezzo di opportune riflessioni. Un nicol posto sul percorso della luce trasversale permette (3) di estinguere la componente mediana del triplet e di lavorare quindi anche con campi che non permetterebbero la completa separazione del triplet. Con tale mezzo ottenni già qualche fotografia utilizzabile allo scopo: ma la natura estremamente delicata di tali ricerche, richiede uno studio sufficientemente accurato che spero di poter continuare tra breve.

Chimica. — *Sui poliioduri* (4). Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

I.

Un gruppo assai esteso di ricerche sui poliioduri riguarda la loro esistenza allo stato solido: Johnson (5) per il primo tentò di isolare i composti KI_3 e NH_4J_3 svaporando in presenza di ac. solforico le soluzioni concentrate dell'ioduro saturo di iodio; in seguito Wells e Wheeler (6) descrissero RbI_3 , CsI_3 e CsI_5 . I. Meyer (7) ottenne alcuni poliioduri dei metalli alcalino-terrosi per fusione dei miscugli dei componenti in rapporti molecolari: così preparò pes. il CaI_4 , massa cristallina deliquescente fusibile fra 70° e 80° , che anche a 100° non sviluppa vapori di iodio. Sono riferiti nei testi anche gli io-

(1) Phys. Zeitsch. 9, 669-671, 15 ottobre 1908.

(2) Come è noto, le righe del Sodio si risolvono nel campo magnetico in modo molto complicato, e le verifiche valgono quindi finchè si ammette che le stesse leggi valgono per triplets e per le separazioni più complicate.

(3) W. Voigt, Drudes Ann. 1, pag. 380, 1900.

(4) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

(5) Jour. Chem. Soc., 33, pag. 397; Chem., N. 34, pag. 222.

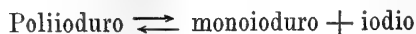
(6) Z. anorg. Chem., 1, pp. 85-442; 2, pag. 225.

(7) Z. anorg. Chem., 30, pag. 113.

duri $\text{CaI}_3 + 15 \text{ acq.}$ e $\text{SrI}_3 + 15 \text{ acq.}$, di cui Mosnier ⁽¹⁾ ammise l'esistenza senza farne l'analisi.

Si conoscono i polioduri di alcuni metalli pesanti: HgI_4 ⁽²⁾, HgI_6 ⁽³⁾ e AgI_3 ⁽⁴⁾ ottenuti con reazioni secondarie. Moltissimi polioduri di composti organici azotati (ammoni, aniline, alcaloidi, azocomposti, imidi, ecc.) e dei derivati di iodonio, furono preparati allo stato solido, in generale per cristallizzazione dalle soluzioni dei componenti, da Weltzien ⁽⁵⁾, Muller ⁽⁶⁾, Dafert ⁽⁷⁾, Jörgensen ⁽⁸⁾, Geuther ⁽⁹⁾, Hantzsch ⁽¹⁰⁾, Piutti ⁽¹¹⁾, Willgerodt ⁽¹²⁾ e Strömholm ⁽¹³⁾. Quest'ultimo autore propose inoltre un metodo di ricerca che venne utilmente applicato da Abegg e Hamburger ⁽¹⁴⁾ allo studio dei limiti di esistenza e della stabilità a 25° dei polioduri solidi dei metalli alcalini.

Si agita l'ioduro semplice con una soluzione di iodio in un solvente (benzolo) in cui praticamente siano insolubili l'ioduro semplice stesso e i polioduri; quando l'equilibrio è raggiunto, parte dell'ioduro è trasformato in polioduro, e la concentrazione dello iodio nel liquido (tensione di iodio) è diminuita. Il sistema



è comparabile ad una dissociazione eterogenea: è costituito da due componenti (MI, I) e di tre fasi, due solide ed una gassosa se si considera l'iodio come gassificato nel volume costante del solvente. La monovarianza del sistema richiede quindi che, fissata la temperatura, la tensione di iodio rimanga costante qualunque sia l'eccesso di iodio introdotto, purchè siano presenti le due fasi solide: l'aggiunta di iodio non produrrà che una trasformazione del mono in polioduro. Quando tutto l'ioduro è scomparso, il sistema diventa bivalente, e anche a temp. cost. sarà possibile aumentare la conc. dell'iodio sino a che non compaia un polioduro superiore come fase

⁽¹⁾ Ann. Chim. Phys., 12, pag. 374.

⁽²⁾ Hunt. Journ. prakt. Chem., 14, pag. 120.

⁽³⁾ Jörgensen, Journ. prakt. Chem., 2, pag. 347.

⁽⁴⁾ Schmidt, Z. anorg. Chem., 9, pag. 418.

⁽⁵⁾ Lieb. Ann., 108, pag. 1.

⁽⁶⁾ Lieb. Ann., 108, pag. 5.

⁽⁷⁾ Monatsh., 4, pag. 496.

⁽⁸⁾ Journ. prakt. Chem., 2-3-14-15.

⁽⁹⁾ Journ. prakt. Chem., 240, pag. 63.

⁽¹⁰⁾ Ber. d. deut. Chem. Gesell., 28, pag. 2754.

⁽¹¹⁾ Gazz. Chim. Ital., 25, pag. 518.

⁽¹²⁾ Ber. d. deut. Chem. Gesell., 40, pag. 4066.

⁽¹³⁾ Journ. prakt. Chem., 67, pag. 345; Z. f. physik. Chem., 44, pag. 721.

⁽¹⁴⁾ Z. anorg. Chem., 50, pag. 403.

solida. L'analisi delle fasi solide uniche esistenti fra variabili tensioni di iodio, dà la composizione dei pollioduri.

Ecco i risultati ottenuti da Abegg e Hamburger: il Li e il Na non danno pollioduri solidi a 25°, perchè la loro tensione di iodio è più grande di quella dell'iodio stesso; del K si forma solo KI₇, e dell'ammonio NH₄I₅; il Rb e il Cs invece danno vari pollioduri dal tipo MI₃ a quello MI₉ che, come è noto, è il tipo limite massimo. Ordinando i cationi secondo la ten-

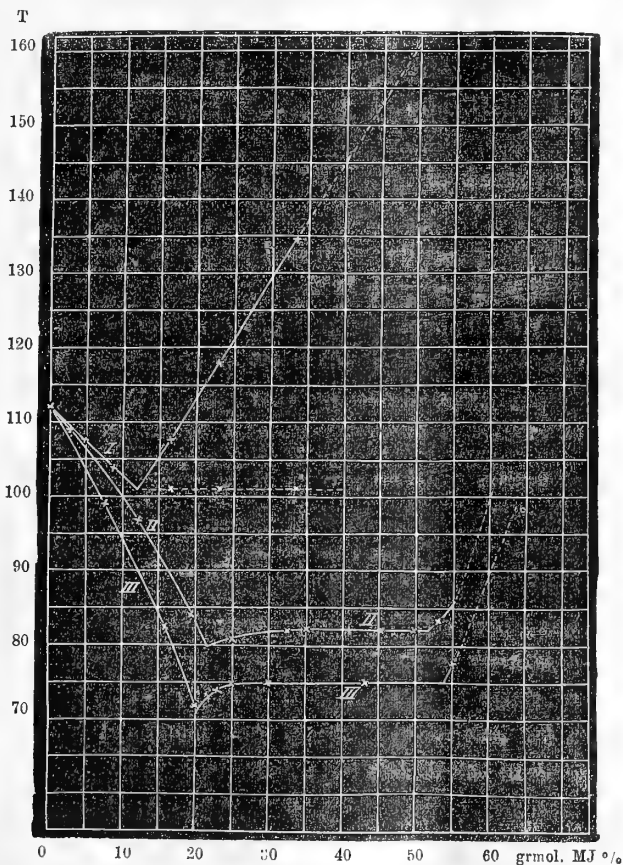


FIG. 1.

denza alla formazione di pollioduri, si ottiene la serie: Cs, Rb, NH₄, K, $\frac{\text{Na}}{\text{Li}}$, in cui gli elementi sono nell'ordine del sistema periodico.

II.

Io ho descritto le curve dei punti di fusione dei miscugli iodio-ioduro, le quali servono a decidere con esattezza sull'esistenza di pollioduri solidi e sulla loro stabilità colla temperatura. Le misure furono eseguite in una comune provetta crioscopica con tutulatura laterale e in corrente di aria secca.

L'ispezione delle figure 1^a e 2^a dimostra che si ottengono tre tipi di curve:

1°) Curve eriodratriche. Si riferiscono ad ioduri inorganici il cui catione è poco elettropositivo: p. es. all'ioduro HgI_2 (curva I). In questo caso alla temperatura di fusione non esistono pollioduri.

2°) Curve del tipo descritto da Kremann (1). Appartengono ad ioduri

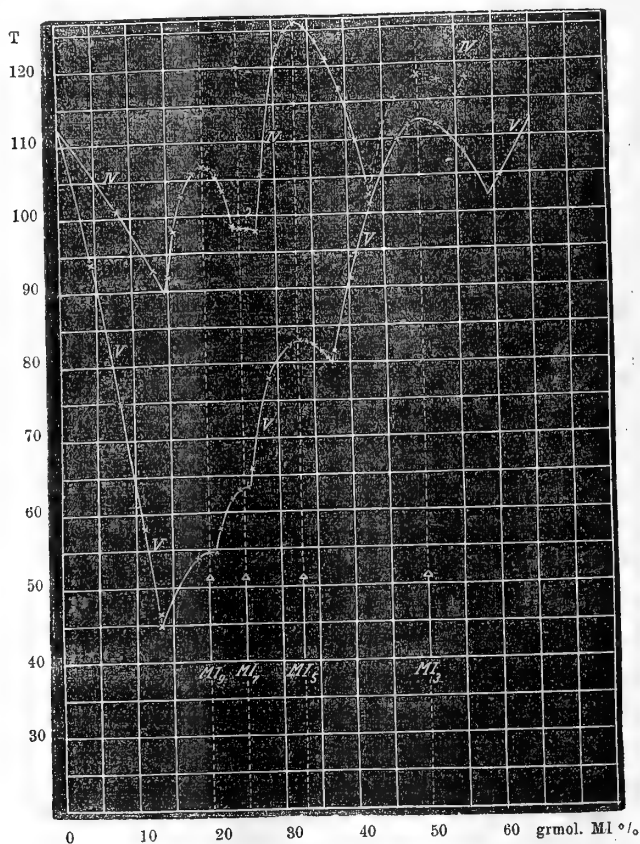


FIG. 2.

inorganici alcalini ed alcalino-terrosi, come gli ioduri KI (curva II) e CaI_2 (curva III): i pollioduri che si formano sono in grado rilevante dissociati.

3°) Curve a punti di massimo. Si ottengono cogli ioduri ammonici organici, come $(\text{CH}_3)_4\text{NI}$ (curva IV) e $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3\text{NI}$ (curva V); i pollioduri relativi sono stabili al punto di fusione e si presentano successivamente da MI_3 ad MI_5 , vale a dire dalla forma minima alla forma limite.

(1) Monatsch., 25, pag. 1215.

Nelle tabelle seguenti riporto i dati che si riferiscono agli esempi addotti e coi quali si sono descritte le curve.

| SISTEMA: I + Hg I ₂ | | SISTEMA: I + KI ⁽¹⁾ | | SISTEMA: I + Ca I ₂ | |
|--------------------------------|--------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|-------|
| grmol. di Hg I ₂ % | T | grmol. di KI % | T | grmol. di Ca I ₂ % | T |
| 0 | 112° | 0 | 112° | 0 | 112° |
| 4.8 | 107.8 | 3.9 | 109.1 | 7.9 | 99 |
| 9.5 | 104 | 12.6 | 97 | 15.01 | 82.6 |
| 16.8 | 107(101.4) | 19.4 | 84 | 20.2 | 72.3 |
| 23.01 | 118(101.4) | 25 | 81.3 | 23.04 | 73.4 |
| 32.5 | 134.5(101.4) | 32.4 | 82.2 | 24.93 | 74.7 |
| | | 35 | 82 | 27.34 | 74.85 |
| | | 45.7 | 81.9 | 30.84 | 74.8 |
| | | 50 | 82 | 43.4 | 74.5 |
| | | 53 | 83.2 | 54.91 | 77.2 |

Le miscele di iodio e ioduro mercurico hanno il punto criodratrico a 101.4; le temperature di congelamento sul ramo della curva che va al punto di fusione del HgI₂ (250° circa) si determinano con qualche difficoltà, mentre sono ben netti i punti eutectici (numeri fra parentesi). È da notarsi che Timmermans ⁽²⁾, determinando il peso molecolare del HgI₂ in iodio, trovò valori superiori ai teorici, dovuti secondo l'autore a una parziale polimerizzazione del sale disciolto, o alla formazione di poliioduri. Quest'ultima ipotesi, a parte il risultato negativo delle mie misure, non è accettabile a priori: basta riflettere che una combinazione fra sostanza e solvente come quella invocata HgI₂ · nI₂ mentre lascia invariato il numero di molecole del soluto, fa diminuire le molecole del solvente e aumenta così la concentrazione. Ne risulta un abbassamento maggiore, e quindi un peso molecolare minore.

Le esperienze con CaI₂ mostrano che la temperatura 70°-80° non è il vero punto di fusione dell'ioduro CaI₄, come l'aveva supposto Meyer, perchè nella fase liquida l'ioduro CaI₄ (e probabilmente anche gli altri poliioduri superiori che contemporaneamente si formano) è in equilibrio coi suoi prodotti di scomposizione Ie CaI₂.

Le curve II e III non permettono di concludere sull'esistenza di speciali poliioduri: in luogo dei tratti con punti di massimo, presentano quasi una retta che congiunge i due eutectici.

⁽¹⁾ Questi valori sono tolti dal citato lavoro di Abegg e Hamburger.

⁽²⁾ Journ. Chim. Phys., 4, pag. 170.

SISTEMA: I + (CH₃)₄NI

| conc. | T | conc. | T | conc. | T | conc. | T |
|-------|------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|
| 0 | 112° | 19.27 | 106.7° | 26.25 | 98.2 | 38.44 | 117° |
| 7.767 | 101 | 20 | 106.4 | 27.08 | 105.5 | 40.16 | 110 |
| 12.9 | 93.8 | 20.73 | 105.5 | 29.8 | 124 | 43.14 | 102.5 |
| 14.9 | 92 | 21.67 | 103.6 | 30.52 | 125.1 | 46.62 | 115.5 |
| 16 | 98 | 22.79 | 98.5 | 31.89 | 126.1 | 49.72 | 118.5 |
| 16.86 | 103 | 23.82 | 98.4 | 33.31 | 125.85 | 52.18 | 117.5 |
| 18 | 106 | 24.93 | 98.3 | 35.08 | 124.2 | 54.78 | 117.6 |

SISTEMA: I + C₆H₅(CH₃)₃NI

| conc. | T | conc. | T | conc. | T | conc. | T |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 112° | 20.41 | 55.2 | 29.39 | 78° | 40.52 | 91.5 |
| 4.2 | 93.7 | 21.21 | 55.15 | 31.76 | 82.7 | 43.3 | 101.2 |
| 8.25 | 75.6 | 22.06 | 58.2 | 33.15 | 83.4 | 46.7 | 110 |
| 11.2 | 58 | 23.5 | 62.15 | 34.07 | 83.3 | 48.9 | 112.4 |
| 13.31 | 46.4 | 24.51 | 63.1 | 35.04 | 83 | 51.9 | 112 |
| 13.8 | 45.3 | 25.22 | 63.2 | 35.98 | 82.2 | 56.0 | 108 |
| 13.46 | 54 | 25.89 | 63.5 | 36.90 | 80.8 | 58.7 | 104.9 |
| 19.67 | 55.25 | 26.5 | 66 | 38.1 | 81.21 | — | — |

I quattro punti di massimo della curva V corrispondono a temperature 112°, 4-83°, 4-63°, 2-55°, 25 che vanno progressivamente diminuendo col-l'aumentare della complessità dei poliioduri R₄NI₃, R₄NI₅, R₄NI₇, R₄NI₉.

Nel caso IV hanno invece un andamento irregolare, che mi propongo di confermare con una nuova serie di misure: può darsi che la grande igroscopicità delle miscele abbia alterato specialmente gli ultimi valori (tratto punteggiato della curva); il poliioduro (CH₃)₄NI₉ cristallizza in bellissimi aghi serici filamentosi.

Queste esperienze verranno estese ad altri ioduri organici.

Il confronto stabilito precedentemente fra le curve di fusione, conferma ed estende la regolarità dimostrata da Abegg e Hamburger che: la stabilità dei poliioduri allo stato solido varia nello stesso senso del carattere elettro-positivo del metallo o del radicale cationico.

Mineralogia. — *Rosasite*, nuovo minerale della miniera di Rosas (Sulcis, Sardegna). Nota di DOMENICO LOVISATO, presentata dal Socio G. STRÜVER.

A mezzogiorno del contrafforte, separante l'avvallamento, che da Decimo conduce ad Iglesias, dal Sulcis, conosciuto col nome di Monti Ueni, giace l'importante concessione della miniera di Rosas, nota e lavorata per buona parte del secolo passato, senza dubbio con poca fortuna, non so, se per bizzarria del caso o per inerzia od imperizia dell'uomo.

La prima volta che visitai, molti anni or sono, quella veramente strana miniera, della quale conservo in questo Museo mineralogico molti interessanti campioni di minerali, particolarmente di rame, e di rocce, specialmente diabasiche con grossi frammenti di cristalli e lunghe massecole fibrose di augite e di amfibolo, ricordo che subito sono stato condotto nelle lavorazioni o tentativi di lavorazioni del cantiere Barisonis, che per riguardo ai cantieri esistenti nelle altre vallecole, appartenenti alla stessa concessione, passa in seconda linea oggi, dopo che il bravo direttore attuale di quella miniera, ing. Umberto Cappa, colla sua intelligente attività e colla sua ferrea volontà, compresa l'importanza industriale e scientifica di quella regione, fece risorgere a novella vita l'industria mineraria di quell'interessante giacimento e mettere in evidenza tante bellezze mineralogiche, molte delle quali furono argomento di studio per vari distinti giovani mineralogisti nazionali e stranieri.

Le forme litologiche predominanti nella miniera di Rosas sono schisti e calcari, attraversati, rotti, contorti, ecc. da una potente massa diabatica, intimamente connessa coi minerali metalliferi.

Nessun fossile caratteristico permette di riferire quegli schisti e quei calcari ad un orizzonte geologico nettamente determinato: il Lamarmora li riferisce al siluriano, al quale piano vengono anche ascritti da tutti coloro, che più o meno malamente attinsero al classico lavoro del venerato uomo. Non posso a meno però di ricordare che da parecchi anni furono mandati a Roma all'Ufficio geologico del Corpo delle miniere, degli esemplari di schisto tenero, ricoprente in molti punti le masse del calcare dolomitico, con avanzi organici poco decifrabili, e giudicati dal dott. Di Stefano, al cui esame furono sottoposti, come appartenenti ad *Archaeocyathus* e *Coscinocyathus* del cambriano inferiore. Senza dubbio sono paleozoici, mentre assai più recente è il massiccio diabatico.

Questa roccia eruttiva, che in generale fa da ganga ai minerali metalliferi, mentre in taluni punti si conserva freschissima, è in taluni altri così

alterata e decomposta da cancellare quasi interamente la sua composizione e la sua originaria struttura, come possiamo vedere benissimo in alcuni dei cantieri di attuale lavorazione e specialmente in quello di Prete Atzori, dove troviamo ancora strati mineralizzati, sostituiti da argille, talvolta però attraversate in tutti i sensi da venuzze e filetti di minerali di rame e qua e là sparsi, raramente concentrati, dei prodotti secondari di decomposizione.

I minerali metalliferi più comuni a Rosas sono la galena e la blenda, accompagnati da poca pirite e da minor quantità di calcopirite: costituiscono i cosiddetti *minerali misti* dei minatori. Sappiamo che questa galena è la più ricca fra tutti i minerali isolani in bismuto, contenendone 0,11 % (1), e che una delle blende di Rosas, quella del giacimento di minerali misti del cantiere Asproni, contiene ben 0,23 % di cadmio (2).

A questi minerali metalliferi dobbiamo aggiungere le terre calaminari, che da alcuni anni han cominciato a lavorarsi colla smithsonite, calamina ed idrozincite, che, mentre nella maggior parte dei giacimenti zinciferi dell'Iglesiente stanno fra i calcari, a Rosas si trovano fra i calcari e gli schisti.

Chi avesse vaghezza di avere dettagli su questa tanto interessante miniera, specialmente sulla formazione diabasica, sulla sua composizione, sulle specie minerali, che la impregnano o sono con essa concomitanti, legga le pagine stampate con scienza e coscienza dal compianto dott. Carlo Riva (3). Vedrà ancora ricordate e descritte le altre specie minerali riscontrate colà dal Riva, come linarite, jaloalofane, auricalcite, brochantite, malachite, azurrite, crisocolla, cuprite, ematite bruna, fluorite, quarzo, ecc.

Devo confessare che di tutte queste specie non sono stato fortunato di trovare la cuprite, che rinvenni invece compatta a S'Acqua callente presso Nuxis, sempre nel Sulcis ed a non grande distanza da Rosas; nè vi ho trovato la fluorite: però il gentile ing. Cappa mi assicura che della cuprite si è rinvenuto qualche raro campione nel cantiere Boero, dove si sono anche avute delle laminette di rame nativo; quanto alla fluorite m'assicura che essa non è stata trovata a Rosas propriamente detta, ma nella miniera della Marchesa e nel cantiere Begatrotta in piccoli cristalli incolori, insieme alla galena a Begatrotta, ed insieme alla blenda alla Marchesa, blenda che fu rifiutata, perchè fluorifera.

Aggiungerò per parte mia la *Greenockite*, specie minerale, alla quale

(1) Rimatori, *La galena bismutifera di Rosas (Sulcis) e blende di diverse località della Sardegna*. Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XII, 1° sem., serie 5ª, fasc. 7°, 1903.

(2) Rimatori, *Analisi ponderale e spettroscopica di nuove blende sarde*. Rendiconti R. Acc. dei Lincei, vol. XIV, 1° sem. serie 5ª, fasc. 12, 1905, pag. 692.

(3) *Sopra la formazione diabasica e sopra alcuni minerali di Rosas nel Sulcis (Sardegna)*. Estratto dai Rendiconti del R. Istituto Lomb. di scienze e lettere, serie 2ª, vol. XXXII, 1899.

forse dovremo riferire quella patina gialla, ricordata dal Riva come solfo ⁽¹⁾, il quale si presenta in un minuto e compatto aggregato cristallino, che si incunea di preferenza nei piani di sfaldatura della galena.

Non dimenticherò il ferro carbonato, che talora in larghe lamelle, dalla lucentezza metallico-sericeo-madrepelacea si presenta negli strati lamellari, e la pirolusite in discrete plaghe nere, abbastanza abbondante anche questa dove il calcare dei sottili straterelli è bene mineralizzato e coperto talvolta in larghe zone di cerussite, sì da avere delle croste cristalline di quel carbonato e cristalli più belli e più grossi di quelli ricordati e descritti dallo stesso Riva.

Ma più di tutto m'interessa di aggiungere una parola sui minerali cupriferi, come quelli, che mi hanno offerto qualche cosa di nuovo. Essi si annidano specialmente negli strati argillosi, ma sempre in vene limitatissime e senza che la loro posizione sia indicata da alcun segno.

Fra i campioni gentilmente inviati nel passato anno scolastico, sempre dall'ing. Cappa, insieme colla brochantite cristallizzata od amorfa, ed alquanto malachite ed anche auricalcite, ho trovato in un esemplare una venuzza mammellonata, che per la sua colorazione speciale, rispetto agli altri minerali di rame che l'accompagnavano, attrasse la mia attenzione così da indurmi a cercare minutamente, fra gli esemplari avuti, qualche altra di simili venuzze. Ma per quanta cura abbia messa in tale ricerca, rompendo addirittura tutti i campioni ricevuti, non sono riuscito a trovare in nessun altro pezzo neppure un frammento della sostanza della prima venuzza, che m'avea così singolarmente colpito. Nè più fortunato sono stato con un'altra cassetta di nuovi campioni, che richiesi all'ottimo direttore della miniera di Rosas, abusando forse soverchiamente della sua bontà. E son veramente riconoscente allo stesso ing. Cappa, che anche recentemente volle inviarmene una terza cassetta con esemplari di superba malachite, quale non vidi ancora mai di quella miniera; ma purtroppo anche fra questi ultimi ben poca cosa ho potuto osservare della sostanza desiderata, giacchè in un solo campione ho osservato una sottilissima venuzza rassomigliante assai a detta sostanza, che qui mi accingo a descrivere nei suoi principali caratteri fisici e chimici.

La sostanza si presenta compatta, apparentemente fibrosa, di un verde chiaro tendente all'azzurrognolo e dalla lucentezza sericea nella frattura fresca, verde-cupo alla superficie, lievemente mammellonare, con bitorzoli qua e là più chiari e con piccole zone coperte da sostanza verde-intenso, una specie di pigmento, formante uno straterello sottilissimo, che colla semplice unghia si può levare, lasciando allora vedere sotto il verde-chiaro e talvolta quasi bianco.

La prima impressione fu per l'auricalcite ma per questa specie minerale si oppone la durezza, che n'è molto superiore, arrivando per la sostanza

(1) Lavoro citato, pag. 19.

della venuzza a 4,5, scalfendo essa la fluorina ed essendo rigata abbastanza bene dall'apatite, quindi superiore anche a quella della malachite, per la quale farebbe difetto pure la colorazione; come vi si oppone anche il suo peso specifico, che dal dott. Rimatori alla temperatura di 24°,4 fu calcolato eguale a 4,07 e dal collega prof. Guglielmo alla temperatura di 25° fu calcolato eguale a 4,074.

Un semplice esame chimico qualitativo avendomi mostrato per un frammento di questa sostanza la presenza del piombo, mi fece decidere all'analisi quantitativa che al dott. Rimatori avrebbe dato:

| | | |
|------------------|-----------|--------|
| CO ₂ | | 30,44 |
| CuO | | 36,34 |
| ZnO | | 33,57 |
| PbO | | tracce |
| H ₂ O | | 0,21 |
| | | 100,56 |

Anche la composizione chimica esclude assolutamente l'auricalcite e la malachite; nè credo, per l'omogeneità della venuzza, si possa pensare ad un'intima miscela di smithsonite e di malachite per tale sostanza, che nel tubo chiuso dà pochissima acqua ed annerisce, fonde alla fiamma riducente sul carbone, prima si annerisce e poi dà globuli rossi di rame e leggera aureola bianca dello zinco: è solubile completamente negli acidi.

Dalle percentuali trovate e date superiormente, si deducono i seguenti rapporti:

$$\text{CuO} : \text{CO}_3\text{Cu} : \text{CO}_3\text{Zn} = 1 : 1,57 : 2,33$$

abbiamo cioè l'unione in proporzioni quasi equimolecolari, di carbonato di zinco e carbonato basico di rame, nel quale ultimo componente a tre molecole di carbonato neutro sono unite due di ossido. Perciò la composizione della sostanza in esame si avvicina notevolmente alla formola:



formola e caratteri che non trovo spettare ad alcuna sostanza minerale conosciuta, e quindi propongo per questo doppio carbonato di rame e di zinco il nome di *rosasite* per la località di sua provenienza, grato nell'animo al carissimo ing. Umberto Cappa, che gentilmente me la fece avere.

Per la piccolissima quantità a mia disposizione nulla posso dire del pigmento verde-cupo, che a chiazze copre qua e là la superficie mammellonare della *rosasite* e che, come già dissi, si può levare coll'unghia; però mi piace ricordare un fatto, del quale mi rese edotto nella sua ultima lettera l'egregio ing. Cappa e che forse potrebbe illuminarci in proposito. Dopo di avermi detto d'aver raccolto per me nuovi campioni, fra i quali credeva in

maggior copia che nel precedente invio le croste della nuova sostanza, soggiunge che, quando si scavano di quei minerali, si osservano delle gocce verdastre, che trasudano da essi e che presto si solidificano. Sarà il pigmento dovuto a tali gocce? Nulla ardisco qui affermare, solo dirò che le croste mammellonari verdi, anche dell'ultimo invio, per la maggior parte non appartengono alla nuova sostanza, della quale hanno durezza e peso specifico minori, nè possiamo dirle di malachite e tanto meno di auricalcite, per essere la durezza e il peso specifico alquanto maggiori di quelli di tali specie minerali: sono sostanze o miscugli di sostanze che vanno ancora studiati.

Devo notare che, mentre la malachite fra i minerali cupriferi di Rosas è abbondantissima, l'azzurrite, della quale ho avuto qualche splendido campione nell'ultima spedizione, è invece assolutamente eccezionale: taluni esemplari dell'ultima malachite avuta superano certamente in bellezza i migliori campioni, che possedevo dell'isola bella, provenienti da Palmavexi presso Iglesias e da Mamone in quel di Bitti.

Avrei voluto dire una parola sull'età di questa strana miniera, un vero museo di mineralogia, e sul modo come può essere avvenuta la mineralizzazione, paragonandola con altri giacimenti analoghi, anche nazionali, ma piuttosto che pentirmi domani, preferisco per ora un eloquente silenzio. che non posso dire quanto avrà a durare, perchè oggi, malgrado l'ammirabile attività del suo bravo direttore, i lavori di produzione della miniera non vanno tanto bene. Già fino dall'estate passato questi erano ridotti d'assai, perchè il basso prezzo dei metalli non permetteva una lavorazione proficua della stessa miniera, la quale offriva bensì dei minerali interessanti, ma difficili alla separazione e quindi commercialmente di non molto valore.

Rosas è un superbo centro mineralogico, che dovrebbe essere adibito a qualche scuola mineraria superiore, a qualche ricca università, potente calamita per gli studiosi, che troverebbero quivi svariati argomenti per nuovi ed importanti lavori scientifici; ma per gli azionisti, l'impareggiabile brochantite dai nitidi cristalli verde-smeraldo, le superbe linariti dal bel colore celeste, gli splendidi jaloalofani d'un bleu di cobalto, i non spregevoli carbonati verdi ed azzurri, la stessa rosasite, per quanto specie nuova, non hanno alcun valore per codesti signori, i quali avendo testè accettato i saggi consigli dell'infaticabile e solerte direttore di procedere a nuove ricerche remuneratrici, l'obbligano in certo modo ad abbandonare buona parte dei cantieri finora esplorati e che erano quelli che presentavano i minerali cupriferi, che tanto possono interessare lo studioso. In ogni modo, auguro al giovane e valente direttore della miniera di Rosas, che i suoi sforzi siano felicemente coronati dal ritrovamento di ricchi giacimenti zinciferi, non senza mettere in evidenza novelle bellezze mineralogiche, rendendosi così sempre più benemerito anche della scienza.

Chiuderò questi brevi cenni rammentando la descrizione della laveria di

Rosas, pubblicata nel n. 19 del gennaio 1908 dell'Engineering and Mining Journal, quale contributo allo studio sulle laverie di Sardegna e riportata dal bravo ing. Cappa anche in versione italiana nel n. 6 dei Resoconti delle riunioni dell'Associazione mineraria sarda del 21 giugno 1908.

Petrografia. — *Ricerche su rocce eruttive basiche della Sardegna settentrionale* (1). Nota del dr. AURELIO SERRA, presentata dal Socio G. STRUEVER.

II.

I monti Pubulema e Cuccuruddu.

Nel presente capitolo mi occupo di questi due vulcani spenti, poichè lo credo importante per un opportuno raffronto con quelli di Massa e di San Matteo, come anche di qualche interesse per la geologia endogena che da siffatte analisi, ordinate in larga scala, potrà sempre ricavare criteri positivi intorno al vulcanismo ed agli oscuri fenomeni che continuamente si verificano nell'interno della terra.

Monte Pubulema. Ha l'altezza di 461 m. Trovasi a sud del S. Matteo.

È costituito da scorie di colore grigio-scuro. La composizione mineralogica risulta come segue:

Plagioclasio, augite, olivina, magnetite, ilmenite.

Il *feldspato* listiforme costituisce in massima la massa fondamentale; il valore massimo dell'angolo d'estinzione nella zona perpendicolare a (010) è di 28°. Talora si rivela una base vetrosa. Interclusi feldspatici sembra che manchino; si riscontrano però cristalli molto più grandi di quelli che formano la pasta: questi presentano un'estinzione massima intorno ai 36°: devono quindi riferirsi ad un termine piuttosto basico ($Ab_3 An_1$).

L'*olivina* appare distintamente in cristalli di prima generazione; generalmente questi sono alterati in aggregati fibrosi che fanno passaggio al serpentino.

L'*augite* si ha spesso in granuli allotriomorfi fra le liste *felspastiche*: non presenta un distinto pleocroismo. Raramente si ha in grandi cristalli, per i quali si ha estinzione con angoli da 38 a 42° con colori d'interferenza abbastanza vivi.

L'*ilmenite* trovasi in tavolette cristalline.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

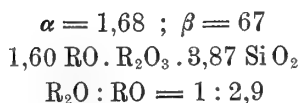
Espongo i risultati dell'analisi chimica:

| | |
|---|--------|
| SiO ₂ | 51,61 |
| Al ₂ O ₃ | 22,87 |
| Fe ₂ O ₃ | 4,14 |
| FeO | 1,17 |
| MnO | 0,80 |
| TiO ₂ | 0,64 |
| P ₂ O ₅ | 0,92 |
| CaO | 7,98 |
| MgO | 3,02 |
| K ₂ O | 2,74 |
| Na ₂ O | 3,79 |
| H ₂ O a 110° | 0,12 |
| H ₂ O al calor rosso | 0,29 |
| | <hr/> |
| | 100,09 |

Da quest'analisi si deduce:

| | I | II |
|--|----------|--------|
| SiO ₂ | 52,09 | 52,83 |
| Al ₂ O ₃ | 22,87 | 23,20 |
| Fe ₂ O ₃ | 4,14 | 4,20 |
| FeO | 1,17 | 1,19 |
| MnO | 0,80 | 0,81 |
| CaO | 7,98 | 8,09 |
| MgO | 3,02 | 3,06 |
| K ₂ O | 2,74 | 2,78 |
| Na ₂ O | 3,79 | 3,84 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 98,60 | 100,00 |
| | | |
| | III | IV |
| SiO ₂ | 88,05 | 59,82 |
| Al ₂ O ₃ | 22,75 | 15,45 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,62 | — |
| FeO | 1,65 | 2,72 |
| MnO | 1,14 | 0,77 |
| CaO | 14,45 | 9,82 |
| MgO | 7,65 | 5,20 |
| K ₂ O | 2,96 | 2,01 |
| Na ₂ O | 6,19 | 4,21 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | Z. = 147 | 100,00 |

| | V | VI |
|--------------|--------------|--------|
| Si | 88,05 | 44,38 |
| Al | 45,50 | 25,00 |
| Fe | 6,89 | 3,79 |
| Mn | 1,14 | 0,63 |
| Ca | 14,45 | 7,94 |
| Mg | 7,65 | 4,21 |
| K | 5,92 | 3,25 |
| Na | 12,38 | 6,80 |
| | M.A.Z. = 182 | 100,00 |
| | A.Z. = 466 | |



$s_{59,8}$ $a_{5,0}$ $c_{7,5}$ $f_{7,5}$ $n_{6,8}$.

Monte Cuccuruddu — È, come riconobbe anche il La Marmora, (1) il più interessante cono di questa zona. Ha l'altezza di 676 m.; la base ne è assai estesa. Riposa sul calcare miocenico e su una piattaforma basaltica. L'apertura del cratere è volta verso est, precisamente dalla parte donde avvenne l'emissione del torrente di lava che caratterizzò la colata che si estende nella stessa direzione per oltre 4 km. Questa ha gli stessi caratteri mineralogici delle scorie. Differenza notevole invece si ha con la roccia sulla quale il monte venne a giorno; si è per tale ragione che di questa formerò particolare argomento di studio.

Le scorie sono di colore bruno assai oscuro, facilmente sfaldabili.

Al microscopio si scopre una pasta fondamentale ipocristallina, formata in grande prevalenza da cristalli listiformi di *plagioclasio*, che nella zona perpendicolare a (010) si estinguono a 26°: sono quindi da ritenersi come appartenenti ad un termine acido ($\text{Ab}_1 \text{An}_1$) della *labradorite*.

Raramente notansi grandi cristalli appartenenti ad un termine basico ($\text{Ab}_3 \text{An}_4$) e che presentano un'estinzione massima verso i 38°. Della massa fondamentale fanno parte numerosi e piccoli granelli di *magnetite*, spesso trasformati in limonite bruno-nerastra. Si notano cristalli porfirici di *olivina* e di *augite*. Questa è relativamente poca ed in cristalli piuttosto piccoli idiomorfi, più spesso in granuli allotriomorfi facente ufficio da minerale rincalzante, rendendo quindi evidente una struttura *intersertale*. L'*olivina* è più ab-

(1) *Voyage en Sardaigne*: Description géologique. Turin, 1857, vol. I, p. 677.

bondante, e costituisce a prima vista il solo elemento di prima formazione; riscontrasi talora alterata in una sostanza verdastra serpentinosa. Accessoriamente si hanno microliti di *apatite* e di *ilmenite*.

Riporto i risultati dell'analisi chimica :

| | |
|--|-------|
| SiO ₂ | 50,07 |
| Al ₂ O ₃ | 23,98 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,18 |
| FeO | 5,27 |
| MnO | 0,74 |
| TiO ₂ | 0,71 |
| P ₂ O ₅ | 0,90 |
| CaO | 6,70 |
| MgO | 2,70 |
| K ₂ O | 1,86 |
| Na ₂ O | 4,81 |
| H ₂ O a 100° | 0,13 |
| H ₂ O perd. per arrovv. | 0,27 |

100,32

da cui si ottiene :

| | I | II |
|--|-------|--------|
| SiO ₂ | 50,60 | 51,19 |
| Al ₂ O ₃ | 23,78 | 24,26 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,18 | 2,21 |
| FeO | 5,27 | 5,33 |
| MnO | 0,74 | 0,75 |
| CaO | 6,70 | 6,68 |
| MgO | 2,70 | 2,73 |
| K ₂ O | 1,86 | 1,88 |
| Na ₂ O | 4,81 | 4,87 |
| | 98,84 | 100,00 |

| | III | IV |
|--|-------|-------|
| SiO ₂ | 85,32 | 57,81 |
| Al ₂ O ₃ | 23,78 | 16,11 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,38 | — |
| FeO | 7,40 | 5,85 |
| MnO | 1,06 | 0,72 |
| CaO | 12,11 | 8,21 |
| MgO | 6,82 | 4,62 |
| K ₂ O | 2,00 | 1,36 |
| Na ₂ O | 7,85 | 5,32 |

Z. = 148

100,00

| | V | VI |
|--------------|-------|-------|
| Si | 85,32 | 46,69 |
| Al | 47,56 | 26,03 |
| Fe | 10,16 | 5,56 |
| Mn | 1,06 | 0,58 |
| Ca | 12,11 | 6,63 |
| Mg | 6,82 | 3,73 |
| K | 4,00 | 2,19 |
| Na | 15,70 | 8,59 |

M.A.Z. = 183 100,00

A.Z. = 466

$\alpha = 1,55 ; \beta = 73$
 1,61 RO. R₂O₃. 3,58 SiO₂
 R₂O : RO = 1 : 2,9

*s*_{57,8} *a*_{5,0} *c*_{7,5} *f*_{7,5} *n*_{7,9}.

Risulta evidente la grande analogia delle scorie dei monti Pubulema e Cuccuruddu con quelle dei monti Massa e S. Matteo, come dimostrano i seguenti dati ottenuti:

| | Formola magmatica | α | β | R ₂ O : RO |
|----------------------|---|----------|---------|-----------------------|
| Massa | 2,18 RO. R ₂ O ₃ . 4,27 Si O ₂ | 1,59 | 75 | 1 : 3,6 |
| S. Matteo | 2,03 RO. R ₂ O ₃ . 4,66 Si O ₂ | 1,79 | 65 | 1 : 5,8 |
| Pubulema | 1,60 RO. R ₂ O ₃ . 3,87 Si O ₂ | 1,68 | 67 | 1 : 2,9 |
| Cuccuruddu | 1,61 RO. R ₂ O ₃ . 3,58 Si O ₂ | 1,55 | 73 | 1 : 2,9 |

| | <i>s</i> | <i>a</i> | <i>c</i> | <i>f</i> | <i>n</i> |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Massa | 57,3 | 4,4 | 4,8 | 10,8 | 7,8 |
| S. Matteo | 60,9 | 2,9 | 6,9 | 10,2 | 6,4 |
| Pubulema | 59,8 | 5,0 | 7,5 | 7,5 | 6,8 |
| Cuccuruddu | 57,8 | 5,0 | 7,5 | 7,5 | 7,9 |

Le differenze che si notano devono attribuirsi alle diverse funzioni dei fenomeni che caratterizzarono la loro venuta a giorno. Riguardo al riferimento cronologico, sono da ritenersi *postelveziane* ed appartenenti allo stesso pe-

riodo eruttivo. Rimane quindi accertata la loro grande rassomiglianza di forma, di costituzione, di genesi.

III.

Piattaforma di Keremule.

Al disotto del villaggio di Keremule si rinviene una piattaforma stretta ed allungata, nella cui parte orientale ergesi il monte Cuccuruddu.

È costituito da una roccia quasi nera, alquanto bollosa, composta come segue :

Labradorite, in due segregazioni: una in interclusi abbastanza grandi, l'altra in piccole liste che, disposte a mo' di feltro, prevalentemente costituiscono la massa fondamentale. La prima presenta l'estinzione simmetrica massima intorno a 36°; la seconda, invece, un massimo d'estinzione verso i 28°. Deve quindi riferirsi l'una ad un termine basico ($Ab_3 An_4$), l'altra ad un termine acido ($Ab_1 An_1$).

Iperstene, in piccole colonnette con distinto pleocroismo.

Augite, per lo più in microliti, rara in cristalli molto grandi.

Magnetite, in forme quadratiche, spesso disseminate in vario modo nella massa.

Espongo i risultati dell'analisi chimica :

| | |
|---|-------|
| Si O ₂ | 51,80 |
| Al ₂ O ₃ | 20,09 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,83 |
| FeO | 3,42 |
| MnO | 0,52 |
| Ti O ₂ | 0,61 |
| P ₂ O ₅ | 0,92 |
| CaO | 8,32 |
| MgO | 3,31 |
| Na ₂ O | 4,24 |
| K ₂ O | 2,15 |
| H ₂ O a 110° | 0,71 |
| H ₂ O perd. per arrov. | 1,83 |

99,75

da cui si ricava :

| | I | II |
|--|-------|--------|
| Si O ₂ | 52,26 | 54,36 |
| Al ₂ O ₃ | 20,09 | 20,89 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,83 | 1,90 |
| FeO | 3,42 | 3,56 |
| MnO | 0,52 | 0,54 |
| CaO | 8,32 | 8,66 |
| MgO | 3,31 | 3,44 |
| K ₂ O | 2,15 | 2,24 |
| Na ₂ O | 4,21 | 4,41 |
| | 96,14 | 100,00 |

| | III | IV |
|--|-------|-------|
| SiO ₂ | 90,60 | 59,84 |
| Al ₂ O ₃ | 20,48 | 13,53 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,19 | — |
| FeO | 4,94 | 3,97 |
| MnO | 0,76 | 0,50 |
| CaO | 15,46 | 10,21 |
| MgO | 8,60 | 5,68 |
| K ₂ O | 2,38 | 1,57 |
| Na ₂ O | 7,11 | 4,70 |

Z. = 152 100,00

| | V | VI |
|--------------|-------|-------|
| Si | 90,60 | 49,60 |
| Al | 40,96 | 22,42 |
| Fe | 7,32 | 4,01 |
| Mn | 0,76 | 0,42 |
| Ca | 15,46 | 8,46 |
| Mg | 8,60 | 4,71 |
| K | 4,76 | 2,60 |
| Na | 14,22 | 7,78 |

M.A.Z. = 183 100,00

A.Z. = 468

$\alpha = 1,78 ; \beta = 56$
 $1,9 \text{ RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 4,42 \text{ SiO}_2$
 $\text{R}_2\text{O} : \text{RO} = 1 : 3,2$

$s_{59,8} \quad a_{4,7} \quad c_{5,5} \quad f_{9,8} \quad n_{7,5}$

Rimarchevole è la rassomiglianza di questa roccia con la manifestazione di Ferru Ezzu, non solo per i caratteri mineralogici, ma anche per quelli chimici, come ben si rileva dai seguenti specchietti che dimostrano una certa uniformità di composizione:

| | Formola magmatica | α | β | R ₂ O : RO |
|----------------------|--|----------|---------|-----------------------|
| Keremule | 1,9 RO · R ₂ O ₃ · 4,42 SiO ₂ | 1,78 | 56 | 1 : 3,2 |
| Ferru Ezzu | 1,8 RO · R ₂ O ₃ · 4,27 SiO ₂ | 1,93 | 59 | 1 : 2,3 |

| | <i>s</i> | <i>a</i> | <i>c</i> | <i>f</i> | <i>n</i> |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Keremule | 59,8 | 4,7 | 5,5 | 9,8 | 7,5 |
| Ferru Ezzu | 63,0 | 6,2 | 4,9 | 8,9 | 7,8 |

È necessario notare che il giacimento di Ferru Ezzu, riguardo all'età, è piuttosto enigmatico.

Come già accennai, notevoli sono le differenze fra la roccia della piattaforma e quella del Cuccuruddu di Keremule: non si ha un graduale passaggio negli elementi costitutivi, ma un salto quasi netto e distinto, reso evidente dalla proporzione degli interclusi porfirici di *feldspato*, per i quali si può dire che veri e propri interclusi nella seconda manchino, esistendo bensì cristalli molto più grandi di quelli che prevalentemente costituiscono la massa fondamentale; dalla struttura dovuta alla costituzione della pasta, *pilotassitica* nell'una, *interstatale* nell'altra; dalla mancanza assoluta, nella roccia costituente le scorie, dell'*iperstene*.

Le differenze di composizione chimica si rendono abbastanza evidenti dal semplice raffronto dei risultati dell'analisi, che riporto :

| | Formola magmatica | α | β | $R_2O : RO$ |
|----------------------|----------------------------------|----------|---------|-------------|
| Keremule | 1,9 RO . R_2O_3 . 4,42 SiO_2 | 1,78 | 56 | 1 : 3,2 |
| Cuccuruddu | 1,6 RO . R_2O_3 . 3,58 SiO_2 | 1,55 | 73 | 1 : 2,9 |

| | s | a | c | f | n |
|----------------------|------|-----|-----|-----|-----|
| Keremule | 59,8 | 4,7 | 5,5 | 9,8 | 7,5 |
| Cuccuruddu | 57,8 | 5,0 | 7,5 | 7,5 | 7,9 |

Si può quindi concludere, che sicuramente vi è differenza essenziale litologico-chimica, come del resto genetica, fra i conì S. Matteo, Pubulema, ecc. ed i basalti di piattaforma. Su questi mi propongo di continuare lo studio, poichè al presente è lecito d'intravedere il risultato, ma non di confermarlo con molti dati di fatto.

Gli studi da me sinora compiuti porterebbero all'esistenza di tre tipi di rocce basiche, diverse per costituzione, giacitura, età:

Il 1° di Contrada Fenosu e d'Adde de s'Ulmu, di età preelveziana.

Il 2° di basalto piattaforma di Keremule, forse Ferru Ezzu.

Il 3° di manifestazioni dei conì recenti Massa, San Matteo, Pubulema, ecc.

L'argomento delle manifestazioni basiche della Sardegna settentrionale è ancora ben lungi dall'essere risoluto, e solo si può dire appena sfiorato. Recentemente il Déprat (1) le classificò in tre gruppi. A mio giudizio, nello stato attuale delle nostre cognizioni, tenuto conto di quelle nuove fornite

(1) Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, anno 1907.

dall'autore, mancano i necessari elementi per una tale sintesi e qualunque tentativo lo credo per il momento arduo. Trattandosi d'indagini serie, del più alto interesse è necessario allearsi al più severo esame petrografico per arrivare a conclusioni di genesi e di cronologia che non sieno fantasticamente ipotetiche. Una classificazione completa sarà solo possibile dopo averne esaminato in tutti i particolari le numerose formazioni: tanto più dettagliato e preciso ne sarà lo studio, tanto più sicure saranno le deduzioni che su questo importante argomento potranno trarre i geologi.

Fisiologia. — *Sulle alterazioni del miocardio in seguito alla vagotomia. Osservazioni di « segmentatio cordis » sperimentale* ⁽¹⁾.
Nota del dott. MARIO CAMIS, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Lo studio delle conseguenze, che la sezione dei vaghi ha sulla struttura del cuore, non è recente, poichè rimonta fino al 1878, quando l'Eichorst ⁽²⁾ pubblicò le sue esperienze sui piccioni, attribuendo la degenerazione grassa, ch'egli aveva osservata nel cuore di piccioni vagotomizzati, all'azione trofica esercitata sul miocardio dal nervo vago. Dopo d'allora le osservazioni sopra questo argomento furono abbastanza numerose, senza però che si raggiungesse l'accordo intorno ai risultati ed alla relativa interpretazione.

La divergenza più essenziale era quella intorno alle cause delle alterazioni riscontrate nel miocardio, che alcuni facevano consistere nei disturbi generali conseguenti alla vagotomia, ed altri alla mancata azione trofica del pneumogastrico.

Era i più recenti contributi alla soluzione di questo problema, stavano, quando io eseguii le esperienze di cui faccio ora parola, quello di Fantino ⁽³⁾ (1888) e quello di Hofmann ⁽⁴⁾ (1897). Il primo esaminò il miocardio di conigli ai quali aveva resecato uno dei nervi vaghi, accertandovi fatti degenerativi di varia specie, e cioè:

- 1) Rigonfiamento torbido; alterazione della striatura.
- 2) Infiltrazione parvicellulare, a cellule rotonde, estendentesi in numerosi focolai dagli spazi interfascicolari agli spazi interfibrillari.
- 3) Atrofia; scomparsa della striatura.
- 4) Degenerazione vitrea di Zenker, che attacca la sostanza contrattile.

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

⁽²⁾ Eichorst, *Die trophischen Beziehungen der Nervi Vagi zum Herzmuskel*. Berlin, Hirschwald, 1879.

⁽³⁾ Fantino, *Sur les altérations du myocarde après la section des nerfs extracardiacques* (Arch. Ital. de Biol., 1888).

⁽⁴⁾ Hofmann, *Ueber den Zusammenhang der Durchschneidung der Nervus Vagus mit Degenerationen und entzündlichen Veränderungen am Herzmuskel* (Virchow's Arch., 1897).

Limitandosi alla vagotomia unilaterale, il Fantino non solo tendeva a conservare in vita per qualche tempo i conigli, che muoiono in seguito alla recisione bilaterale, ma portava una prova che le alterazioni riscontrate nel cuore dipendono da disturbi nel trofismo cardiaco, e non da disordini generali dell'organismo. Tali disordini infatti non hanno luogo in seguito alla recisione di un solo vago.

Le conclusioni del Fantino però furono infirmate dall'Hofmann, il quale, mentre accertò metamorfosi grassa del miocardio e miocardite interstiziale nei conigli ai quali aveva praticata la recisione bilaterale dei vaghi, affermò che la sezione di un solo lato non porta conseguenze apprezzabili.

Le mie osservazioni furono eseguite nel 1902, nell'Istituto di Fisiologia di Roma. Varie circostanze mi hanno impedito fin qui di renderle note, e nel frattempo vide la luce una Nota del Soprana (¹), che esaminò il cuore di rane alle quali aveva praticato la vagotomia doppia, tenendole poi in ambiente a temperatura inferiore ai 12°. In queste condizioni, probabilmente per il ritardato metabolismo, le rane non presentano quei disturbi generali gravi, che seguono alla sezione dei vaghi se l'animale è tenuto a temperature superiori, e possono sopravvivere a lungo. Le alterazioni del miocardio — degenerazione grassa — osservate in questo caso, sono dunque attribuibili soltanto alla mancanza dell'azione specifica (trofica) esercitata dal vago sulla fibra cardiaca.

Le osservazioni, che io riferisco, furono eseguite invece sopra animali omeotermi — conigli e cani — ai quali avevo praticato sia la sezione di un solo vago sia quella d'ambidue i nervi; in quest'ultimo caso avevo sempre lasciato trascorrere un lasso di 45 giorni almeno tra i due atti operativi.

L'esame del cuore fu praticato con diversi metodi di colorazione, ma prevalentemente con ematossilina ed eosina; o con acido osmico per la ricerca del grasso. Dividendo le mie esperienze in due categorie, quelle in cui fu eseguita la resezione di un solo vago e quelle in cui fu praticata la vagotomia doppia, ne riferisco brevemente i risultati.

A) *Cane C.* — Grosso cane bianco e nero, del peso di Kg. 12.800. Il 26 dicembre l'animale è cloroformizzato, ed io pratico la resezione di un tratto del vago sinistro della lunghezza di sei centimetri sotto il laringeo superiore. L'operazione è sopportata benissimo, e l'animale si mantiene in buone condizioni, aumentando anche di peso fino a Kg. 13.500. Il 5 marzo viene sacrificato. All'esame istologico, il cuore presenta edema interstiziale non molto rilevante. Conservata la striatura delle fibrocellule; qua e là aree di rigonfiamento torbido.

(¹) F. Soprana, *Degenerazione grassa del cuore delle rane in seguito al taglio di ambo i vaghi*, in Rendic. della R. Accad. dei Lincei, Classe di Scienze fisiche etc. 1904, XIII, 584-589.

Cane E. — Cane barbone giovanissimo, del peso di Kg. 9.500. Il 3 marzo reseco un tratto del pneumogastrico sinistro della lunghezza di 5 centimetri. L'animale sopporta benissimo l'operazione, e si mantiene in buone condizioni fino al giorno 26 marzo, nel qual giorno muore improvvisamente, per cause estranee all'atto operativo. All'esame istologico, il cuore presenta i medesimi fatti rilevati nel caso precedente.

Cane G. — Cane adulto, del peso di Kg. 8.700. Operato di vagotomia a destra il giorno 21 marzo, muore l'8 aprile. La muscolatura degli atri presenta edema interstiziale ed aree di rigonfiamento torbido; la striatura è conservata. Il ventricolo sinistro presenta, nelle parti superficiali, focolai di necrosi del miocardio e degenerazione grassa. Si nota anche un aumento del connettivo interstiziale.

B) *Cane B.* — Lupetto adulto, del peso di Kg. 8.700. Il 14 dicembre pratico la vagotomia sinistra, asportando un tratto di 4,5 centimetri; il 31 gennaio reseco un tratto di 5 cm. dal vago destro. L'animale sopravvive 17 giorni, venendo a morire il 17 febbraio. All'esame istologico degli atri si nota: rigonfiamento torbido, e, in alcuni punti, necrosi delle fibrocellule sottoepicardiche. Il ventricolo sinistro presenta edema della muscolatura; in alcuni punti, rigonfiamento torbido con scomparsa del nucleo: in altri, zone di segmentazione della fibrocellula.

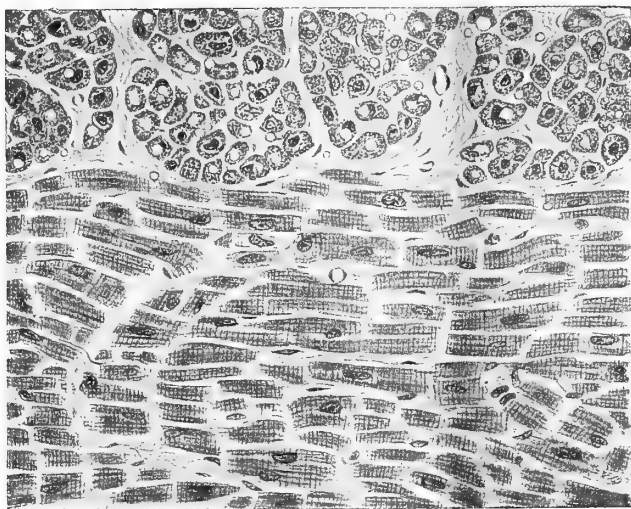
Cane D. — Del peso di Kg. 12.700, adulto. Il giorno 25 febbraio subisce la resezione del vago-simpatico a destra; il giorno 28 aprile quella del vago-simpatico sinistro. Sopravvive a questa seconda operazione 28 giorni. Il cuore, all'esame istologico, presenta: rigonfiamento torbido sia negli atri che nei ventricoli, e zone di segmentazione nel ventricolo sinistro; degenerazione grassa.

Cane F. — Subisce il 12 marzo la resezione a sinistra di un tratto di vago-simpatico della lunghezza di 4 centimetri; il 15 maggio reseco il nervo a destra. L'animale viene a morte il giorno seguente. All'esame istologico si nota: negli atri, edema interstiziale e qualche zona necrotica; nel ventricolo sinistro (il destro non fu esaminato) notevole dissociazione delle fibrocellule, degenerazione vacuolare, in qualche punto diminuzione della striatura, e qua e là focolai di *segmentatio cordis* (vedi figura), con qualche punto anche di frammentazione.

Questi reperti confermano la presenza di lesioni miocardiche in seguito alla sezione di un solo vago anche nel cane, e mettono in evidenza la maggiore gravità delle alterazioni quando sono tagliati tutti e due i nervi, fatto che si concilia bene con l'opinione che al X paio spetti una funzione trofica sul cuore. Ma ciò che costituisce a parer mio il particolare più interessante, è l'aver riscontrato, nei cani bivagotomizzati, zone di *segmentatio cordis* ⁽¹⁾,

(1) Per ciò che riguarda l'istologia di questa lesione cardiaca, la distinzione fra *segmentazione* e *frammentazione* del cuore, e via dicendo, cfr. J. Renant et J. Mollard,

non solo perchè non si era riusciti — per quanto io so — a riprodurre sperimentalmente questa lesione, ma perchè essa è in accordo con l'interpretazione già accennata. Secondo il Kaufmann ⁽¹⁾ infatti, la segmentazione della fibra cardiaca può dipendere da disturbi di nutrizione di varia natura, che



La parte superiore della figura mostra fibre in sezione trasversale, che presentano numerosi vacuoli e degenerazione vacuolare.

La parte inferiore mostra le fibre in sezione longitudinale spezzettate, per lo più in corrispondenza dei tratti intercalari (*segmentatio*), ma talvolta non in corrispondenza dei tratti stessi (*fragmentatio*).

provochino nel muscolo una minorata solidità, così che possa prodursi la frammentazione per le ultime più o meno spasmodiche contrazioni. *Fra le determinanti di tali disturbi di nutrizione il Kaufmann pone la sclerosi delle coronarie, e noi metteremo — nel campo sperimentale — la recisione dei vaghi.*

Le Myocarde (Revue générale d'histologie, 1905, t. I., pagg. 143-415) [Capitolo II § 3].
A. Stamer, *Untersuchungen über die Fragmentation und Segmentation des Herzmuskels.*
(Ziegler's Beitr. z. pathol. Anat. u. s. w. 1907 XLII, pagg. 310-353).

⁽¹⁾ E. Kaufmann, *Trattato di anatomia patologica speciale*; trad. italiana sulla 2^a ed. tedesca, vol. I, pag. 38.

Fisiologia. — *Sulla sopravvivenza alla doppia vagotomia, e sulla rigenerazione del N. Vago* ⁽¹⁾. Nota del dott. MARIO CAMIS, presentata dal Socio L. LUCIANI.

Le ricerche delle quali ora faccio parola, vennero compiute fin dal 1902 nell'Istituto di Fisiologia di Roma, e non furono mai pubblicate. Lo faccio ora perchè, da qualche lavoro comparso anche recentemente, mi sembra che le questioni alle quali avevo cercato di portare il mio contributo non siano ancora risolte.

Che un animale possa sopravvivere alla recisione bilaterale dei vaghi nel collo era stato generalmente negato da tutti gli osservatori, e solo c'era divergenza sulle cause, che in seguito a quest'atto operativo determinano la morte. La opinione più diffusa è quella che alla sezione del X pajo seguano fatti polmonari, i quali sono stati anche integrati in una unità nosologica, la *vaguspneumonie*. Questi fatti furono spiegati in modo diverso, o per paralisi glottidea (Mendelsohn) o per entrata nelle vie aeree di corpi estranei (sostanze alimentari), facendo dipendere questa polmonite *ab ingestis* sia dalla paralisi della glottide (Traube) sia da quella dell'esofago e da costrizione del cardias (Schiff, Herzen).

Pochi accennano all'importanza che nella morte da vagotomia può avere il turbamento portato da quest'operazione sulla funzione cardiaca. Il Boddaert ⁽²⁾ non vi accenna che di sfuggita, ed il Vanlair ⁽³⁾ considera come un fatto accessorio le lesioni del cuore. Eppure non solo sono notissime le alterazioni funzionali, nella pressione sanguigna e nel ritmo cardiaco, provocate dalla sezione anche di un solo vago, ma anche istologicamente furono da molti osservate lesioni del miocardio dipendenti dalla resezione di questo nervo. Ma alcuni che, come il Knoll ⁽⁴⁾, avevano trovato in seguito alla vagotomia alterazioni del miocardio, si erano piuttosto accostati alla dottrina di Einbrodt ⁽⁵⁾ considerando queste alterazioni cardiache dipendenti

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

⁽²⁾ Boddaert, *Recherches expérimentales sur les lésions pulmonaires consécutives à la section des nerfs pneumogastriques*. Journ. de Physiol. de Brown-Séguard, 1862.

⁽³⁾ Vanlair, *Survie après la division successive des deux vagues*. Bullet. de l'Acad. Royale de Belgique, 1893. 3^e série, XXV, pag. 240.

⁽⁴⁾ Ph. Knoll, *Ueber Myocarditis und die übrigen Folgen der Vagussection bei Tauben*. Prager Vierteljahresschrift für praktische Heilkunde, 1880. Bd. 1. S. 255-312).

⁽⁵⁾ Einbrodt, *Ueber den Einfluss der N. Vagi auf die Herzbewegung bei Vögeln*. Müller's Arch. f. Physiologie, 1859. S. 439-459).

dall' inanizione, provocata da paralisi esofagea (1), cfr. anche Zander. Solamente l'Elias (2), che sotto la direzione del Winkler operò sopra piccioni, conigli, gatti e cani, si mostra propenso a credere che la causa della morte degli animali vagotomizzati sia da cercare nelle alterazioni del cuore. Altri osservatori hanno dato invece una particolare importanza alle conseguenze che la vagotomia esercita sopra l'apparato digerente. Questa opinione, che si collega in certo modo alla dottrina dell'Einbrodt, è accettata con qualche variante dal Krehl (3) e sostenuta più recentemente dal Pawlow (4) e dal Katschkowski (5), ai quali pare si associ anche il Friedenthal (6). Il Katschkowski, anzi, nel suo lavoro sulla sopravvivenza alla vagotomia contemporanea, dice che le esperienze del Pawlow dimostrano che il vago non ha alcuna azione trofica sul miocardio.

Nel 1900 il Nicolaidès (7) comunicò di aver tenuto in vita per un lasso di 92 e 22 giorni rispettivamente, due cani ai quali aveva resecato i due vaghi lasciando trascorrere 45 giorni fra l'una e l'altra operazione. Il Nicolaidès non dà una precisa interpretazione di questo fatto, se non ammettendo che l'intervallo trascorso abbia permesso lo stabilirsi di qualche meccanismo di compenso e di adattamento.

Le esperienze, che io feci, avevano lo scopo di conoscere un po' più da vicino la natura di questi compensi e di questo adattamento, nonchè le cause della morte in seguito alla sezione del X pajo.

Le mie osservazioni sul coniglio mi portarono senz'altro ad escludere questo animale, giacchè tutti i conigli operati, nonostante che io mi attenessi alle indicazioni del Nicolaidès, lasciando passare 45-50 giorni fra la prima e la seconda vagotomia, morirono nelle 24 ore successive all'ultimo atto operativo.

I cani mostrarono una resistenza alquanto maggiore, ma non posso cer-

(1) R. Zander, *Folgen der Vagusdurchschneidung bei Vögeln*. Pfüger's Arch. 1879, XIX, pp. 263-334.

(2) I. Ph. Elias, *Hartziekten afhankelyk van aandoeningen der Nervi vagi*. Academisch proefschrift. Utrecht 1894.

(3) L. Krehl, *Ueber die Folgen der Vagusdurchschneidung*. Du Bois Reymond's Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1892. Suppl. Bd. S. 278-290.

(4) J. P. Pawlow, *Ueber das Ueberleben der Hunde nach der Durchschneidung der Vagi*. Citato da Katschkowski.

(5) P. Katschkowski, *Das Ueberleben der Hunde nach einer gleichzeitigen doppelten Vagotomie am Halse*. Pfüger's Arch., 1901, LXXXIV, pp. 6-56.

(6) H. Friedenthal, *Entfernung extracardialer Herznerven*. Engelmann's Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1902. S. 135-145.

(7) R. Nicolaidès, *Ueber den Erfolg der ungleichzeitigen Durchschneidung der Vagi bei Hunden*. Centralbl. f. Physiol., 1900, XIV, pp. 197-201. Due cani così operati furono dal Nicolaidès portati al Congresso Internazionale di Fisiologia di Torino (1901): essi sopravvivevano da 10 e 19 mesi rispettivamente.

tamente chiamare sopravvivenza il massimo di 17 e 28 giorni rispettivamente durante i quali potei tenere in vita due cani — nei casi più fortunati — nonostante le cure igieniche e dietetiche di cui li avevo circondati.

L'esame necroscopico degli animali venuti a morte, ha particolarmente richiamata la mia attenzione, ed ora farò rapido cenno di qualche caso.

Cane B. — Cane adulto: peso Kg. 8,700. Resezione del tronco vago-simpatico sinistro il 31 gennaio; dopo 47 giorni resezione del vago-simpatico destro. Il tratto resecato fu ogni volta di 5 centimetri. L'animale muore in condizioni di denutrizione grave, 17 giorni dopo il secondo atto operativo. All'autopsia i polmoni si mostrano normali; si retraggono all'apertura della cassa toracica, sono di colorito roseo chiaro, aereati equabilmente in tutta la loro massa. Crepitano alla pressione, galleggiano sull'acqua e non contengono nel lume dei bronchi sostanze eterogenee. L'esofago è disteso, ma di calibro uniforme, lo stomaco disteso e pieno. Il cuore presenta dilatazione del ventricolo sinistro.

Cane C. — Cane adulto: peso Kg. 12,800. Il 26 dicembre reseco un tratto di 5 cm. del vago-simpatico sinistro. L'animale si mantiene in ottime condizioni per 70 giorni. La frequenza del polso è però sempre elevata; in media 128 pulsazioni e 15 respirazioni al minuto. Il 5 marzo sacrifico l'animale per un'altra esperienza. All'autopsia i polmoni si dimostrano normali come nel caso precedente.

Cane D. — Cane adulto: peso Kg. 12,700. Il vago-simpatico destro è resecato il 25 febbraio. Dopo 62 giorni durante i quali l'animale è stato in buone condizioni, ed è cresciuto di peso (Kg. 15,700), avendo in media 100 pulsazioni e 18 respirazioni al minuto, asporto un tratto del pneumogastro del lato. Dopo 28 giorni l'animale muore, in istato di denutrizione avanzata. All'autopsia i polmoni si retraggono normalmente all'apertura del torace; il sinistro è roseo, ben aereato, crepita alla pressione, galleggia sull'acqua; il destro è normale fuorchè nella parte superiore del lobo medio, e nell'inferiore del lobo superiore, che presentano qualche zona iperemica. Esofago ampio, pieno di sostanze alimentari liquide o poltacee; il cardias non è contratto; lo stomaco d'apparenza normale ha uno scarso contenuto simile a quello esofageo. Il cuore è flaccido, dilatato in tutte le sue cavità, particolarmente nel ventricolo sinistro.

Cane F. — Cane adulto: peso Kg. 10,500. Il 12 marzo asportazione di un tratto di 4 cm. del vago-simpatico sinistro. Dopo oltre 60 giorni recisione dell'omologo di destra. Il giorno seguente l'animale muore. All'autopsia i polmoni non presentano che un lieve edema circoscritto alla parte centrale di qualche lobo; nel resto sono normali. Apparato digerente normale. Ventricolo sinistro del cuore notevolmente dilatato.

Queste osservazioni ed altre analoghe, che per brevità non riferisco, mi

avevano convinto: 1) che la causa della morte da vagotomia non va ricercata in fatti polmonari come ritenevano molti autori precedenti e, fra i più recenti, Herzen ⁽¹⁾ e Nicolaidès, e neanche in disturbi dell'apparato digerente come ritengono Pawlow e Katschkowski; 2) che la causa vera della morte è da cercarsi nelle gravi e costanti lesioni cardiache ⁽²⁾ determinate probabilmente per due ragioni dalla vagotomia: e cioè per la mancanza dell'azione trofica del vago, e per l'eccesso di lavoro cui è sottoposto l'organo; 3) che un intervallo di 45-60 giorni fra le due vagotomie non basta a salvare gli animali dalla morte.

Io non avrei probabilmente pubblicati i risultati di queste osservazioni, sulle quali è ormai trascorso qualche anno, se non credessi di poter dare un contributo a questioni che furono ancora trattate in tempi assai recenti.

Nel 1907 il Nicolaidès pubblicò una Nota ⁽³⁾, nella quale riferisce di aver ottenuto la sopravvivenza di conigli, ai quali aveva estirpato in primo tempo il polmone destro, e resecato in secondo tempo il vago sinistro al collo. Dall'esposizione di questo fatto, potrebbe sembrare che la questione più generale della sopravvivenza alla doppia vagotomia, dovesse ritenersi risolta. Credo dunque di dover insistere sul fatto che la sopravvivenza degli animali in queste condizioni non è dimostrata, e che le prime osservazioni isolate del Nicolaidès aspettano ancora una spiegazione e una conferma. Viceversa, che la recisione dei *vaghi polmonari*, come l'ha fatta il Nicolaidès, sia compatibile con la vita è in armonia con il concetto che la causa della morte nella bivagotomia al collo risieda nelle lesioni cardiache. Infatti l'asportazione del polmone, eseguita con le dovute cautele, non distrugge i rami cardiaci del vago, e l'animale, dopo la sezione del vago all'altro lato, resta, sotto questo rapporto, nelle condizioni di un animale con un solo vago tagliato.

Venendo poi a parlare di quei meccanismi di compenso, che secondo il Nicolaidès si formerebbero durante l'intervallo fra la prima e la seconda vagotomia, ed ai quali sarebbe dovuta la sopravvivenza dell'animale, è naturale pensare prima di tutto alla rigenerazione del primo tronco nervoso resecato. Ma è superfluo notare che, se veramente avesse luogo questa reintegrazione, le condizioni essenziali del problema, e cioè la interruzione dei due vaghi, cesserebbero di esistere.

All'autopsia degli animali operati, trovai sempre che, dopo 25 giorni dalla resezione di un tronco vago-simpatico, i due monconi, pur essendo lon-

⁽¹⁾ Herzen, *Les causes de la mort après la double vagotomie*. Lausanne, 1897.

⁽²⁾ Per maggiori particolari intorno a coteste lesioni cardiache cfr. la mia Nota: *Sulle alterazioni del miocardio in seguito alla vagotomia*. Questi Rendiconti, pag. 736.

⁽³⁾ Nicolaidès R., *Das überleben von Kaninchen nach Ausschaltung beider Lungen-vagi*. Centralbl. f. Physiol., 1907, XX, pp. 766-768.

tani fra loro 4-6 cm., si erano riuniti per mezzo di un cordone biancastro, che all'aspetto esterno poteva sembrare un nervo. Questo cordone, che all'esame istologico si dimostrò *esclusivamente costituito di tessuto fibroso*, prende origine contemporaneamente dai due monconi, che presentano una forma clavata. Esaminando al microscopio la clava del moncone centrale, la troviamo costituita da un tessuto fibroso fascicolato, e frammezzo ai fasci fibrosi — specialmente a quelli centrali — si scorgono numerosi cilindrassi circondati

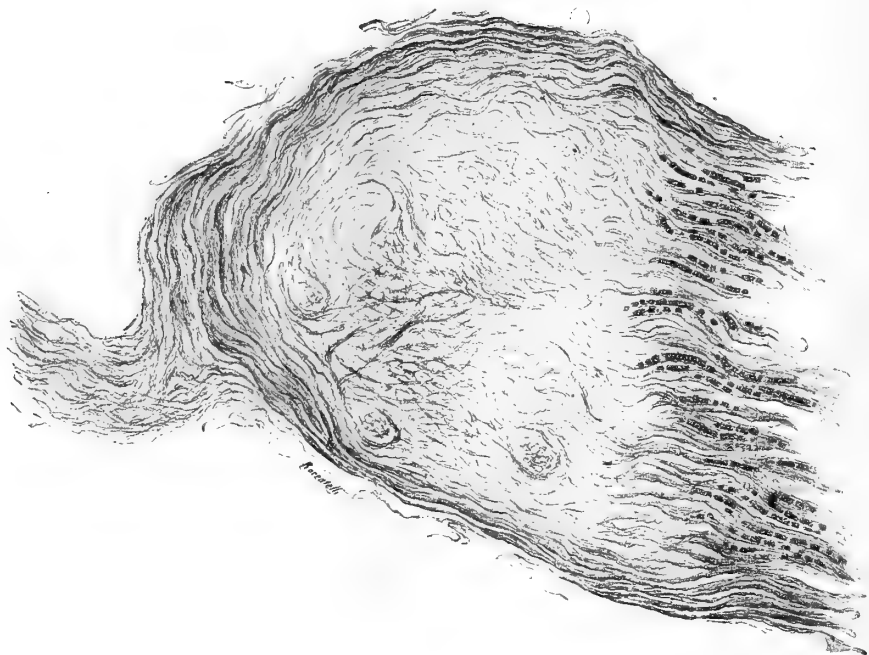


FIG. 1. — Sezione longitudinale della clava terminale del moncone centrale di vago-simpatico resecato da 64 giorni. Fissazione in Flemming, senza colorazione.

di mielina. Cotesta mielina offre l'aspetto di quella in rigenerazione (v. fig. 1). Cilindrassi e guaine mieliniche si arrestano però poco dopo il punto dove il moncone nervoso si ingrossa in forma di clava, ed il tessuto connettivo di cui questa è formata ne arresta l'accrescimento.

Appare dunque manifesto che una rigenerazione di fibre nervose dal centro verso la periferia non è avvenuta affatto. Ma non dobbiamo dimenticare che secondo la dottrina autogenista o periferista, in questi ultimi anni vivamente sostenuta specialmente dal Bethe ⁽¹⁾, è possibile la comparsa di

⁽¹⁾ A. Bethe, *Neue Versuche über die Regeneration der Nervenfasern*. Pfluger's Arch., 1907, Bd. 116, 385-478.

fibre nervose rigenerate entro il moncone periferico, prima che fra l'uno e l'altro moncone vi sia un passaggio di fibre nervose.

Se ciò fosse vero, il fatto, ora descritto, che i due monconi sono connessi da una bandelletta fibrosa, non basterebbe a risolvere il nostro quesito, giacchè il moncone periferico potrebbe, ciò nonostante, contenere fibre nervose ed essere eccitabile, pervenendogli gli stimoli dai centri per qualche via collaterale od anastomotica.

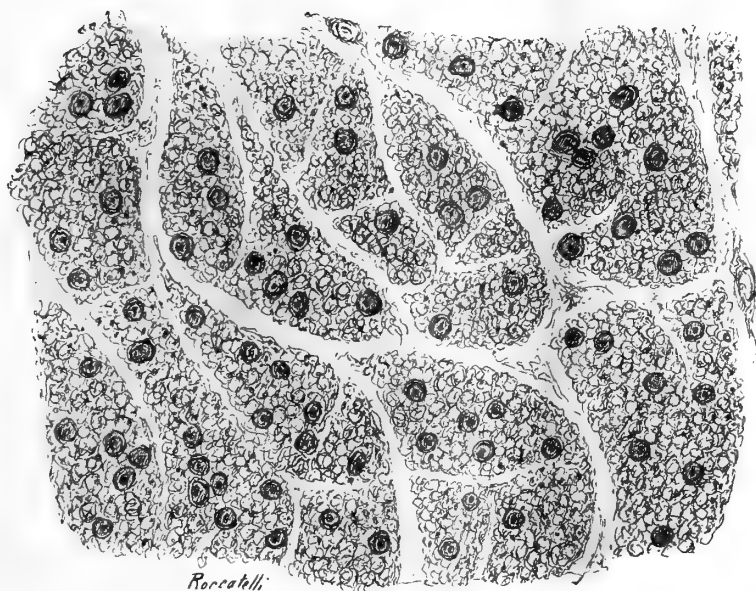


FIG. 2. — Sezione trasversale del moncone centrale dello stesso tronco vago-simpatico, un cm., sopra la clava terminale. Fissazione in liquido di Flemming senza colorazione.

L'esame istologico del moncone periferico ci dimostra però che in esso, quando l'accrescimento delle fibre nervose rigenerate si arresta al moncone centrale, e non attraversa la cicatrice, non si trovano fibre rigenerate,] chè anzi il moncone periferico è trasformato in un cordone fibroso; più che le] parole giova a questo riguardo il confronto fra la fig. 2 e la fig. 3.]
[All'esame istologico del nervo resecato, ho unito anche il suo esame funzionale, per escludere l'esistenza di fibre che reintegrassero la via nervosa artificialmente interrotta, sfuggendo all'osservazione microscopica. Sopra due cani, che avevano subito la resezione del vago-simpatico sinistro rispettivamente da 64 e 67 giorni, ho fatto la seguente esperienza: Fissato e morfinizzato l'animale, introducevo nella carotide destra una cannula congiunta

con un manometro scrivente a mercurio, prendendo il tracciato della pressione e del polso carotideo, ricercando se il vago-simpatico resecato fosse

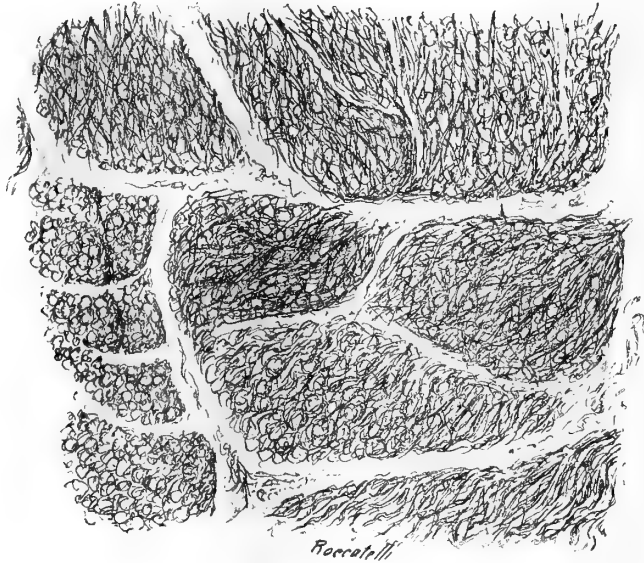


FIG. 3. — Sezione trasversale del moncone periferico, due cm., sotto la clava terminale; il resto come per la figura precedente.

pervio per eccitamenti, che si sarebbero rilevati con le note variazioni della

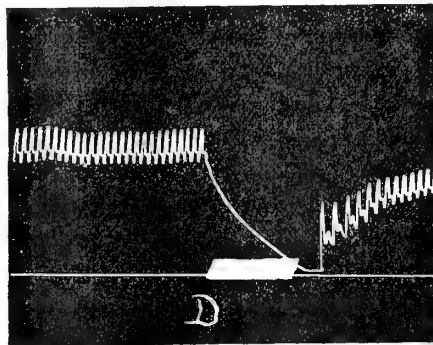


FIG. 4. — Eccitazione del moncone periferico del vago-simpatico destro. Distanza dei rocchetti 16 cm. Cane F. 15 maggio 1902.

pressione e del polso. Reciso il vago-simpatico destro ed accertato che stimoli leggeri del suo moncone periferico determinano notevole abbassamento della pressione arteriosa e pausa cardiaca (v. fig. 4), eccitavo: α il moncone

centrale del n. V. destro; *b*) il n. V. sinistro al di sopra della cicatrice; *c*) la cicatrice; *d*) il n. V. sinistro al di sotto della cicatrice. Lo stimolo era dato da una corrente indotta (slitta di Du Bois-Reymond), e la distanza fra il primario ed il secondario variava progressivamente da 21 a 4 cm. Il risultato fu sempre negativo (v. fig. 5 e 6).

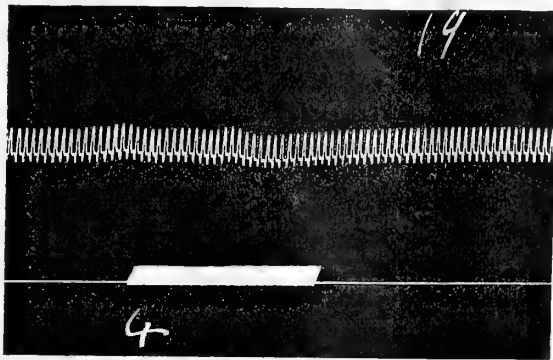


FIG. 5. — Eccitazione del moncone centrale del vago-simpatico sinistro. Distanza dei rocchetti 4 cm. Cane F. 15 maggio 1902.

Non solo dunque non c'era, dopo 64 giorni dal taglio, rigenerazione anatomica del tronco nervoso resecato, ma non si erano stabilite neanche

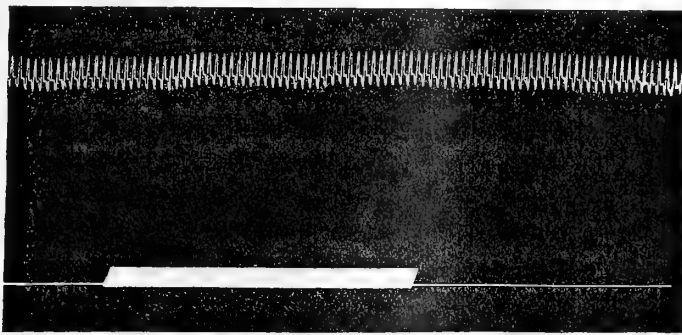


FIG. 6. — Eccitazione del moncone periferico del vago-simpatico sinistro. Distanza dei rocchetti 6 cm. Cane F. 15 maggio 1902.

altre vie, per le quali le eccitazioni del nervo dell'altro lato potessero, attraverso i centri e vie nervose del lato operato, giungere al cuore.

Queste osservazioni che debbo esporre con la massima brevità, ma che mi sembrano condotte con quelle modalità tecniche, la cui necessità fu posta in rilievo dalle più recenti discussioni sulla rigenerazione dei nervi (¹),

(¹) Per la letteratura riguardante la rigenerazione nervosa, oltre il già citato la-

credo parlino molto chiaramente in favore della dottrina centralista, dimostrando che il moncone periferico di un vago resecato non contiene fibre nervose e non è eccitabile, finchè la rigenerazione degli elementi nervosi, che è in atto nel moncone centrale, non ha raggiunto e oltrepassato la cicatrice.

Per il problema speciale poi, dal quale sono partito, aggiungo alle conclusioni di pag. 739 che: *l'intervallo di 45-60 giorni fra la vagotomia destra e la sinistra, non permette il ristabilirsi di vie nervose dal lato prima operato, che possano spiegare la sopravvivenza degli animali.*

Chimica — *Sulla fabbricazione della ghisa malleabile* ⁽¹⁾. Nota di F. GIOLITTI, F. CARNEVALI e G. GHERARDI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Proseguendo l'interpretazione dei risultati delle nostre esperienze intorno al processo di fabbricazione della ghisa malleabile, esponiamo senz'altro le ipotesi che a noi paiono meglio fondate, per spiegare i fenomeni che il prof. Wüst attribuisce alla « inversione » del processo dell'affinazione ⁽²⁾.

Prima di tutto ci pare che l'aumento temporaneo della proporzione dell'anidride carbonica nell'esperienza X del prof. Wüst, debba attribuirsi esclusivamente a cause accidentali: ad esempio, ad un temporaneo abbassamento di temperatura, ecc.

In secondo luogo crediamo di poter affermare che non esiste alcuna relazione fra questo fenomeno e la presenza della zona perlitica osservata dal Wüst. E ciò non solo perchè constatammo la presenza di questa zona in tutti i numerosissimi campioni di ghisa affinata (*raffreddati lentamente*) che ebbero occasione di esaminare, e pei quali sarebbe difficile ammettere sia *sempre* avvenuto il fenomeno di « inversione » supposto dal Wüst, ma anche (e sopra tutto) perchè tale zona si presenta *sempre* anche in una classe di prodotti pei quali non è possibile ammettere l'inversione fra il processo di cementazione e quello di affinazione ossidante: vogliamo dire degli acciaj dolci cementati con idrocarburi gassosi puri, in presenza di un abbondante deposito di carbonio solido finemente diviso.

voro del Bethe, vedi: A. Perroncito, *La rigenerazione dei nervi*. Memorie del R. Istituto Lomb. di Scienze e Lettere, 1908, vol. XX, fascicolo 10. Questa Memoria contiene la letteratura precedente dell'argomento. Vedi inoltre: A. Bethe, *Bemerkungen zur Arbeit von A. Perroncito*. Ziegler's Beiträge zur patholog. Anat. u. s. w. 1908, XLIII, pp. 233-237.

⁽¹⁾ Ricerche eseguite nell'officina Delta della Soc. Gio. Ansaldo Armstrong e C., e nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ F. Wüst, *Ueber die Theorie des Glühfrischens*, Metallurgie, V (1908), pp. 7-12.

Il fotogramma 7 (tav. II, ingrand. 6 diam.) ⁽¹⁾ rappresenta la sezione, levigata ed attaccata con soluzione amilica di acido nitrico, di un cilindretto di acciaio dolce (0,05 % C), cementato durante tre ore con metano puro a 1100°: in condizioni, dunque, nelle quali non si può supporre che il processo di cementazione possa mai trasformarsi in un processo di ossidazione; come lo prova l'abbondante deposito di carbonio che ricopre i cilindretti

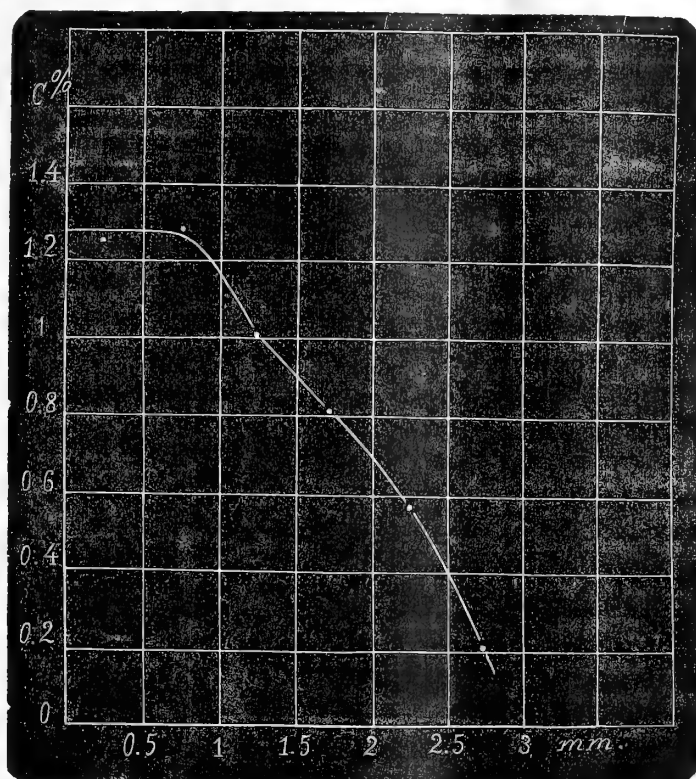


FIG. 2.

d'acciajo alla fine dell'esperienza. Nel fotogramma si vede (se bene non così fortemente marcato come nella fotografia del prof. Wüst, eseguita con mezzi assai migliori dei nostri) l'anello scuro, compreso fra le due zone — esterna ed interna — più chiare. Il fotogramma 9 (tav. II) rappresenta con un maggiore ingrandimento (75 diam.) un tratto del lembo esterno della sezione dello stesso cilindretto. In essa si vede bene la zona esterna, contenente aghi di cementite lucidi che la fanno apparire più chiara sotto deboli ingrandimenti; la zona intermedia di perlite pura, del tutto opaca; ed il principio della zona interna, chiara per i suoi lembi lucidi di ferrite. L'analisi, ese-

⁽¹⁾ La figura 1 e i fotogrammi citati in questa Nota sono stati pubblicati nel precedente fascicolo di questi Rendiconti.

guita sul materiale degli strati successivi dello spessore di mezzo millimetro asportati al tornio dal cilindretto, diede i seguenti risultati:

| Profondità in mm. | Carbonio % |
|-------------------|------------|
| 0,25 | 1,28 |
| 0,75 | 1,30 |
| 1,25 | 1,02 |
| 1,75 | 0,82 |
| 2,25 | 0,58 |
| 2,75 | 0,21 |

rappresentati graficamente nel diagramma qui unito (figura 2).

Questa curva ha un andamento analogo alla curva A della fig. 1, qualora si tenga conto del fatto che, trattandosi nei due casi dei due fenomeni *inversi*, dell'affinazione e della cementazione, le due curve devono essere — per così dire — « invertite » l'una rispetto all'altra. Del resto l'analogia di « distribuzione » del carbonio nelle zone esterne delle ghise affinate e degli acciaj cementati appare chiara anche dall'esame microscopico: è infatti evidente l'analogia fra la microfotografia che rappresenta la sezione dell'acciaio cementato nel fotogr. 9 (tav. II), e quella dell'orlo della sezione di una ghisa bianca (della composizione indicata più indietro) affinata con ossido di ferro per 48 ore, rappresentata nel fotogr. 8 (tav. II, ingrand. 20 diam.). Anche qui compaiono le due zone chiare (ipo- e ipereutectica) separate dalla zona scura di perlite pura: ed anche qui, come per le curve, i rapporti sono invertiti: nella ghisa affinata la zona ipoeutectica è quella esterna, e quella ipereutectica (caratterizzata dagli aghi di cementite) è l'interna.

Stabilito così che la zona perlitica non è dovuta all' « inversione » del processo di affinazione, e prima di esporre le nostre ipotesi, dobbiamo far notare che tale zona non è più ricca in carbonio della zona interna contigua, come il Wüst pare supporre. Ciò è provato in modo ben chiaro dai risultati delle analisi, rappresentati graficamente dalle due curve A e B (fig. 1) e dalla curva della fig. 2 (¹). Da queste curve risulta evidente un semplice rallentamento della variazione della concentrazione del carbonio in corrispondenza della zona di perlite (ciò che è ben naturale quando si pensi che la

(¹) L'affermazione del Wüst si fonda sulla supposizione che il sistema costituito da perlite e carbonio di ricottura debba necessariamente contenere sempre una quantità di carbonio totale superiore a quella contenuta nel sistema ferrite-carbonio di ricottura. Ora è evidente invece che si può soltanto affermare che il primo sistema contiene il 0,9% di carbonio totale più di quanto non ne contenga uno formato da ferrite e da una uguale quantità di carbonio di ricottura; ed è superfluo ricordare come dall'esame microscopico (che permette di determinare con una certa approssimazione il carbonio totale nei sistemi ferrite-perlite) non possa trarsi alcuna indicazione, nemmeno grossolana, sulla proporzione del carbonio di ricottura contenuto in un acciaio od in una ghisa.

zona costituita di perlite pura deve avere composizione costante): rallentamento seguito e preceduto da due tratti di curva più rapidamente ascendenti, raccordati alla loro volta con tratti meno inclinati. Queste variazioni trovano il loro riscontro nella microstruttura delle zone affinate. Così, esaminando l'orlo estremo della sezione di una ghisa affinata per 48 ore (v. fotogramma 8, tav. II, ingrand. 20 diam.), vi troviamo procedendo dall'esterno all'interno, un primo strato costituito da perlite e ferrite, nel quale la proporzione della ferrite diminuisce da prima gradualmente (primo tratto lentamente ascendente della curva B (fig. 1), per cessare poi quasi bruscamente cedendo il posto alla perlite pura (tratto rapidamente ascendente) ⁽¹⁾). La seconda zona, formata da perlite quasi pura, e quindi necessariamente a composizione costante, corrisponde al tratto quasi orizzontale della curva (tratto che nei diagrammi non risulta netto come dalla linea punteggiata, a causa dell'impossibilità di analizzare strati abbastanza sottili e numerosi). Infine nella terza zona appare bruscamente una quantità notevole di cementite (tratto rapidamente ascendente della curva) che va poi lentamente aumentando (ultimo tratto della curva). Le stesse osservazioni — invertite — possono ripetersi per gli acciaj cementati con idrocarburi (v. fotogramma 9, tav. II).

Ciò posto, non è difficile trovare una spiegazione semplice di questi fenomeni: basta, per ciò, riferirsi alle leggi ben note che regolano la separazione primaria della ferrite e della cementite dalle leghe ferro-carbonio, in funzione della temperatura e della concentrazione del carbonio. Consideriamo, per esempio, il caso della ghisa affinata durante 48 ore, al quale si riferisce il fotogramma 8 (tav. II).

Quando il pezzo di ghisa si trova ad una temperatura elevata — superiore ai 900° — la concentrazione del carbonio varia uniformemente a mano a mano che dalla superficie esterna si procede verso l'interno. Lasciando raffreddare la massa lentamente, i cristalli di ferrite e di cementite cominciano a separarsi dove la concentrazione del carbonio è rispettivamente minima e massima: cioè la ferrite comincia a separarsi alla superficie del pezzo, e la cementite nel suo interno. Col procedere del raffreddamento, i cristalli di ferrite si vanno formando a poco a poco anche nelle zone a mano a mano più carburate, e quelli di cementite anche nelle zone meno carburate di quelle nelle quali hanno cominciato a formarsi. Ma i cristalli dei due costituenti si formano, naturalmente, in maggior quantità nei punti dove esistono già dei cristalli dei costituenti stessi, agenti come « germi » di cristallizzazione: e ciò entro i limiti posti dalla relativa lentezza colla quale hanno luogo gli uguagliamenti di concentrazione nelle soluzioni solide.

⁽¹⁾ Questo fatto risulta più evidente nel fotogramma 2 (tav. I), che rappresenta un punto della zona affinata della stessa ghisa, ma con un ingrandimento maggiore (60 diam.).

Talchè si avrà un accumularsi della ferrite (mista a perlite) nella zona esteriore del pezzo metallico: ed un fenomeno simile si verificherà per la cementite nelle zone più profonde. In tal modo quella sottile zona intermedia, che sola in principio aveva la composizione della perlite (0,9 % C), andrà allargandosi, perchè all'esterno vi si aggiungeranno le zone che prima avevano composizione ipoeutectica, arricchite in carbonio per la separazione della ferrite depostasi attorno ai cristalli di essa già formati alla superficie esteriore della massa, e all'interno vi si aggiungeranno le zone contigue ipereutectiche, impoverite di carbonio per la separazione di cementite intorno ai « germi » di essa preformati nelle zone più profonde.

Raggiunta la temperatura eutectica — 690° — la zona di perlite, così allargatasi, si solidificherà isotericamente; e le due zone contigue ad essa conterranno nelle parti con essa confinanti delle quantità rispettivamente di ferrite e di cementite, maggiori di quelle che risulterebbero da una uniforme variazione della concentrazione del carbonio.

È questa appunto la struttura corrispondente ai vari diagrammi precedenti e alle varie micrografie riprodotte prima.

Su queste ipotesi torneremo fra breve, in altra occasione: poichè esse hanno spiegato chiaramente il fenomeno della sfaldatura profonda dei pezzi d'acciaio cementato (fenomeno che si manifesta soprattutto negli ingranaggi cementati un po' profondamente), ed hanno indicata la via per evitarlo. Per ora ci basta aver mostrato come si possa spiegare con un semplice fenomeno di liquazione la formazione della zona perlitica, tanto per il caso delle ghise affinate, quanto per quello degli acciai cementati, senza ricorrere all'ipotesi dell'inversione del processo di affinazione o di cementazione: ipotesi che nel primo caso è assai improbabile; nel secondo, inammissibile.

Aggiungiamo alcune osservazioni che confermano le vedute del prof. Wüst su di un altro punto. Il prof. Wüst ha dimostrato chiaramente che l'affinazione della ghisa si compie per azione dei gas ossidanti, scaldando nello stesso spazio chiuso la ghisa e l'ossido di ferro non in contatto l'una con l'altro. Ora, alcune nostre osservazioni mostrano che, anche quando la ghisa è scaldata *in contatto* coll'ossido di ferro, l'azione dei gas che si diffondono nella ghisa ha ancora una forte preponderanza sul fenomeno della diffusione del carbonio dall'interno all'esterno della massa metallica, per effetto della differenza di concentrazione creata dall'affinazione superficiale di contatto. Il fotogramma 6 (tav. I) rappresenta (all'incirca ai $\frac{2}{3}$ della grandezza naturale) la sezione trasversale, levigata ed attaccata, di un pane della solita ghisa bianca, affinato durante 192 ore in contatto con ossido di ferro in granuli. Sulla sezione risulta evidente la zona perlitica scura: e vi è anche evidente il passaggio brusco tra questa zona e quella interna, nella quale appare la cementite (in questo caso divenuta granulare per lungo riscaldamento).

Il fotogramma 5 (tav. I) rappresenta con un po' più forte ingrandimento (250 diam.) un punto della linea di separazione fra le due zone. Il pane di ghisa presentava due sottili screpolature longitudinali, delle quali si vedono sulla sezione le tracce, ingrossate dalla sfaldatura degli orli prodottasi durante la levigazione della sezione stessa: tali screpolature erano tanto sottili che non apparivano all'esterno del pane di ghisa. Ora, dalla fotografia appare evidente (e l'analisi micrografica lo ha — come or ora vedremo — confermato) che l'affinazione ha avuto luogo anche sulle superficie delle screpolature, dove i granuli di ossido ferrico non potevano giungere, con intensità pari a quella con cui si è manifestata sulla superficie esterna del pezzo: ciò che prova come anche in questo caso l'azione affinatrice dei gas abbia una forte preponderanza su quella dell'ossido solido.

Inoltre il Wüst aveva già osservato che alla superficie dei pezzi di ghisa affinata si forma sempre uno strato sottile di ferrite pura, che egli considera come ferro proveniente dalla riduzione, per opera del carbonio della ghisa dell'ossido ferrico adoperato come agente affinatore: ferro che, a causa dell'elevata temperatura, sarebbe rimasto « saldato » sulla superficie della ghisa.

Ora, le nostre esperienze non confermano tale ipotesi.

Infatti, lo strato di ferrite aumenta gradualmente col prolungarsi del processo dell'affinazione, raggiungendo in molti punti — per la ghisa affinata durante 192 ore, rappresentata dal fotogramma 6 (tav. I) — lo spessore di 3-4 mm. (come appare nella parte superiore e sui due lati del suddetto fotogramma). Ora in questo caso, poichè l'orlo esterno della zona di ferrite coincide ancora coll'orlo della sezione primitiva del pane di ghisa, mentre l'orlo interno corrisponde in modo evidente ad un'area assai minore, è necessario concludere che lo strato di ferrite non è costituito da materiale estraneo « saldatosi » sulla superficie esterna della ghisa affinata, ma risulta dalla completa decarburazione dello strato esteriore della ghisa stessa. A conferma di ciò, riproduciamo nel fotogramma 3 (tav. I, ingrand. 50 diam.) la fotografia di un punto dell'angolo a sinistra (in alto) della sezione del fotogramma 6: nella fotografia — presa in un punto della linea che separa nettamente la zona di ferrite pura da quella di ferrite e perlite — appare chiaramente che i grandi granuli di ferrite delle zona esterna non sono che la continuazione di quelli intercalati alla perlite della zona sottostante; nè possono, quindi, provenire da materiale estraneo saldatovi. E, infine, una prova decisiva di quanto, affermiamo risulta dal fatto che lo strato di ferrite pura si forma anche (ed in ugual misura) nelle zone adiacenti alle facce delle sottili screpolature, dove l'ossido di ferro (che dovrebbe fornire la ferrite pura) non può giungere. Ciò appare già dal fotogramma 4 (tav. I), che riproduce una fotografia presa, con un ingrandimento di 100 diam., presso l'estremità interna della screpolatura che appare a sinistra del fotogr. 6.

Quanto al fenomeno della riduzione completa dell'ossido di ferro che è a contatto colla superficie della ghisa, con formazione di ferro puro che resta in parte aderente alla massa metallica, anch'esso si verifica frequentemente: ma il ferro che così si forma, costituisce una massa spugnosa (quale è quella che aderisce all'orlo sinistro della piastrina di ghisa del fotogr. 6), ed è nettamente separato e distinto dalla zona esterna di ferrite pura compatta che si forma *sempre* su *tutta* la superficie dei pezzi di ghisa affinata.

Questo strato esterno, completamente decarburato, fornisce una ulteriore prova dell'azione preponderante dei gas ossidanti che si diffondono nel metallo, su quella dovuta alla tendenza ad uguagliarsi della concentrazione del carbonio disciolto. Basta infatti pensare che — mentre i gas ossidanti che si diffondono nella ghisa bruciano prima del carbonio contenuto negli strati esterni, decarburandoli — il fenomeno dell'uguagliamento della concentrazione del carbonio disciolto tenderebbe invece a portare il carbonio dagli strati interni, che ne sono più ricchi, agli esterni, che ne sono rimasti privi. È dunque evidente la preponderanza — o, più esattamente, la *maggiore velocità* — del primo processo.

Matematica. — *Alcune nuove espressioni assolute delle curvature in un punto di una superficie.* Nota di C. BURALI-FORTI, presentata dal Corrispondente LEVI-CIVITA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Patologia vegetale. — *Rapporto fra micotrofia e attività funzionale nell'Olivo* ⁽¹⁾. Nota di L. PETRI, presentata dal Socio G. CUBONI.

Le ricerche sopra la diffusione delle micorize nei vegetali superiori sono state rivolte di preferenza alle essenze forestali o a piante viventi spontaneamente, trascurando, forse un po' troppo, le piante agrarie coltivate, come se la facoltà di formare micorize rappresentasse un carattere primordiale, proprio delle piante selvatiche o inselvatichite, tendente a scomparire per la coltura continuata. Così fra le *Oleaceae* sono citate come piante micotrofiche facoltative il *Fraxinus excelsior*, il *F. Ornus*, la *Syringa vulgaris* e il *Ligustrum vulgare* ⁽²⁾; ma, per quanto io sappia, intorno alla micotrofia dell'*Olea europaea*, sia selvatico che coltivato, nessuna ricerca è stata

⁽¹⁾ *Ricerche eseguite nell'Osservatorio per lo studio della biologia e patologia dell'Olivo in Lecce.*

⁽²⁾ Cfr. Stahl E., *Der Sinn der Mykorrhizenbildung*, Jahrb. f. Wiss. Bot., Bd. XXXIV.

fatta fino ad oggi. Credo quindi opportuno riferire brevemente in questa Nota alcuni fatti che, studiando la « Brusca » dell'Olivo (¹), mi è stato dato di osservare sulle micorize di questa pianta, così importante nella nostra agricoltura.

Frequenza e diffusione della micoriza. — Le radici dell'Olivo presentano il tipo di micoriza endotrofica (Frank), con caratteri che più sotto descriverò sommariamente, ma che rientrano fra quelli già noti per le micorize di piante legnose. In un olivo normale, di 40 o 50 anni, in buone condizioni di vegetazione, il 40 % circa delle radichette erbacee costituiscono micorize; questa percentuale sembra aumentare con l'età. Gli olivi più volte secolari della Terra d'Otranto mostrano infatti una maggior frequenza della micoriza. Le piante giovani di 4-10 anni, nate da seme, presentano il 10 o il 20 % circa di radichette micotrofiche. Il fittone della piantina germinante non ne presenta traccia alcuna; l'infezione per parte dell'endofita è assai tardiva in generale, direttamente dipendente dalle condizioni del suolo più o meno favorevoli al suo sviluppo. Ho potuto esaminare, per ora, radici di olivo, tutte portanti in maggiore o minore quantità delle micorize, che provenivano dalle provincie di Novara (Intra), di Porto Maurizio, di Pisa (Cecina), di Roma (Tivoli), di Lecce, di Bari, di Reggio Calabria, di Sassari, di Palermo, di Siracusa (Noto). Da alcune di queste località ho ricevuto radici di varietà coltivate diverse e di *oleastri*.

Questi ultimi presentano una frequenza notevolmente minore della micoriza in confronto alle varietà *gentili*. Dai risultati di queste ricerche preliminari mi credo autorizzato a ritenere che la presenza di micorize endotrofiche sia costante nell'olivo, tanto allo stato coltivato che selvatico, in terreni e climi molto diversi fra loro; questa frequenza della micoriza si presenta in grado superiore a quella notata in altre oleacee, (*Fraxinus*), nelle quali qualche volta è rarissima e può anche mancare. L'assenza di micoriza nelle piantine germinanti e anche dopo qualche mese dalla loro nascita pone l'olivo fra le piante micotrofiche facoltative, giacchè è molto probabile che l'associazione simbiotica tra l'endofita e le radici di questa pianta non sia una condizione necessaria al suo normale sviluppo, anzi sembra costituire un carattere secondario che si accentua con la coltura intensiva. Devo ancora notare che la coesistenza di micorize ectotrofiche è assolutamente da escludersi per l'Olivo.

Aspetto esterno della micoriza. — Nessuna modificazione importante di forma, di dimensione, di colore avviene nelle radichette abitate dal simbiote fungino. Si nota solamente un leggero aumento di spessore nella por-

(¹) Per notizie intorno a questa malattia, cfr. Boll. Uff. Ministero di Agricoltura, anno II, vol. IV, pag. 469, 1508. Ibid., anno IV, voll. III e IV. Questi *Rendiconti*, vol. XIV.

Per « brusca » intendo la malattia delle foglie dell'olivo caratterizzata dalla comparsa su queste degli apotecii della *Stictis Pamizae* De Not.

zione mediana e terminale in confronto a quella della parte più prossima alla radice madre che resta del diametro normale, cosicchè le radichette trasformate in micorize sono leggermente rigonfiate nella porzione mediana: sono dunque quasi fusiformi o claviformi (fig. 2). La loro superficie non è completamente omogenea, qua e là sono piccole verruche che rendono queste radichette come bitorzolute; il colore si fa di un giallo opaco, da trasparente che è nelle radichette normali. Infine l'arresto di sviluppo dell'apice, e quindi la relativa brevità in confronto al loro diametro aumentato, caratterizza molte di queste radici abitate dall'endofita.

Questo arresto dell'accrescimento degli apici, che avviene quando l'infezione è notevolmente intensa, determina l'emissione di numerose radichette secondarie, in modo che in breve tempo si ha una ripetuta ramificazione



1.

2.

FIG. 1. — Terminazione di una radice di olivo con formazione normale di micorize.

FIG. 2. — Id. con trasformazione completa di tutte le radichette in micorize.

dell'estremità radicale, prendendo l'aspetto quasi coralloide, osservato già molte altre volte in casi consimili in altre piante (fig. 2). La formazione di peli assorbenti non è impedita nelle radici trasformate in micorize; ho notato però che essa è molto diminuita in confronto a quella delle radichette autotrofiche.

Rapporto fra le condizioni di vegetazione dell'olivo e lo sviluppo delle micorize. — Gli olivi concimati con stallatico, con perfosfati minerali, con sovesci di leguminose, o comunque in altro modo, presentano una percentuale minore di micorize, e molto meno ne presentano quelle piante che si trovano in terreni con un contenuto in acqua assai costante, sufficiente alla vegetazione degli olivi anche nei mesi di grande siccità. Gli olivi, per es., dei *paduli* di Maglie (Lecce) presentano una minima quantità di micorize in confronto a quelli posti nella zona più a Nord (Lizzanello, Martano) che, a causa della natura del sottosuolo, per molti mesi dell'anno sono sottoposti a una estrema deficienza d'acqua (¹). Lo sviluppo della micoriza mostra di

(¹) Büsgen (Jahresber. d. Vereinigung d. Vertr. d. ang. Bot. 1904-05, pag. 63) studiando il comportarsi della ramificazione delle radici capillari negli alberi in rapporto

essere inversamente proporzionale all'attività vegetativa della pianta ospite; questo stesso rapporto però non si verifica per la fioritura, la quale è abundantissima tanto nelle piante poste in terreni secchi, a micoriza abbondante, quanto in quelle in terreni con sufficiente acqua a scarsa formazione di micorize. Un tale rapporto però si conserva evidentissimo per ciò che riguarda la fruttificazione; giacchè la colatura, per aborto dell'ovario, nelle piante con assorbimento radicale limitato, per mancanza d'acqua, è notevolmente superiore a quello delle piante con normale e sufficiente assorbimento. La differenza di comportamento nello sviluppo dell'ovario fra queste due categorie di soggetti si verifica nel mese di maggio, soprattutto quando ancora il fiore è chiuso. Mentre infatti negli olivi di Maglie, posti in terreno ricco d'acqua, la percentuale degli ovari abortiti si è mantenuto dal 30 al 50 % circa, a Lizzanello, in poco più di una settimana, è salita dal 30 al 98 %. Anche in questi casi dunque lo sviluppo della micoriza è indirettamente proporzionale all'andamento del processo normale dello sviluppo del fiore, e quindi anche ai processi nutritivi che lo determinano.

Nel maggio del 1906 ho eseguito in provincia di Lecce numerose esperienze sulla traspirazione dell'olivo sano o colpito da *brusca* (1). Devo notare che già in quell'anno la malattia era in forte decrescenza, e che poche erano le foglie attaccate dalla *Stictis Panizzei* De Not. Ma se questo micromicete tende a scomparire, gli olivi della zona cosiddetta *bruscata* mostrano tuttora condizioni di vegetazione assai inferiori a quelle presentate dagli olivi delle zone immuni. Questa diminuzione dell'attività funzionale è dimostrata in modo evidente dal diminuire della traspirazione nelle piante *bruscate*, in quelle che lo furono e in quelle predisposte a questa malattia perchè poste nella zona d'infezione.

Queste esperienze furono eseguite su rametti tagliati sott'acqua, oppure in mezzo agli oliveti sui rametti uniti alle piante, usando un apparecchio sensibilissimo, costruito appositamente.

I risultati ottenuti coi rametti separati dalle piante, sono assolutamente incomparabili fra loro, e in altra Nota dimostrerò in quale misura e con

alla xerofilia e idrofilia, distingue due tipi di radici terminali, e cioè uno costituito da radici assorbenti spesse, poco ramificate, proprie delle piante idrofile, e un altro tipo, costituito da radici assorbenti sottili e riccamente ramificate (piante xerofile). L'A. pone il *Fraxinus* ed altre oleacee nel 1° tipo. Dalle mie ricerche risulta per l'Olivo che esso può presentare i due tipi di radichette in dipendenza non tanto dal terreno più o meno umido, ma anche dalla presenza o assenza di micorize. Nelle radici delle cupulifere e di altre piante che secondo Büsgen presentano il 2° tipo, cioè quello comune alle xerofile, la presenza di micorize lascia un po' dubbiosi sul valore della distinzione proposta dall'A.

(1) L'esposizione completa e dettagliata di queste ricerche verrà pubblicata nella Relazione sugli studi intorno a queste malattie.

quale errore essi ci facciano conoscere l'attività traspiratoria considerata quale indice della capacità funzionale della pianta.

Riporto nella seguente tabella alcuni dati sulla quantità d'acqua traspirata nell'unità di tempo da rametti di olivo *Cellina*, varietà resistente alla *brusca*, e di olivo *Ogliarola*, varietà non resistente.

| Acqua traspirata in 1 ora per gr. di peso fresco | | DATA | Durata dell'esperienza |
|--|------------|---------------|------------------------|
| CELLINA | OGLIAROLA | | |
| gr. 0,0640 | gr. 0,0325 | 5 maggio 1906 | ore 9-11 |
| " 0,0486 | " 0,0407 | 6 " " | " 9-11 |
| " 0,0531 | " 0,0412 | 8 " " | " 9-11 |
| " 0,0620 | " 0,0532 | 9 " " | " 10-12 |
| " 0,0913 | " 0,0785 | 10 " " | " 11-13 |

Questi risultati coincidono con quelli già pubblicati ⁽¹⁾ sul grado di acidità del succo cellulare nelle piante sane e in quelle bruscate.

Esperienze eseguite in zone della provincia di Lecce non soggette a *brusca*, dove l'*ogliarolo* vegeta normalmente, hanno dimostrato che il valore dell'attività di traspirazione di questa pianta è pressochè eguale a quello della varietà *Cellina*, e talvolta può anche sorpassarlo.

Non voglio discutere se questa diminuzione dell'energia vitale negli olivi bruscati sia una conseguenza dell'*abbruscamento* delle foglie, oppure sia la causa predisponente a questa malattia, determinata a sua volta da condizioni sfavorevoli dell'ambiente; per ora mi limito a far notare che lo sviluppo della micoriza costituisce un altro indice delle diverse condizioni fisiologiche nelle quali si trovano piante sane e piante soggette a *brusca*. Gli olivi rimasti sempre immuni da questa malattia, dei quali ho esaminato le radici, appartengono alle provincie di Lecce (Maglie, Carpignano, Monteroni, Manduria), col 30-45 % di radichette micotrofiche; di Pisa (Cecina), col 39 % circa; di Livorno (Elba), col 50 %; di Roma (Tivoli), col 35 %; di Novara (Intra), col 40 %; di Siracusa (Noto), col 40 %. Le radici di piante d'olivo bruscate delle provincie di Lecce (Lizzanello, Martano, Castrì) e di Sassari, presentano rispettivamente il 75, 81, 96, 98 e 100 % di radichette trasformate in micorize.

Questa anormale infezione, da parte dell'endofita, di quasi tutto l'apparato assorbente, ha per effetto immediato una notevole diminuzione nella formazione dei peli assorbenti, una quasi completa assenza di radichette autotrofiche per quella specie di *cimatura parassitaria* delle terminazioni radicali, a cui ho accennato; e quindi la difficoltà per la pianta di formare nuovi organi assorbenti in strati più profondi del terreno durante la siccità estiva.

(1) Cfr. Boll. Uff. Minist. d'Agricoltura, Anno IV, vol. III.

Ora io credo che si debba escludere assolutamente che queste dannose conseguenze per la vita della pianta si debbano attribuire esclusivamente a un eventuale aumento di virulenza dell'endofita; piuttosto questa rottura dell'equilibrio che normalmente sussiste fra i rapporti mutualistici dei due simbionti dovrà cercarsi in altri fattori dipendenti forse direttamente dall'ambiente. Ciò anzi sarà oggetto di ulteriori ricerche. A me certo interessa porre in relazione i fatti ora esposti con le cognizioni attuali intorno alle micorize per tentare di gettare qualche luce sul significato biologico di queste strane formazioni.

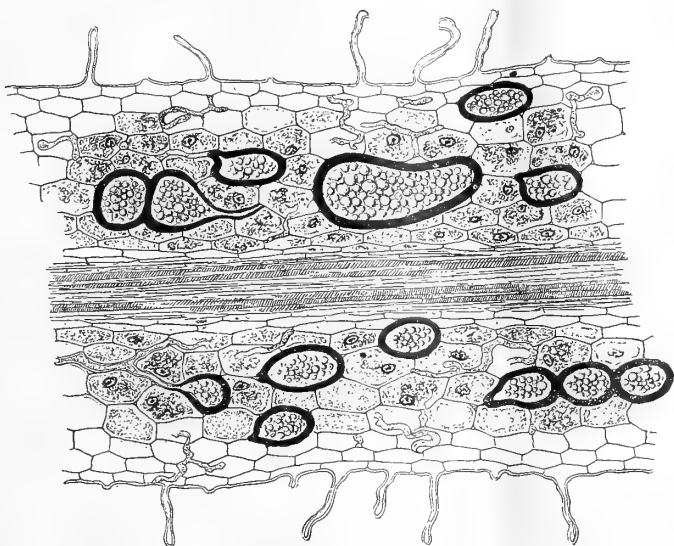


FIG. 3. — Porzione di una sezione longitudinale di una micoriza d'olivo con formazione anormale di vescicole.

Struttura interna della micoriza nelle piante sane e in quelle malate. — Anche per le micorize dell'olivo, come per quelle della vite (¹), la penetrazione dell'endofita nel tessuto corticale è sempre esterna, non avviene mai cioè per il passaggio del micelio dai tessuti della radice madre a quelli neoformati. Il percorso del micelio è dapprima intercellulare; esso si apre il cammino attraverso la lamella mediana delle pareti radiali delle cellule dello strato pilifero, o più raramente ne perfora le pareti tangenziali. Il percorso intercellulare diventa presto intracellulare, nell'intercute e nei suoi due strati sottoposti di parenchima si formano più o meno frequentemente delle grosse vescicole od anse rigonfiate. A questo proposito le micorize delle piante brucate, in estate, presentano numerosissime vescicole di grandi dimensioni che occupano buona parte del parenchima corticale, in nessun'altra micoriza endotrofica ho mai osservato un fatto simile (cfr. fig. 3). Lo strato a *sporangioti*

(¹) Cfr. L. Petri, *Studi sul marciume delle radici nelle viti fillosserate*. Roma, G. Bertero, 1907.

o *prosporoidi* è localizzato nella zona interna del parenchima corticale costituita da grandi cellule, riunite lassamente fra loro e che sono ripiene di amido prima dell'infezione.

L'endofita si diffonde attraverso il tessuto approfittando dei grandi meati intercellulari e penetra nell'interno delle cellule amilifere attraversando la parete per le punteggiature. Dal momento della sua entrata nel parenchima corticale il micelio perde qualsiasi comunicazione con l'esterno giacchè le ife poste negli strati cellulari più esterni e che sono in unione diretta coi filamenti esterni, si disorganizzano molto presto. Questo fatto dimostra anche che lo sviluppo del micelio alla superficie della radice avviene a spese di sostanze nutritive che esso trova o nel terreno o sulla radice stessa. L'accrescimento del micelio esterno su radici conservate in camera umida per più mesi avviene a spese di sostanze animali in decomposizione e solo quando gli strati corticali delle radici sono invasi da acari, anguillule, ciliati; esso allora produce dei filamenti moniliformi simili a quelli già conosciuti per altre micorize endotrofiche (*Cattleya*, *Vitis vinifera*).

L'opinione di Gallaud che gli endofiti delle micorize costituiscano un gruppo omogeneo e che egli basava sopra l'identità della natura chimica della loro parete cellulare e su altri caratteri morfologici dell'organo vegetativo, resta così completamente confermata, poichè tre apparati radicali così diversi tra loro come sono quelli della *Cattleya*, della vite e dell'olivo presentano evidentemente le loro micorize determinate da endofiti pressochè simili (¹).

Come in tutti i casi già studiati, si ripetono per le micorize dell'olivo i medesimi fenomeni ben noti a chi si è occupato di tali ricerche. È notevole anche qui la formazione, nelle cellule amilifere, di uno sviluppatissimo austorio, derivato per replicate ramificazioni da un'unica ifa. Queste ramificazioni che Gallaud chiama *arbuscules* sono per questo autore *des suçoirs d'une nature tout à fait particulière* (²). In realtà si tratta di formazioni perfettamente omologhe a quelle che si verificano in molte ife fungine sottoposte alla necessità fisiologica di modificare chimicamente, con un'azione enzimatica, il materiale nutritivo; si tratta dunque di un accrescimento massimo della superficie di secrezione e di assorbimento, fenomeno paragonabile al differenziarsi morfologico e fisiologico di un epitelio ghiandolare e di assorbimento nei tessuti animali. Questo stesso fatto si verifica sempre in modo più o meno marcato per gli austori dei funghi endoparassiti (peronosporacee) e Maire (³) recentemente ha descritto e disegnato per l'*Asterina Usteri* e

(¹) Gli articoli moniliformi delle micorize della vite misurano $\mu = 17 - 22 \simeq 7 - 11$; quelli delle micorize dell'olivo $\mu = 19 - 25 \simeq 8 - 12$.

(²) *Études sur les mycorhizes endotrophes*. Rev. Gén. Bot., vol. XVII, 1905.

(³) Maire R., *Les suçoirs des Meliola et des Asterina*. Ann. Myc., vol. VI, 1908.

A. thyphospora degli austori che sono completamente paragonabili a quelli delle micorize endotrofiche.

La natura parassitaria degli endofiti radicali è palesata dunque dalla presenza di questi organi per la nutrizione così altamente differenziati. La differenza di comportamento di tali organi nei funghi parassiti e in quelli che vivono in simbiosi con le radici consiste essenzialmente in un processo degenerativo che essi subiscono nelle micorize. Durante il periodo della massima attività anabolica dell'endofita ⁽¹⁾, l'estremità sottilissime delle ramificazioni dell'ifa primitiva, costituenti l'austorio, si caricano di sostanze grasse e proteiche mentre i grani d'amido che esse circondano sono stati sciolti e riassorbiti. Per un processo di digestione operato dalla cellula ospite od anche per una semplice autolisi, come si verifica, per un'iper nutrizione nelle colture su mezzi nutritivi artificiali (*circinule* di Gueguen ⁽²⁾) si verifica una fuoriuscita del citoplasma colle sostanze di riserva. Da questo momento la cellula ospite riacquista la sua autonomia.

Nelle micorize delle piante bruscate ho ricercato a lungo se questo processo degenerativo che segna la morte dell'endofita non fosse di soverchio ritardato per cause diverse, e la cellula ospite non dovesse soccombere per una prolungata azione del simbionte fungino sopra le sue parti costituenti. Ora io posso escludere che questo fatto si verifichi; piuttosto nelle micorize delle piante ammalate, la zona a sporangioli invece di arrestarsi a qualche distanza dall'apice, come avviene nelle radici di piante vegetanti normalmente, essa si prolunga sino quasi all'apice e i tessuti meristemali si trovano completamente disorganizzati. L'accrescimento in lunghezza della radichetta è ormai cessato per sempre.

Questo fatto spiega come avvenga quella specie di *cimatura parassitaria* a cui ho sopra accennato. Non si deve ritenere però che l'endofita abbia invaso le cellule prossime all'apice non ancora ben separate dal cilindro centrale da un'endoderme ben differenziata, senza che una causa esterna o interna sia previamente intervenuta. Per ora ignoro completamente quale essa possa essere.

Nel caso delle micorize della vite una localizzazione anormale dell'endofita è determinata dall'azione parassitaria della fillossera. Un altro fatto da notarsi e che si verifica nelle radichette delle piante ammalate è quello del formarsi di una zona continua di cellule a sporangioli, mentre nelle radichette delle piante sane le cellule invase dall'endofita sono sparse a gruppi piuttosto piccoli nel parenchima radicale.

I fatti che ho sommariamente esposti confermano l'opinione già espressa

⁽¹⁾ Durante questo periodo i nuclei accoppiati delle ife sono in stato di *spirema*.

⁽²⁾ Cfr. il mio lavoro sulle micorize del *Podocarpus* nel Nuovo Giorn. Bot. It., vol. X, 1903.

da qualche botanico (¹), che il fungo formante la micoriza abbia una natura essenzialmente parassitaria; esso è sopportato dalla pianta ospite perchè la sua azione non si esercita che su sostanze non viventi (amido) e perchè assai presto cade in degenerazione probabilmente per una reazione delle cellule ospiti. La pianta vascolare può trarre un debole vantaggio dalla micotrofia e solo nelle condizioni normali di vegetazione, quando cioè l'autotrofia possa compiersi in misura sufficiente. Quando questa o per povertà di acqua nel terreno, o per insufficienza di sali nutritivi o per altre cause patologiche, viene quasi ad esser soppressa la diminuzione dell'attività fisiologica che ne consegue viene a turbare l'equilibrio che sussiste nei rapporti simbiotici; la micoriza allora rappresenta una diminuzione dei mezzi che la pianta ha a sua disposizione per far fronte alle dannose conseguenze del suo insufficiente ricambio materiale.

In quale relazione sta questa interpretazione col significato biologico che oggi si attribuisce alle micorize?

Quando Stahl afferma che micotrofia, apparato assorbente poco sviluppato e scarsa traspirazione sono in un rapporto diretto fra loro constata un fatto che, pur non essendo generale, si verifica assai spesso fra le piante superiori.

E tutto quanto ho esposto più sopra sembra costituire un altro esempio del parallelismo osservato da Stahl.

Infatti egli aggiunge anche che quasi tutte le piante che presentano produzioni pilifere nelle parti aeree per difendersi da una troppo attiva traspirazione hanno micorize.

Ma questa concordanza del fatto reale con l'ipotesi che il micelio del fungo nella nutrizione della pianta vascolare ripari alla deficiente migrazione acqua di quest'ultima per la prensione dei sali dal terreno, non è che apparente.

Per disporre di un maggior numero di osservazioni e di fatti che valessero a generalizzare un concetto che forse è vero per pochi casi isolati, Stahl ha raccolto, in un'unica serie, piante a micorize ectotrofiche e endotrofiche, non tenendo troppo conto della sostanziale differenza che sin dal principio Frank aveva riconosciuto fra i due tipi di micorize.

Frank infatti aveva ammesso che, in cambio degli idrati di carbonio nel primo tipo, il micelio fungino nella nutrizione delle piante verdi assuma il trasporto dell'acqua e delle sostanze nutritive del terreno; mentre nel secondo tipo il fungo cede le sue sostanze albuminoidi alla pianta ospite. Ma un'altra differenza capitale divide le due categorie di micorize: mentre nelle prime i rapporti fra il micelio interno e quello esterno sviluppano largamente nel terreno si mantengono costanti ed attivi per tutta la vita della micoriza,

(¹) Cfr. fra gli altri Gallaud, l. c.

nelle seconde questi rapporti vengono sin dal principio completamente a cessare. Coscicchè se per le micorize ectotrofiche si può ammettere sino ad un certo punto l'ipotesi di Stahl, per quelle endotrofiche essa non è più rispondente alla verità. Per queste micorize anzi è ancora da dimostrare in qual rapporto stia la formazione di sostanza proteica da parte del fungo nel bilancio generale nutritivo dei due simbiotici; probabilmente l'opinione di Nobbe e Hiltner ⁽¹⁾ sul potere di fissare l'azoto atmosferico da parte degli endofiti delle micorize endotrofiche (*Podocarpus*) andrà generalizzata a tutti i casi osservati. Possiamo convenire con Stahl che le piante fornite di micorize endotrofiche potendo ricavare dal simbiote fungino dei materiali azotati già elaborati, non sieno costrette ad assorbire forti quantità d'acqua dal terreno, ma esistono alcune altre sostanze minerali come il potassio, l'acido fosforico, il magnesio, ecc., materiali tutti che nella maturazione del frutto l'ulivo per es. impiega in grandi quantità e che pure devono essere tolti dal terreno, l'assorbimento dei quali però non può esser fornito dal micelio dell'endofita. La micotrofia non rappresenta quindi per la pianta vascolare un reale vantaggio nella lotta per l'esistenza, la perdita di una notevole parte dei peli assorbenti radicali, il ritardo o l'arresto dell'accrescimento degli apici non possono essere equilibrati dal risparmio di lavoro fisiologico che la pianta realizza col fare a meno dell'assorbimento dei nitrati.

D'altra parte le pratiche agrarie dimostrano che tutte le piante, micotrofiche o no, possono usufruire rapidamente e con benefici effetti dell'azoto minerale contenuto nel terreno. La formazione di micorize endotrofiche non rappresenta quindi nella maggior parte dei casi, che un'azione limitatrice allo sviluppo delle radici autotrofiche.

Quando Stahl afferma che la differenza relativa nei bisogni di sostanze nutritive minerali, (che nelle diverse piante è determinata dalla micotrofia, dal parassitismo e dall'insettivoria), caratterizza il luogo di stazione delle piante micotrofiche, essendo rare le micorize là dove i sali nutritivi sono in maggior quantità, egli è solo apparentemente in accordo con la realtà dei fatti. E la sua interpretazione è forse da sostituirsi con l'altra: che le piante vascolari poste in condizioni favorevoli di nutrizione presentano un rapido aumento dei loro organi assorbenti i quali nel periodo massimo di vegetazione non offrono una sufficiente ricettività all'endofita e se ne rendono per buona parte indipendenti.

In questo senso devono essere interpretate le oscillazioni sulla frequenza delle micorize nelle piante che come l'olivo non presentano micotrofia obbligatoria. Questa interpretazione è perfettamente logica quando si pongano in relazione i fatti esposti in questa Nota con quelli osservati da Sarauw, von Tubeuf, Möller ed altri a questo riguardo.

⁽¹⁾ Landwirth. Versuchsstationen, Bd. LI, 1898.

DISSERTAZIONI ACCADEMICHE
DELLE UNIVERSITÀ DI ERLANGEN, FREIBURG B., FREIBURG i. S., GIESSEN
HEIDELBERG E WÜRZBURG.

I. — ERLANGEN.

- ACHTERFELDT F. — Stereoisomerie bei Hydrazonen der Glyoxylsäure. Erlangen, 1908. 8°.
- BASSET R. — Ueber Hernien der Regio duodenojejunalis. Berlin, 1908. 8°.
- BAUER G. A. — Ueber die Konstitution der bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Ketone entstehenden Verbindungen. Erlangen, 1908. 8°.
- BECK T. — Erfahrungen aus der ärztlichen Praxis mit Novocain-Lokalanaesthesie. Erlangen, 1908. 8°.
- BEVER G. — Die Fortleitungswege von Mittelohreiterungen in das Gehirn bei der Entstehung von Grosshirnabszessen. Erlangen, 1907. 8°.
- BLEZINGER R. — Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Aetzkali auf Acetondicarbonsäureester. Erlangen, 1908. 8°.
- BROCK W. — Untersuchungen über die Funktion des Bogengangapparates bei Normalen und Taubstummen. Erlangen, 1907. 8°.
- CUNO E. — Ueber Lösungen in Gemischen von Alkohol und Wasser. Erlangen, 1907. 8°.
- DEININGER F. — Ueber den Austritt negativer Ionen aus einigen glühenden Metallen und aus glühendem Calciumoxyd. Erlangen, 1907. 8°.
- DEITMAR J. — Die Symptomatologie der Halsrippen des Menschen. Erlangen, 1907. 8°.
- DOEDERLEIN F. — Ein primäres Adenokarzinom des Nabels. Erlangen, 1907. 8°.
- EDLINGER W. — Beiträge zur Geologie und Petrographie Deutsch-Adamauas. Braunschweig, 1908. 8°.
- FÖRSTER H. — Ueber einen Fall von doppelseitiger congenitaler Cystenniere mit angeborenem Verschluss der Harnröhre. Erlangen, 1908. 8°.
- FREYTAG F. — Beziehungen der Milz zur Reinigung und Regeneration des Blutes. Bonn, 1907. 8°.
- GERUM J. — Katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. Erlangen, 1908. 8°.
- GIESEN R. — Mit Erfolge operierte Einklemmung einer Hernia Treitzii. Erlangen, 1907. 8°.
- GRAF A. — Die soziale und wirtschaftliche Lage der Bauern im Nürnberger Gebiet zur Zeit des Bauernkrieges. Nürnberg, 1908. 8°.
- GRÜNBAUM E. — Chlorretention bei künstlich erzeugtem Fieber. Erlangen, 1907. 8°.
- HAAS P. — Das Atomgewicht des Palladiums. Erlangen, 1908. 8°.
- HAFERMANN C. E. — Ein Fall von allgemeiner Argyrie durch innerlichen Gebrauch von Höllenstein. Erlangen, 1908. 8°.
- HAUSER G. — Ueber das Prinzip der Zweckmässigkeit bei pathologischen Vorgängen insbesondere bei der Entzündung. Erlangen, 1907. 4°.
- HENNEKE K. — Ein Fall von Carcinoma recti et linguae. Erlangen, 1907. 8°.
- HERRMANN F. — Zur Kenntnis des Rottlerins. Erlangen, 1907. 8°.
- HERZOG A. — Ueber einige elektrochemische Apparate und Zersetzungen aus dem Gebiete der organischen Chemie. Erlangen, 1908. 8°.
- HILB E. — Ueber Integraldarstellungen willkürlicher Funktionen. Leipzig, 1908. 8°.
- HOCHSCHILD P. — Studien an Zinkblende. Stuttgart, 1908. 8°.

- HOLZINGER J. — Ueber Associazionsversuche bei Epileptikern. Erlangen, 1908. 8°.
- HÜTTLINGER A. — Studien über das Rhodium. Das Atomgewicht des Rhodiums. Erlangen, 1907. 8°.
- KIRMAYER R. — Bau und Entwicklung der Mundteile bei *Vespa vulgaris*. Bamberg, 1908. 8°.
- KLEE F. — Die Geschichte der Physik an der Universität Altdorf bis zum Jahre 1650. Erlangen, 1908. 8°.
- KÖNIGER H. — Die zytologische Untersuchungsmethode, ihre Entwicklung und ihre klinische Verwertung an den Ergüssen seröser Höhlen. Jena, 1907. 8°.
- KREML A. — Ueber Patellarfrakturen. Erlangen, 1908. 8°.
- KÜHN G. — I. Synthese von Diphenyl-Pyridazinderivaten II. Ueber colloidales Chlor-Brom und Jodnatrium. Erlangen, 1908. 8°.
- LACKMANN W. — Ueber manisch-depressives Irresein im Kindesalter. Hamm, 1908. 8°.
- LAMPE P. — Ueber die Elastizität koagulierter wässriger Gelatinelösungen und Koagulationsgeschwindigkeit. Erlangen, 1908. 8°.
- LOTTHAMMER H. — Kranio-metrische Bearbeitung der Schädelammlung der Erlanger Anatomischen Instituts. Braunschweig, 1908. 4°.
- LUBLIN M. — Beiträge zur Kenntniss der Feldspäte im Granit von Epprechtstein (Fichtelgebirge). Leipzig, 1907, 8°.
- MEBERT F. — Ein Fall von *Lupus erythematosus disseminatus acutus* (Kaposi). München, 1908. 8°.
- NAGEL M. — Der physikalische Nachweis vergrößerter Bronchial- und Mediastinaldrüsen. Berlin, 1907. 8°.
- NOETHER E. — Ueber die Bildung des Formensystems des ternären biquadratischen Form. Berlin, 1908. 4°.
- OHELDORF O. — Beiträge zur Anatomie und Biologie der Früchte und Samen einheimischer Wasser- und Sumpfpflanzen. Osnabrück, 1907. 8°.
- PAUSCHMANN J. A. G. — Das Feuer und die Menschheit: I. Abschnitt: Die Feuerfindung und die Feuerzündung. Erlangen, 1908. 8°.
- POPP J. — Ueber freie Gelenkkörper. Erlangen, 1907. 8°.
- REISSIG J. — Ultramikroskopische Beobachtungen. Erlangen, 1808. 8°.
- ROSENKRANZ E. — Uebersicht der Mineralien des Bayerischen Waldes und des Oberpfälzer Waldgebirges. München, 1907. 8°.
- SCHINDLER E. — Ueberführung von aromatischen Azinen in Chinoxaline. Erlangen, 1907. 8°.
- SCHWARZ R. — Der Stilplan der Bivalven. (Vorstudien zu einem natürlichen System des Muscheln). Leipzig, 1908. 8°.
- SCHWEIZER E. — Ueber die Einwirkung schwefellösender Extraktionsmittel auf Metallsulfide. Erlangen, 1908. 8°.
- SIPPEL W. — Das Munddach der Vögel und Säuger. Leipzig, 1907. 8°.
- THOMAS W. — Ueber die Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzol auf ein Molekül Glutakonsäure und deren Derivate. Berlin, 1908. 8°.
- WECK M. — Ueber Nabelschnurbruch mit konsekutiver akuter Peritonitis; operative Behandlung und Heilung. Erlangen, 1908. 8°.
- WEYLAND L. — Ueber interparoxysmale transitorische Symptome der Epileptiker. Frankenthal, 1908. 8°.
- ZAHN K. — I. Ueber kolloidale Kaliumhalogenide (Organosole und Gele). II. Synthese diarylsubstituierter Glycerine. Erlangen, 1908. 8°.
- ZRENNER B. — Ein Fall von traumatischer Hämatomyelie. Erlangen, 1908. 8°.

II. — FREIBURG. B.

- BADEN S. — Welche ätiologische Bedeutung haben Schwangerschaft, Geburt u. Wochenbett für die nervösen Erkrankungen der Frauen? Emmendingen, 1908. 8°.
- BAUMHAUER H. — Ueber Disulfide mit be-

- nachbarten Doppelbildungen. Freiburg, 1908. 8°.
- BENDER W. — Melaena neonatorum. München, 1907. 8°.
- BERCHER J. — Beitrag zur Kenntnis der Chlor-Bromchinoline. Freiburg, 1907. 8°.
- BERUTI J. A. — Der tiefe Querstand mit besonderer Berücksichtigung seiner Aetiologie. Emmendingen, 1907. 8°.
- BIENEMANN O. — Dammschutz und Dammrisse. Emmendingen, 1908. 8°.
- BOEHM M. — Ueber physiologische Methoden zur Prüfung des Zusammensetzung gemischter Lichter. Freiburg, 1907. 8°.
- BOMMES A. — Ueber Plastik mit gestielten Lappen von entfernten Körperteilen. Rino-, Melo-, Cheiloplastik. Plastik an den Extremitäten und Gelenken, Penis und Scrotalplastik. Emmendingen, 1907. 8°.
- CELLIERS J. — Geologische Untersuchungen in der Umgebung von Eptingen, Basel-Land. Freiburg, 1907. 8°.
- COHN E. — Zur Frage der Dementia paranoidea. Emmendingen, 1907. 8°.
- CRAMER R. — Ueber Alypin, Stovain und Novokain. Berlin, 1908. 8°.
- DEICHMANN F. — Zur Aetiologie des caput obstipum musculare. Borna-Leipzig, 1908. 8°.
- DESSLER B. — Zur Aetiologie der Todesfälle und der schweren Zufälle bei der Lumbalanästhesie. Emmendingen, 1907. 8°.
- DEVAUX C. — Beiträge zur Glykogenfrage. Freiburg, 1907. 8°.
- DROBNER B. — Ueber v-m-Jodxylol und Derivate desselben mit mehrwertigem Jod. Freiburg, 1907. 8°.
- ENGLER W. — Ueber den Einfluss der Temperatur auf radioaktive Umwandlungen. Freiburg, 1908. 8°.
- FRATKIN A. — Die Erfolge der Fangobehandlung in der Frauenklinik zu Freiburg i. Br. für 1906. Emmendingen, 1908. 8°.
- FRIEDMANN R. — Die beckenerweiternden Operationen an der Freiburger Klinik. Emmendingen, 1907. 8°.
- FUCHS R. — Ueber einen Fall von Fibromyoma uteri, kompliziert mit einem carcinoma corporis uteri und einer Ovarialgeschwulst. Freiburg, 1908. 8°.
- FÜHNER H. — Curarestudien. I. Die periphere Wirkung des Guanidins. Leipzig, 1907. 8°.
- GEHRING F. — Beiträge zur Komplikation von Myom und Schwangerschaft. Freiburg, 1907. 8°.
- GEIS F. — Ueber das Vorkommen infektiöser Bindehauterkrankungen in Oberbaden nach dem Material der Freiburger Universitätsaugenklinik. Freiburg, 1907. 8°.
- GERSCHMANN J. — Aspiration von Mageninhalt bei Operationen wegen Ileus. Emmendingen, 1907. 8°.
- GÖNCZ D. (v.). — Derivate der Persulfocyanensäure. Freiburg, 1907. 8°.
- GOWRONSKY R. — Ein Fall von spasmodischer Diatase mit Heilung durch Frauenmilch. Emmendingen, 1908. 8°.
- GRADENWITZ B. — Ueber die chirurgische Behandlung des Ulcus ventriculi mit besonderer Berücksichtigung eines Falles der Freiburger chirurgischen Klinik. Freiburg, 1907. 8°.
- GRUBER F. — Beitrag zur Kasuistik der sexuellen Perversionen. Emmendingen, 1907. 8°.
- HAMMA A. — Ueber Morbus Basedowii. Die chemische Schilddrüsentheorie und die Berechtigung der Schilddrüsenoperation. Emmendingen, 1907. 8°.
- HÄTTICH E. — Ueber den Bau der rudimentären Mundwerkzeuge bei Sphingiden und Saturniden. Berlin, 1907. 8°.
- HAUTH A. — Zur Kenntnis der Phytosterine. Freiburg, 1907. 8°.
- HAYWARD E. — Ein Fall von Invagination des Coecums. Freiburg, 1907. 8°.
- HELBING T. — Ueber foetale Peritonitis. Nebst einem casuistischen Beitrag aus der Universitäts-Frauenklinik zu Freiburg i. B. Freiburg, 1908. 8°.
- HENDERSON W. D. — Zur Kenntnis der Spermatogenese von Dytiscus marginalis L. nebst einigen Bemerkungen über den Nucleolus. Leipzig, 1907. 8°.

- HEYER R. G. H. — Klinische Untersuchungen über die von P. Zweifel angegebene vaginale Austupfung zur Verhütung der Fieberanfalle im Wochenbett an der Hand von 800 Geburten an der Freiburger Universitäts-Frauenklinik. Oldenburg, 1907. 8°.
- HOFSTEIN H. — Ueber Scoliosis ischiadica. Emmendingen, 1907. 8°.
- JAMASHITA R. — Ueber die Entstehung der Milzcysten. Freiburg, 1908. 8°.
- JERESLAW B. — Indikationen zur künstlichen Unterbrechung der Schwangerschaft. Emmendingen, 1908. 8°.
- JÜSGEN H. — Ueber den Einfluss des Frühaufstehens der Wöchnerinnen auf die Milchsekretion. Emmendingen, 1908. 8°.
- KAUFMANN E. — Die klinische Bedeutung der Sturzgeburt. Freiburg, 1907. 8°.
- KERB J. W. — Zur Kenntnis aromatischer Ketone. Freiburg, 1908. 8°.
- KETTNER E. — Zur Diätetik des Wachenbettes. Emmendingen, 1907. 8°.
- KNIEP H. — Beiträge zur Keimungs-Physiologie und -Biologie von Fucus. Leipzig, 1907. 8°.
- KNOD R. — Devonische Faunen Boliviens. Stuttgart, 1908. 8°.
- KOBBE W. — Ueber indirekte Oxydation und Reduktion. Freiburg, 1908. 8°.
- KOCH W. — Ueber das Ultimum moriens des menschlichen Herzens. Ein Beitrag zur Frage des Sinusgebietes. Freiburg, 1907. 8°.
- LEVY R. — Ueber die familiäre spastische Spinalparalyse. Freiburg, 1908. 8°.
- LISSANSKY T. — Ueber 15 Fälle der Cerebralen Kinderlähmung. Emmendingen, 1908. 8°.
- LÖB H. — Die Bedeutung der Mathematik für die Erkenntnislehre des Nikolaus von Kues. Berlin, 1907. 8°.
- LÖWENHAUPT H. K. — Ueber postepileptische Sprachstörungen. Freiburg, 1907. 8°.
- LUA M. — Zur Frage der symptomatischen Katatonie. Emmendingen, 1907. 8°.
- MINSKI A. — Ueber chronische Proctitis. Emmendingen, 1908. 8°.
- MOLITOR E. — Ueber Häufigkeit und Prognose des engen Beckens. Kempten, 1908. 8°.
- MOSES S. — Ueber die Wirkung von Tuberkel-Bazillen verschiedener Typen auf Würmer, Schnecken und Kaulquappen. Freiburg, 1907. 8°.
- NAGEL K. — Untersuchungen über den Armwinkel des Menschen. Stuttgart, 1907. 8°.
- NAGEL W. — Ein Beitrag zur Kasuistik über angeborene Herzfehler. Freiburg, 1908. 8°.
- NICODEMUS O. — Untersuchungen über meta-Amidochinolin und meta-Oxyalkylchinolone. Freiburg, 1907. 8°.
- NIEDEN F. — Der sexuelle Dimorphismus der Antennen bei den Lepidopteren. s. l. et a. 8°.
- NIENBURG W. — Beiträge zur Entwicklungsgeschichte einiger Flechtenapothecien. Jena, 1907. 8°.
- OBERMILLER R. — Ueber Sandkörperchen (Einschliesslich corpora libera tunicae vaginalis testis) nebst einem Fall von Fibrom des Hodens mit Sandkörnern. Freiburg, 1907. 8°.
- OPIFICIUS M. — Zusammenhang zwischen Augen- und Nasenerkrankungen mit besonderer Berücksichtigung der Häufigkeit von Recidiven nach Behandlung der Nasenaffektionen. Frankfurt, 1908. 8°.
- PELTESOHN L. — Die Unterbindung und Resektion der Vena cava. Emmendingen, 1907. 8°.
- PFUNDER A. — Ueber Fetischismus mit zwei forensischen Fällen. Borna-Leipzig, 1907. 8°.
- PLAGNIEUX L. — Ein Fall von Plattenepithel-Carcinom des Rectums. Emmendingen, 1907. 8°.
- PROELL F. — Ueber Sehstörungen nach Blutverlust. Hechingen, 1907. 8°.
- RAFILSOHN E. — Coxa vara congenita. Emmendingen, 1908. 8°.
- RAFILSOHN R. — Aetiologie, Prognose und Therapie der erb'schen Lähmung. Emmendingen, 1908. 8°.
- ROMLAND W. — Entwicklung und Lage

- der Metallkurzwarenindustrie in den Städten Lüdenscheid und Iserlohn. Freiburg, 1905. 8°.
- ROSENFELD V. — Klinische Untersuchungen über die sogenannten Ueberdrehungen des Kindes. Emmendingen, 1908. 8°.
- SAUTERMEISTER A. — I. Einwirkung von Kalkhydrat auf Milchzucker. — II. Derivate der Meta- und Para-Saccharopentose. Freiburg, 1907. 8°.
- SCHABAD C. — Ein Beitrag zur Kenntnis der mongoloiden Idiotie. Emmendingen, 1908. 8°.
- SCHAUBINGER C. — Ueber « Formes frustes » des Paralysis agitans. Freiburg, 1900. 8°.
- SCHLIPPE L. — Die Kastration bei Myom des Uterus. Freiburg, 1907. 8°.
- SCHMITT J. — Ionisation der Luft des rheinisch-westfälischen Industriegebietes und Radioaktivität von Bodenproben des Karbons. Weinheim, 1908. 8°.
- SCHMITZ-PEIFFER H. — Ueber einen Fall von ausgedehnter Kniegelenksresektion wegen bösartiger Geschwulst der unteren Femurepiphyse. Freiburg, 1906. 8°.
- SCHMOLDT P. — Ueber Thiobenzoesäuren und Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen. Freiburg, 1907. 8°.
- SCHNEIDER E. — Ein Fall von aussergewöhnlicher Grösse eines kindlichen Wasserkopfes. Berlin, 1907. 8°.
- SCHRAUBE H. — Ueber aromatische Schwefelverbindungen. Heidelberg, 1908. 8°.
- SCHUSTER P. — Statistische und klinische Analyse der in den Jahren 1852-1906 auf der medizinischen Klinik zu Freiburg i. B. beobachteten Fälle von Erysipelas. Hamburg, 1907. 8°.
- SIERIG E. — Zur Lumbalanästhesie. Erfurt, 1907. 8°.
- SOELLNER J. — Ueber Rhönit ein neues ängmatitähnliches Mineral und über das Vorkommen und die Verbreitung desselben in basaltischen Gesteinen. Stuttgart, 1907. 8°.
- SPIELMEYER W. — Klinische und anatomische Untersuchungen über eine besondere Form von familiärer amaurotischer Idiotie. Gotha, 1907. 8°.
- SPILLEKE E. — Traumatische Lungentuberkulose. Freiburg, 1908. 8°.
- SPRAUER L. — Ueber die Häufigkeit der Aborte nach anamnestischen Angaben aus den klinischen Journalen (1902-1907) der Freiburger Universitäts-Frauenklinik. Freiburg, 1907. 8°.
- STERNFELD R. — Die Verkümmerng der Mundteile und der Funktionswechsel des Darms bei den Ephemeriden. Naumburg, 1907. 8°.
- STEUER O. — Ueber schwefelhaltige Derivate des o-Toluchinolins. Freiburg 1907. 8°.
- STROHL J. — Die Copulationsanhänge der solitären Apiden und die Artentstehung durch « physiologische Isolierung ». Naumburg, 1908. 8°.
- THELECKE O. — Ueber die Lokalisation der Knochentuberkulose. (Beitrag zur doppelseitigen Tuberkulose der Patella). Freiburg, 1907. 8°.
- THOMAS K. — Urobilinogen, seine klinische Bedeutung, seine chemischen Eigenschaften und seine Farbenreaktionen (Ehrlichsche Aldehyd- und « Eigelbe Diazoreaktion »). Freiburg, 1907. 8°.
- UNGER G. — Lymphdrüsenmetastasen einer benignen Struma. Emmendingen, 1907. 8°.
- VETTER E. — Bisulfide mit benachbarten Doppelbindungen. Ueber die Einwirkung von aromatischen Aminen und von Phenylhydrazin auf Thiurete. Freiburg, 1907. 8°.
- VILLIERS (DE) L. — Geologische Untersuchungen in der Umgebung von Eptingen u. Läuelfingen. Freiburg, 1907. 8°.
- WACK O. — Ein primäres Sarcom des Ligamentum latum uteri, als Beitrag zur Casuistik der primären desmoiden Tumoren der breiten Mutterbänder. Freiburg, 1908. 8°.
- WARGAFTIG G. — Der augenblickliche Stand der Lehre von der Herkunft, der Physiologie und Pathologie des Fruchtwassers. Emmendingen, 1907. 8°.

- WEBER E. — Ein Beitrag zur Kenntnis der malignen Geschwülste des Hodens. Emmendingen, 1908. 8°.
- WELLER A. — Ueber Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen, Derivate der Thiurete. Freiburg, 1907. 8°.
- WIEGAND G. — Derivate aromatischer p-Monojodphenyläther mit mehrwertigen Jod. Freiburg, 1907. 8°.
- ZIMMERMANN A. — Ein Beitrag zur Aetiologie der primären, endogenen Uveitis nach dem Material der Freiburger Universitäts-Augenklinik. Freiburg, 1908. 8°.

III. — FREIBURG I. S.

- JABLONCZYNSKI K. — Zur Kenntnis der Katalyse in heterogenen Systemen. Die Zersetzung des Chromochlorürs an Platinblech. Freiburg, 1908. 8°.
- KOLENEW A. — Recherches sur l'influence des groupes méthylés sur les propriétés tinctoriales de quelques colorants basiques de la série de la rosaniline. Fribourg, 1908. 8°.
- LOEWINTHAL W. — Ueber die Röntgenlumineszenz der Calciumwolframate und einiger anderer röntgenlumineszierender Körper. Freiburg, 1908. 8°.
- MATHIAS L. — Ueber das unterschiedliche Verhalten der drei Toluidine gegenüber Mucobrom- und Mucochlorsäure und deren Estern. Berlin, 1907. 8°.
- MODZELEWSKI (DE) J. — Étude sur l'emploi, comme condensateur, d'éléments électrolytiques à électrodes d'aluminium. Fribourg, 1908. 8°.
- MOTSCHI E. — Die Bacillariaceen von Freiburg und Umgebung. Freiburg, 1907. 8°.
- ROMAIN L. J. — Contribution à l'étude des cours d'eau du plateau fribourgeois. Ravins et têtes de ravins, opposition topographique et relation morphologique de ces deux modèles à leur point de contact. Dijon, 1908. 8°.
- ROSANOW J. — Contribution à l'étude des dérivés du Triphényl- et du Diphenyl-naphtylméthane. Fribourg, 1907. 8°.
- SIEMIRADZKY B. (Y.). — Ueber die Abspaltung von Kohlenmonoxyd aus organischen Verbindungen. Freiburg, 1908. 8°.

IV. — GIESSEN.

- ADELMANN F. — Das Aneurysmâ verminosum equi vom pathologisch-anatomischen, statistischen, klinischen und zoologischen Standpunkte. Berlin, 1908. 8°.
- ANGELOFF S. — Die grauen durchscheinenden Knötchen in den Lungen des Pferdes und ihre Beziehung zu der Rotzkrankheit. Berlin, 1907. 8°.
- BASTGEN F. J. — Ueber die behaarten Rachenpolypen. Giessen, 1908. 8°.
- BECKER P. — Untersuchungen über die Otitis externa des Hundes. Stuttgart, 1907. 8°.
- BITTERICH A. — Ueber Belloform. Heidelberg, 1907. 8°.
- BLEY J. — Beitrag zur Lehre der Retroflexio uteri gravidi incarcerata. Mannheim, 1908. 8°.
- BLUM P. — Die Sauerstoffentwicklung aus Kaliumchlorat und Kaliumperchlorat unter dem Einfluss von Katalysatoren. Berlin, 1908. 8°.
- BRUCK W. F. — Beiträge zur Physiologie der Mycetozoen. I. Teil: Verschmelzungsvorgänge. Entwicklungsänderungen. Jena, 1907. 8°.
- BUSCH F. — Zur Statistik der Placentapraevia an der Giessener Universitätsklinik vom Jahre 1892-1907. Greifswald, 1907. 8°.
- DEGEN K. — Untersuchungen über die hämatogene eitrige Nephritis des Schweines. Giessen, 1907. 8°.
- DIEDRICHS F. — Beitrag zu der Frage: Wie lange sind die Milzbrandbazillen im Kadaver mikroskopisch, durch Impfung und Kultur nachweisbar? Munster, 1908. 8°.
- DIEMER W. — Die geographische und topographische Lage der Siedlungen des Vogelsbergs. Giessen, 1908. 8°.
- DOCHNAHL J. — Ueber traumatische Ent-

- stehung von Nervenkrankheiten. Giessen, 1907. 8°.
- DUNKEL P. — Untersuchungen über die Beziehungen des *Bacillus pyogenes bovis* et suis zu dem *Bacillus pseudotuberculosis ovis*. Hildesheim, 1908. 8°.
- DÜRRE F. — Ueber oxydierende Wirkung, Schmelzpunkt und Zersetzung des Kaliumperchlorats. Giessen, 1907. 8°.
- EBERLE R. — Untersuchungen über Sporulation der Milzbrandkeime und ihre Bedeutung für die Nachprüfung der Milzbranddiagnose. Berlin, 1907. 8°.
- ECKHARD A. — Ueber einen Fall von *Lupus erythematodes* des Lippenrots. Giessen, 1908. 8°.
- EICHACKER F. — Ueber die Bestimmung des Chloroformöles. Giessen, 1908. 8°.
- ENGELAND O. — Ueber modernen Wundschutz bei Laparotomie. Giessen, 1908. 8°.
- FELDMANN F. — Ueber den Frühjahrskatarrh. Halle, 1908. 8°.
- FLIGG F. J. — Ueber den Wert der Lymphdrüsenquetschung nach Bloch und der intramammären Infektion für die Schnelldiagnose der Tuberkulose bei Meerschweinchenimpfung. Braunsberg, 1908. 8°.
- FRESE K. — Untersuchungen über die Verwertbarkeit des Nahrungskalkes in verschiedenen Bindungsformen zum Ansatz beim wachsenden Hund. Berlin, 1908. 8°.
- FUERSTENBERG A. — Ueber das Cervixmyom. Giessen, 1907. 8°.
- FÜRSTENAU R. — Ueber das Verhältnis der spezifischen Wärmen der Gaze und seine Abhängigkeit von der Temperatur. Berlin, 1908. 8°.
- GASSE R. — Untersuchungen über das Verhalten der Blutkörperchen bei chirurgischen Krankheiten des Pferdes, besonders bei eitrigen Entzündungen. Stuttgart, 1907. 8°.
- GERBIS H. — Ueber Zwitterbildungen beim Menschen (Nebst einem kasuistischen Beitrag). Giessen, 1907. 8°.
- GIESEN N. — Schlagfolge und Reizbarkeit des Herzmuskels. Giessen, 1908. 8°.
- GLAESSGEN O. — Ein Fall von intrauteriner spontaner Nabelstrang-Zerreissung. Giessen, 1908. 8°.
- GREBE W. — Kritische Untersuchungen über die quantitative Analyse des Glykogenes mit Hilfe der Invertierung durch Säuren. Giessen, 1908. 8°.
- HASE R. — Ueber einen Fall von tuberkulöser Ostitis im und am Atlanto-Occipital-Gelenk. Giessen, 1908. 8°.
- HEINEMANN E. — Die gemischte Kegelschnittschar [Das Kegelschnittsystem S (1 p, 3 l)]. Darmstadt, 1908. 8°.
- HENSELL E. — Zur Kasuistik der Schrot- und Kugelverletzungen des Auges. Giessen, 1908. 8°.
- HERMANS L. — Untersuchung des Lumbar-Räbiger. Giessen, 1908. 8°.
- HIPP H. — Untersuchungen über die Wirkung des Digitalens bei Hunden und Pferden. Remscheid, 1907. 8°.
- HOFFMANN J. — Ueber primäres Vulcacinom. Borna-Leipzig, 1908. 8°.
- IMMISCH K. B. — Untersuchungen über die mechanisch wirkenden Papillen der Mundhöhle der Haussäugetiere. Wiesbaden, 1908. 8°.
- JACOB M. — Ueber den Nachweis des Cyankaliums bei Vergiftungen. Giessen, 1908. 8°.
- JONAS M. — Untersuchungen über die Allgemeinnarkose beim Hunde. Geisenkirchen, 1908. 8°.
- KAMPER J. — Zur Morbiditätsstatistik nach Laparotomien. Giessen, 1907. 8°.
- KLEE H. — Beziehungen der Hämolyse zur Gallensekretion. Giessen, 1908. 8°.
- KLEIN J. — Ueber Pseudoekklampsie. Giessen, 1908. 8°.
- KOKENGE F. — Weitere Erfolge des suprasymphysären Fascienquerschnittes nach Pfannenstiel. Greifswald, 1907. 8°.
- KÜBEL K. G. J. — Anwendungen einer anschaulichen Darstellung der Imaginären. Leipzig, 1907. 8°.
- KÜTHE H. — Albumosurie bei Tieren. Ober-Ingelheim, 1908. 8°.
- LANGE C. — Ueber den heutigen Stand

- der Lehre von der Pankreasapoplexie
nebst einem kasuistischen Beitrage.
Giessen, 1907. 8°.
- LENFERS P. — Zur Histologie ber Milch-
drüse des Rindes. Berlin, 1907. 4°.
- LEONHARDT V. — Ueber den Cyankalium-
Nachweis in Organen. Giessen, 1908.
8°.
- LEVEDAG H. — Ueber die Bestimmung
der Blausäure in tierischen Körper.
Giessen, 1907. 8°.
- LEVIN E. — Ueber das Stillungsvermögen
der Frauen nach den Beobachtungen an
der Giessener Frauenklinik. Giessen,
1908, 8°.
- LÖWENSTEIN J. — Ueber die Fussgelenks-
luxation durch Rotation nach aussen
in Verbindung mit hoher Fibulafrak-
tur. Giessen, 1907. 8°.
- LÜTTSCHWAGER W. — Beiträge zur Kennt-
nis von der Entstehung der Anthracosis
pulmonum. Giessen, 1908. 8°.
- MÄRZHEUSER J. — Zur Kenntnis des Litho-
pädien. Giessen, 1907. 8°.
- MECKELBURG R. — Untersuchungen über
die Wirkung von Hefepreparaten (Fu-
ronculine und Staube-Antigourmine)
als Schutz- und Heilmittel bei der
Hundestaupe, und als Heilmittel bei
äusserlichen Krankheiten der Hunde.
Berlin, 1907. 8°.
- MÜLLER F. — Klinische Untersuchungen
über Wert und Wirkung des Kalo-
mels. Stuttgart, 1908. 8°.
- MÜLLER F. — Die Kieferhöhlenentzünd-
ung des Pferdes mit besonderer Be-
rücksichtigung der pathologisch-ana-
tomischen Veränderungen. Stuttgart,
1907, 8°.
- NEDDERSEN A. — Ueber einen Fall von
umfangreicher Thrombose bei Pulmo-
nalarterie. Giessen, 1908. 8°.
- NEUMANN K. — Beitrag zur Biologie des
Erregers der Kälberruhr-Colibacillosis.
Jena, 1908. 8°.
- NEUMARK E. — Beitrag zur Frage der
desinfizierenden Wirkung des Lichtes.
Sein Einfluss auf tierpathogene Erre-
ger. Berlin, 1907. 8°.
- NOACK R. — Nierenerkrankungen in der
Schwangerschaft mit besonderer Be-
rücksichtigung der Eklampsie. Gies-
sen, 1907. 8°.
- OLFF O. — Zur Aetiologie der Prolapse.
Giessen, 1908. 8°.
- OTT X. — Einfluss der Temperatur auf
Herztätigkeit und Vagus-Erregbarkeit.
Giessen, 1908. 8°.
- PITT W. — Beiträge zum regelmässigen
Vorkommen der Rotlaufbacillen auf
der Darmschleimhaut und in den Ton-
sillen gesunder Schweine. Jena, 1907.
- PUTTKAMMER V. — Impversuche zur Be-
wertung zweier Hundestaupe-
sera. Berlin, 1907. 8°.
- RAPMUND E. — Die Meningitis cerebro-
spinalis epidemica im Grossherzogtum
Hessen mit besonderer Berücksichti-
gung des Jahres 1905. Minden, 1907.
8°.
- REINHARDT R. — Ueber Pleiodaktylie beim
Pferde. Wiesbaden, 1907. 8°.
- REISE A. — Quantitative Bestimmungen
von Blei und Trennungen von ande-
ren Metallen. Giessen, 1906. 8°.
- RENZ H. — Zur Kasuistik der Myxome des
Mesenteriums. Giessen, 1907. 8°.
- REUTER W. — Beiträge zur Behandlung
der Eklampsia puerperalis. Statistik
der in der Universitäts-Frauenklinik
zu Giessen 1890-1906 behandelten
Eklampsie-Fälle. Giessen, 1907. 8°.
- RICHTER H. — Ein Beitrag zur Casuistik
der hereditären multiplen Exostosen.
Giessen, 1908. 8°.
- RIEDEL W. — Die Einteilung des Oden-
walds in orographische Gruppen. Ein
Beispiel für die Verwertung der Er-
gebnisse orometrischer Untersuchun-
gen zur Einteilung von Gebirgen. Gies-
sen, 1907. 8°.
- RILL J. — Beitrag zur Erkenntnis des Ver-
haltens von anorganischen Salzen in
Methylacetat. Mainz, 1907. 8°.
- ROGGE W. — Vergleichende Untersuchun-
gen über Cocain und seine Ersatz-
präparate (Tropacocain, Holcocain,
Acoain, Eucain, Anästhesin, Stovain,
Alypin, Hovocain) beim Pferde. Ber-
lin, 1908. 8°.

- ROSCHIG G. — Untersuchungen über die Individuellen Verschiedenheiten der Grosshirnfurchen beim Rinde. Stuttgart, 1907. 8°
- RUSCHE W. — Zur Casuistik der Blutgefässgeschwülste der Augenlider und der Orbita. Münster, 1907. 8°.
- SCHELLHASE W. — Ueber die Katalase der Milch. Giessen, 1908. 8°.
- SCHENCK C. — Untersuchungen über den Einfluss der kolloidalen Substanzen im Boden auf seine Permeabilität und Kapazität für Wasser. Berlin, 1907. 8°.
- SCHMITZ R. — Die Behandlung grosser Abdominalhernien mit dem Pfannenstielschen Fascienquerschnitt. Greifswald, 1907. 8°.
- SCHUH A. — Untersuchungen des Fleisches an Backsteinblättern erkrankter Schweine auf das Vorhandensein virulenter Rotlaufbazillen. Giessen, 1908. 8°.
- SCHÜRMAN F. — Zur Kasuistik der Sondierungsverletzungen der Speiseröhre. Giessen, 1907. 8°.
- SCHWENK J. — Ueber Esterverseifung an der Kathode. Giessen, 1908. 8°.
- SEBAUER R. — Ueber die Bedeutung der Kalksalze für das wachsende Tier. Berlin, 1907. 8°.
- SONNENBRODT A. — Die Wachstumsperiode der Oocyte des Huhnes. Bonn, 1908. 8°.
- SPAMER G. — Beiträge zur Entwicklung des Wiederkäuermagens. Giessen, 1907. 8°.
- SPIECKER A. — Ueber den Nachweis der Blansäure in tierischen Organen. Giessen, 1907. 8°.
- STANDFUSS R. — Ueber die ätiologische und diagnostische Bedeutung der Negrishchen Tollwutkörperchen. Berlin, 1908. 8°.
- STIETENROTH W. — Das Lenicet, ein neues Tonerdeacetat und seine Anwendung in der Tierheilkunde. Stuttgart, 1908. 8°.
- TENZ O. — Ueber singuläre Asymptotenkurven. Freiburg, 1908. 8°.
- TORNOW M. — Die Geologie des Kleinen Thüringer Waldes. Berlin, 1908. 4°.
- TSUKIYAMA K. — Zur Frage der Verhaltens der Säugetiertuberkelbazillen im Katblüter. Giessen, 1908. 8°.
- VOLTZ E. — Beitrag zur Frage der chirurgischen Behandlung der Wanderniere. Giessen, 1908. 8°.
- VORBRÖDT F. — Zur Casuistik der Sarkome des vorderen Nodiastinums. Giessen, 1908. 8°.
- WEISS A. — Die Bedeutung der Probeabrasio des Uterus im klimakterischen Alter. Giessen, 1907. 8°.
- WEITZIG F. — Untersuchungen über die pathogenen und Coli-Bakterien beim Puerperal-Fieber des Rindes. Stuttgart, 1908. 8°.
- WOLF E. H. — Ueber « Haematoma ovarii ». Berlin, 1907. 8°.
- WOLFF A. — Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung einiger Digitalisglykoside an Hunden mit Hilfe eines eigens hierzu konstruierten Sphygmographen. Göttingen, 1908. 8°.
- ZÖLLER H. — Die partielle elektrochemische Reduktion des 2. 6- und 2. 4-Dinitrotoluols. Giessen, 1907. 8°.

V. — HEIDELBERG.

- ABEL-MUSGRAVE C. — Zur Kenntnis der Styrole. Heidelberg, 1908. 8°.
- ACKERMANN F. — Zur Kenntnis der Pyrimidine und Chinazoline. Heidelberg, 1907. 8°.
- ADAM B. — Ueber die elektrische Leitfähigkeit des Schwefels. Halle, 1908. 8°.
- ANTROPOFF, A. v. — Die Pulsierende Quecksilber-Wasserstoffperoxydkatalyse. Leipzig, 1908. 8°.
- BENDER O. — Die Schleimhautnerven des Facialis, Glossopharyngeus und Vagus. Studien zur Morphologie des Mittelohres und der benachbarten Kopfregion der Wirbeltiere. Jena, 1907. f°.
- BACH H. — Das Klima von Davos nach dem Beobachtungsmaterial der eidgenössischen meteorologischen Station in Davos. Zürich, 1907. f°
- BERNN J. — Ueber die in der Heidelberger Chirurgischen Klinik 1900-1905 be-

- händelten Fälle von Carcinoma penis. Heidelberg, 1907. 8°.
- CROISSANT K. — Zur Frage der Dauererfolge der Lungenheilstätten. München, 1908. 8°.
- DAVIDSON A. — Ueber die Nervenpflanzung im Gebiete des Nervus facialis. Tübingen, 1907. 8°.
- ELOESSER L. — Die in den letzten zehn Jahren an der Heidelberger Chirurgischen Klinik beobachteten Fälle von Pankreaserkrankungen, nebst Beiträge zur Klinik der Pankreasaffektionen, und Bemerkungen über die «Cambridge'sche» Urinprobe. Jena, 1907. 8°.
- EULER H. — Pulpentod natürliche und synthetische Nebennierenpräparate. Eine kritische, experimentelle und klinische Studie. Wien, 1907. 8°.
- FRENKEL J. — Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromacetophenon. Heidelberg, 1907. 8°.
- FREY R. — Zur Diagnose und Symptomatik der Extrauterin gravidität an der Hand von 30 Fällen. Heidelberg, 1907. 8°.
- FRIEDEMANN G. E. — Ueber die Reduktion partiell hydrierter Benzole. Heidelberg, 1907. 8°.
- HAEBERLE D. — Paläontologische Untersuchung triadischer Gastropoden aus dem Gebiet von Predazzo. Heidelberg, 1908. 8°.
- HIRSCHEL G. — Der heutige Stand und operativen Therapie der akuten diffusen eitrigen Peritonitis. Im Anschluss an 110 klinisch beobachtete Fälle. Tübingen, 1907. 8°.
- HODGSON H. H. — Untersuchungen ueber Devivate des Triphenylmethans u. Tritolylmethans. Borna-Leipzig, 1908. 8°.
- JUNG J. — Zur Kenntnis katalytischer Wirkungen bei der Acetylierung organischer Verbindungen. Heidelberg, 1907. 8°.
- JURÁSZ A. — Beitrag zur Kenntnis der Dermoiden und Teratome im kleinen Becken, besonders der retrorectal gelegenen. Heidelberg, 1907. 8°.
- KAISER J. — Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf sekundäre Säurehydrazide. Heidelberg, 1908. 8°.
- KLEINSCHMITT A. — Hydrolyse des Hordeins. Heidelberg, 1907. 8°.
- KLINGE H. E. — Ueber das Chorioepithelion nebst Mitteilungen eines neuen Falles. Berlin, 1906. 8°.
- KÖHLER F. — Isatosäureanhydrid und Anthranoylanthranilsäure. Heidelberg, 1907. 8°.
- KRALL A. — Die männliche Beckenflosse von *Hexanchus griseus* M. u. H. Ein Beitrag zur Kenntnis der Copulationsorgane der Selachier und deren Herkunft. Leipzig, 1908. 8°.
- KUNZE W. — Ueber *Orcheobius herpobdellae* Schuberg et Kunze, ein Coccidium aus *Herpobdella atomaria* Car. (*Nephele vulgaris* Moq.-Tand). Heidelberg, 1907. 8°.
- LINN F. — Ueber die Wirkung lokaler Arsonvalisation. Leipzig, 1908. 4°.
- MAAS H. — Die in der Heidelberger Klinik von 1902 bis 1906 beobachteten Fälle von Amenorrhoe (nach ätiologischen Gesichtspunkten zusammengestellt). Heidelberg, 1907. 8°.
- MAASS E. — Seltene Missbildungen im Bereiche des Stirnfortsatzes. Heidelberg, 1907. 8°.
- MACK W. — Die Cholecystostomien der Heidelberger chirurgischen Klinik (1901-1906). Tübingen, 1908. 8°.
- MAYER O. (v). — Ueber Hydrazinverbindungen verschiedener Metallsalze. Heidelberg, 1907. 8°.
- MEYER F. — Ueber Diazoverbindungen der Pyrazol- und Diphenylreihe. Heidelberg, 1908. 8°.
- MORAWITZ P. — Klinische Untersuchungen über Blutverteilung und Blutmenge beim Gesunden und Kranken. Leipzig, 1907. 8°.
- MÜLLER E. — Das optische Verhalten der kolloidalen Metalle. Leipzig, 1907. 8°.
- MÜLLER E. — Electriche Widerstände aus Baumwollenband und deren Verwertung bei electricen Messungen. Pforzheim, 1908. 8°.
- NEU M. — Untersuchungen über die Be-

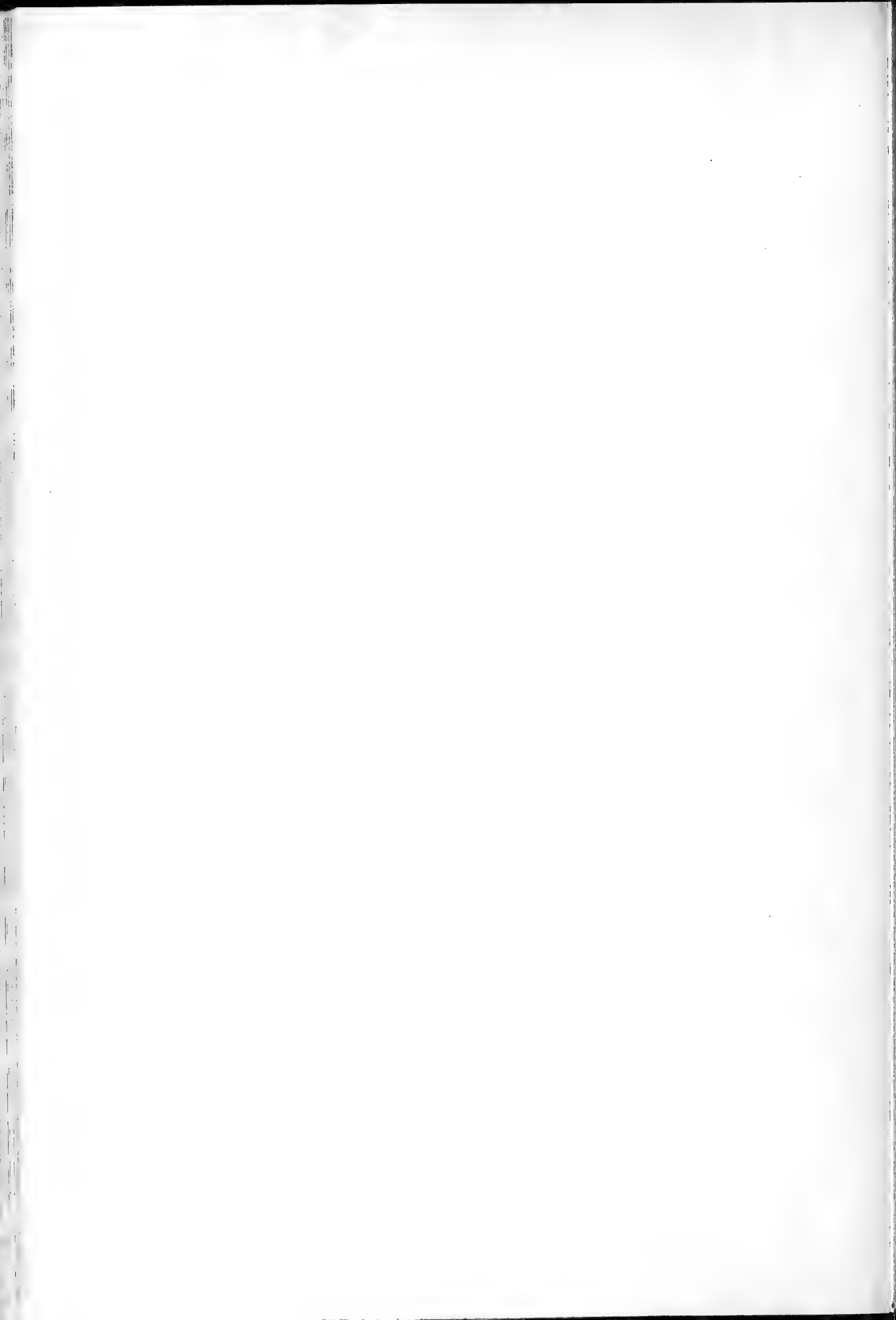
- deutung des Suprarenins für die Geburtshilfe. Eine experimentelle und klinische Studie. Berlin, 1908. 8°.
- POLACH L. — Ueber die Anhydride aromatischer Sulfinsäuren. Heidelberg, 1907, 8°.
- RANKE O. — Beiträge zur Lehre von der Meningitis tuberculosa. Gotha, 1908. 8°.
- RANKE O. — Ueber Gehirnveränderungen bei der angeborenen Syphilis. Jena, 1908. 8°.
- REISS F. E. — Ueber falsche Divertikel des Wurmfortsatzes. Heidelberg, 1907. 8°.
- SAUER O. — Pneumonie und Gravidität. Heidelberg, 1908. 8°.
- SCHAAL R. — Ueber Nonadecylmethylen-dicarbonsäure $\text{COOH} \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{39} \cdot \text{COOH}$ und Homologe derselben aus Japanwachs. Heidelberg, 1907. 8°.
- SCHNEIDER K. — Ein Fall von Pyometra senilis. Ein Beitrag zur Lehre von den Epithelmetaplasien. Königsberg, 1907. 8°.
- SCHOTT E. — Beiträge zur Kenntnis des Hydroxylamins und Hydrazins. Heidelberg, 1908. 8°.
- SCHWARZWELLER K. — Statistik über Wochenbettfieber in der Universitätsfrauenklinik in Heidelberg im Zeitraum von Januar 1903 bis März 1907. Heidelberg, 1908. 8°.
- SIEBECK R. — Versuche über den Kreislauf in der Peripherie. Freiburg, 1907. 8°.
- STANTSCHINSKY W. — Zur Anatomie und Systematik der Gattung *Oncidium*. Naumburg, 1907. 8°.
- STIEDORF P. — Beiträge zur Kenntnis des Natriumhydrosulfits. Heidelberg, 1907, 8°.
- STRAUB G. F. — Ueber einen Fall von Broncho-Oesophagealfistel, verursacht durch indirecten Druck eines Aortenaneurysmas auf den linken Stammbronchus. Edenkoben, 1903. 8°.
- STRICH M. — Ueber analytische Zerlegung des Bienenwachses in seine Componenten. Heidelberg, 1908. 8°.
- THORSPECKEN O. — Zur Frage der idealen Cholecystektomie. Tübingen, 1906. 8°.
- TÖLKEN R. — Statistischer Beitrag zur Aetiologie der Chorea minor. Heidelberg, 1906. 8°.
- TRANSIER J. — Ueber die Einwirkung von Essigsäure und Essigsäureanhydrid auf Cineol in Gegenwart von Kontaktsubstanzen. Heidelberg, 1907. 8°.
- TSCHACHOTIN S. — Die Statocyste der Heteropoden. Leipzig, 1908. 8°.
- WIDMANN E. — Ueber den feineren Bau der Augen einiger Spinnen. Leipzig, 1908. 8°.

VI. — WÜRZBURG.

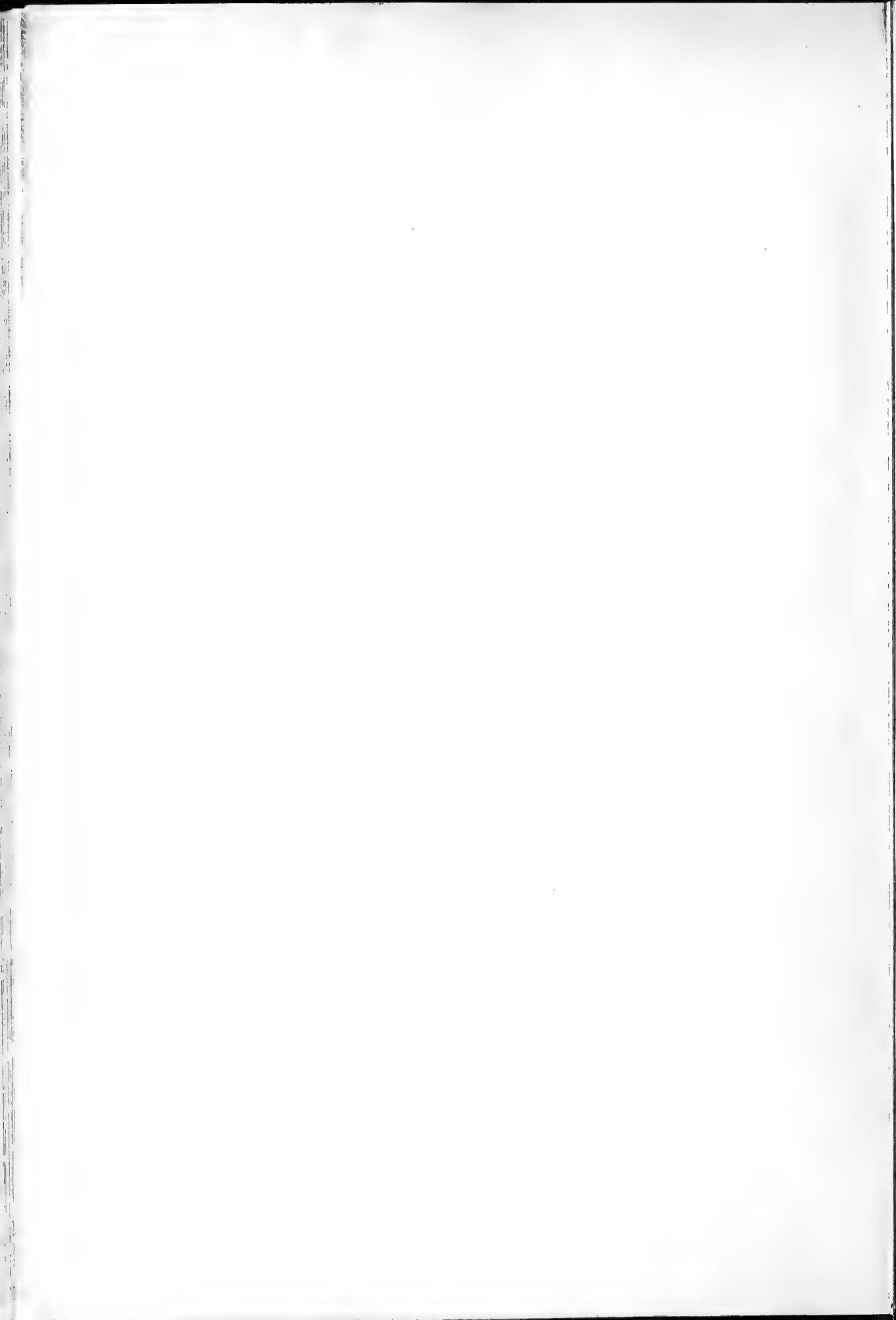
- BALTZER F. — Ueber mehrpolige Mitosen bei Seeigeleiern. Würzburg, 1908. 8°.
- DECKER F. — Beiträge zur Kenntnis des Crocetins. Würzburg, 1908. 8°.
- FRIEND J. N. — Ueber die Cupro-Verbindungen des Kohlenoxyds und die Ferro-Verbindungen des Stickoxyds. Würzburg, 1908. 8°.
- GOMPF A. — Ueber Zitronensäure und einige Methoden zum qualitativen Nachweise und zur quantitativen Bestimmung derselben. Würzburg, 1908. 8°.
- GROHMANN A. — Beitrag zur Frage des Nachweises von Neutralisationsmitteln im Bier. Würzburg, 1908. 8°.
- HEFFNER B. — Ueber experimentell erzeugte Mehrfachbildungen des Skelets bei Echiniden-Larven. Leipzig, 1908. 8°.
- HILPERT H. — Die historische Entwicklung der Frage nach dem Wesen des Karstphänomens. Würzburg, 1907. 8°.
- JÜRGENS W. — Ueber die elektrolytische Reduktion von Acetessigestern zu Kohlenwasserstoffen. Würzburg, 1908. 8°.
- KAMPSCHULTE W. — Beiträge zur Kenntnis des Ozons. Würzburg, 1908. 8°.
- KRAMER H. — Mikroskopisch-pharmacognostische Beiträge zur Kenntnis von Blättern und Blüten. Berlin, 1907. 8°.
- KRIEG A. — Beiträge zur Kenntnis der Kallus- und Wundholzbildung geringelter Zweige. Würzburg, 1908. 8°.
- MAYER J. R. — Die Hydrolyse der Xanthine und Desoxyxanthine. Würzburg, 1907, 8°.
- PFEIFFER L. — Ueber qualitative Arbeits-

- typen. Eine experimentelle Untersuchung. Göttingen, 1908. 8°.
- BUCKES W. — Untersuchungen über den Ausfluss komprimierter Luft aus Kapillaren und die dabei auftretenden Turbulenzerscheinungen. Leipzig, 1908. 8°.
- SCHMITTHENNER F. — Ueber histologischen Vorgänge beim Veredeln insbesondere bei Kopulationen und Geissfussproffungen. Geisenheim, 1907. 8°.
- STÖHR P. — Die Beziehungen zwischen Universität und Julius-Spital. Würzburg, 1908. 8°.
- THOMPSON H. B. — Ueber die elektrolytische Reduktion der Aethylbarbitursäuren. Würzburg, 1907. 8°.
- WEBER J. — Beiträge zur Kenntnis einiger polymorpher Körper. Leipzig, 1908. 8°.

E. M.







INDICE DEL VOLUME XVII, SERIE 5^a. — RENDICONTI

1908 — 2° SEMESTRE.

INDICE PER AUTORI

A

ACCOLLA. « Nuove ricerche sull'azione del campo magnetico sui depositi metallici ottenuti per ionoplastica ». 575; 643.

AGGAZZOTTI. « Contributo alla fisiopatologia del Mal di Montagna ». 89.

AJELLO. « Sui criterii d'integrabilità finita di una equazione di Riccati ». 257; 371.

ALESSANDRI. « La radiazione solare al Monte Rosa. Osservazioni eseguite alla Capanna-Osservatorio Regina Margherita negli anni 1905-1906 ». 58.

— « La radiazione attinica del sole al Monte Rosa. Osservazioni eseguite alla Capanna Regina Margherita coll'attinometro fotoelettrico di Elster e Geitel ». 113.

— « La radiazione solare al Monte Rosa. Osservazioni eseguite alla Capanna-Osservatorio Regina Margherita nell'anno 1907 ». 191; 214.

ALMAGIÀ. « Fenomeni di erosione accelerata nel pliocene di Val Tronto ». 509.

AMADUZZI. « Sul comportamento singolare di un rocchetto di Ruhmkorff usato con un interruttore elettrolitico ». 655; 705.

ANGELI e MARCHETTI. « Ricerche sopra alcuni composti aldeidici ». 347; 360.

ANGELICO. « Trasformazioni dei diazopiroli ». 575; 655.

ARTINI. È eletto Corrispondente. 98. — Ringrazia. 522.

B

BACCARINI. È eletto Corrispondente. 98.

BALBIANO. « Sull'aldeide p-ossimetilidrocinnamica derivante dai 1-ossimetilp-fenil-1-2 propilenglicoli stereoisomeri ». 190; 259.

BARGELLINI e MELACINI. « Sopra alcuni omologhi della naftalina ». 26.

— e MARANTONIO. « Sul 2'-4'-diossi-idrocalcione ». 119.

BECQUEREL. Annuncio della sua morte e sua commemorazione. 522.

BLASERNA (Presidente). Comunica gli inviti pervenuti all'Accademia, di far parte del Comitato per l'erezione di un monumento a *G. Carducci* in Parigi, per il Congresso internazionale di Chimica a Londra, per la Commemorazione di *C. Darwin* a Cambridge. 526; per il giubileo della Società geologica di Glasgow. 672.

— Presenta una pubblicazione a nome di *G. Marconi* e ne parla. 526.

— Pronuncia alcune parole in ricordo del colonnello *Renard*. 526.

— Riferisce sulle feste Torricelliane. 526.

- BLASERNA (Presidente). Notizie sulla pubblicazione delle *Opere Voltiane*. 672.
- Comunicazione relativa alla erezione in Ente morale del « Premio Stanislao Cannizzaro » e alla onorificenza di cui venne insignito il Socio *Mond.* 671.
- « Commemorazione dei Soci stranieri *Becquerel e Mascart* ». 522.
- BOGGIO. « Sopra alcune formole fondamentali relative alle equazioni integrali ». 346; 454.
- BONFIGLI. « Ancora sul ciclo della *Philoloxera quercus* Boyer ». 191; 248.
- BOTTAZZI. « Ricerche chimico-fisiche sui liquidi animali: II. Il contenuto in azoto proteico del siero del sangue dei diversi animali ». 16.
- BUGLIA e JAPPELLI. « Ricerche fisico-chimiche sui liquidi degli animali: III. Variazioni della conduttività elettrica, viscosità e tensione superficiale del siero del sangue durante la dialisi ». 49.
- e SCALINCI. « Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina ». 153; 305; 445; 566.
- BRUNI e AITA. « Contributi allo studio dei fenomeni di salificazione dal punto di vista chimico-fisico ». 192; 295.
- BUGLIA. V. *Bottazzi*.
- BURALI-FORTI. « Alcune nuove espressioni assolute delle curvature in un punto di una superficie ». 754.

C

- CAMIS. « Sulle alterazioni del miocardio in seguito alla vagotomia. Osservazioni di segmentatio cordis sperimentale ». 509; 736.
- « Sulla sopravvivenza alla doppia vagotomia, e sulla rigenerazione del N. Vago ». 509; 740.
- CAPELLINI. Fa omaggio di varie sue pubblicazioni. 527.
- CARDANI. È eletto Corrispondente. 98. — Ringrazia. 522.
- CARNEVALI. « Sopra alcuni composti di addizione dell'anidride seleniosa ». 346; 385.

- CARNEVALI. V. *Giolitti*.
- CASTELLANI. V. *Levi*.
- CHILESOTTI. « Sui composti del piombo con l'acido nitroso ». 173; 288; 377; 474.
- CIALDEA. V. *Tieri*.
- CISOTTI. « Sopra la distribuzione locale di azioni tangenziali sulla superficie di un suolo elastico ». 191; 226.
- COLOMBA. « Aloisiite, nuovo idrosilicato dei tufi di Fort Portal (Uganda) ». 191; 233.
- CORBINO. « L'emissione luminosa nei vari azimut da parte di un vapore incandescente in un campo magnetico ». 257; 470.
- CROOKES. È eletto Socio straniero. 98. — Ringrazia. 522.

D

- DALL'ACQUA. « Le varietà con tre dimensioni che ammettono per l'equazione del Laplace l'integrale $F(x_1, x_2) f(x_3)$ ». 257; 269.
- D'ACHIARDI. « A proposito dell'origine dell'acido borico nei soffioni boriferi della Toscana ». 191; 238.
- DEL RE. « Il più generale metodo di rappresentazione che serve di base alla Geometria descrittiva ordinaria ». 575; 639.
- « Sulla Astatica nello spazio a 4 dimensioni ». 575; 691.
- DESLANDRES. È eletto Socio straniero. 98.
- DE STEFANI. Fa omaggio di due sue pubblicazioni. 671.

F

- FABRIS. V. *Padoa*.
- FALCIOLA. « Nuove ricerche crioscopiche sopra soluzioni di gas in liquidi ». 192; 324.
- FOÀ A. « Intorno al ciclo evolutivo della fillossera del cerro ». 391.
- V. *Grassi*.

G

- GALLAROTTI. « Sulla dispersione per evaporazione nei liquidi elettrizzati ». 655; 709.

GALLO. « Radioattività di rocce della regione attraversata dalle linee di accesso al Sempione ». 191; 209.

— e CENNI. « La determinazione elettrolitica del Tallio, e la probabile esistenza di un nuovo ossido di questo metallo ». 192; 276.

GAUDRY. Annuncio della sua morte. 671.

GHERARDI. V. *Giolitti*.

GIOLITTI, CARNEVALI e GHERARDI. « Sulla fabbricazione della ghisa malleabile ». 662; 748.

— e PANNAIN. « Sulle variazioni della struttura dei bronzi monetari durante la lavorazione ». 668.

GORTANI. V. *Vinassa de Regny*.

GRANDORI. « Ulteriori ricerche sulla fillossera della vite ». 396.

— V. *Grassi*.

GRASSI B. — « Intorno ad un nuovo Flebotomo ». 639; 681.

— e FOÀ. « Ulteriori ricerche sulla fillossera della vite (fino al 1° ottobre 1908). — I. Ancora a proposito delle galle prodotte dalle radicecole. — II. Lunghezza del rostro delle neonate. — III. Le punture della fillossera. — IV. Madri radicecole con caratteri ninfali. — V. Quattro sole mute per arrivare all'alata. — VI. Differenziazione delle madri attere e delle alate ». 349.

— — « Sulla classificazione delle fillossere ». 639; 683.

— e GRANDORI. « Ulteriori ricerche sulla fillossera gallicola della vite (dalla fine di maggio alla metà di luglio 1908) ». 99.

GRASSI G. Offre un suo lavoro e ne parla. 527.

H

HEIM. È eletto Socio straniero. 98. — Ringrazia. 522.

I

INGHILLERI. V. *Mazzucchelli*.

J

JANICKI. « Contribuzione alla conoscenza di alcuni protozoi parassiti della Pe-

riplaneta orientalis (*Lophomonas blattarum* Stein, *L. striata* Bütschli, *Amoeba blattae* Bütschli) ». 140.

JAPPELLI. V. *Bottazzi*.

L

LACROIX. È eletto Socio straniero. 98. — Ringrazia. 522.

LAICI. Invia un piego suggellato. 527.

LA ROSA. « Alcuni nuovi fatti sulla visione degli occhi astigmatici e normali, e loro interpretazione ». 575.

LAURICELLA. « Sulle vibrazioni delle piastre elastiche incastrate ». 190; 193.

LEVI-CIVITA. « Sull'attrazione esercitata da una linea materiale in punti prossimi alla linea stessa ». 3.

— « Sull'attrazione newtoniana d'un tubo sottile ». 413; 535.

LEVI M. G. e CASTELLANI. « Sopra alcuni borati elettrolitici ». 613.

— V. *Nasini*.

LEVI-MALVANO e MANNINO. « Equilibri negli stereoisomeri della santonina ». 192; 484.

LIAPOUNOFF. È eletto Socio straniero. 98. — Ringrazia. 522.

LOMBROSO. « Sulla lipasi del secreto intestinale ». 136.

LOVISATO. « Rosasite, nuovo minerale della miniera di Rosas (Sulcis, Sardegna) ». 671; 723.

M

MANNINO. V. *Levi-Malvano*.

MARANTONIO. V. *Bargellini*.

MARCHIAFAVA. È eletto Socio nazionale. 98. — Ringrazia. 522.

MARCOLONGO. « Sul moto di un corpo pesante intorno a un punto fisso ». 643; 698.

MARZETTI. « Intorno all'azione della luce ultravioletta su d'uno spinterometro ». 499; 576.

MASCARELLI. « Il cicloesano come solvente crioscopico ». 494.

— « Sulle proprietà dell'idrato di difenil-

eniodonio e di alcuni suoi derivati ». 580.

MASCART. Annuncio della sua morte e sua commemorazione. 522.

MAZZUCHELLI e INGHILLERI. « Su alcuni ozosali complessi del tungsteno ». 30.

MAZZUCHELLI. V. *Paternò*.

MELACINI. V. *Bargellini*.

MIELI. V. *Parravano*.

MILLOSEVICH (Segretario). Dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti. 527; 672.

— Presenta le pubblicazioni dei Soci: *Bertini, Naccari, Berlese, Fischer, Gill, Haeckel, Lockyer e Pflueger*. 527; *Albrecht, Helmert, G. Darwin, S. A. R. il Duca degli Abruzzi*. 671; e dei signori: *Loria, van Laar, Eginitis*. 527; *De Toni*. 671.

— « Osservazioni sulla cometa 1908 e Morehouse fatte al R. Osservatorio del Collegio Romano ». 427.

MILTENI. Invia un piego suggellato. 527.

MORELLI. « Saponificazione dei grassi per mezzo dell'idrossilamina ». 74.

N

NASINI. « Sull'origine dell'acido borico nei soffioni della Toscana ». 43.

— e LEVI. « Sopra l'ozonizzazione dell'aria per azione dei sali e dell'emana-
zione di radio ». 46.

— — « Radioattività di rocce e altri mate-
riali dell'isola d'Ischia ». 257; 432.

— — « Radioattività di alcune emana-
zioni gassose italiane ». 257; 551.

— — « Comparsa della radioattività in
materiali inattivi vulcanici dell'ulti-
ma grande eruzione vesuviana (aprile
1906) ». 257; 435.

NAZARI. « Influenza di alcune concimazioni
sulla composizione immediata dei
semi di granturco ». 82; 257.

— « L'azione dei vini e degli alcoli stu-
diata sulle rane ». 166.

— « Intorno ai vecchi ed ai nuovi concimi
azotati: calciocianamide, nitrato di
calcio, solfato ammonico, e nitrato
sodico ». 257; 334.

O

OLIVARI. « Sul peso molecolare del sele-
nio ». 304; 389.

— « Ricerche sul sistema: solfo-iodio ». 304; 512.

— « Sui poliioduri ». 304; 584; 717.

ORLANDO. « Sulla formula integrale di Fou-
rier ». 304; 367.

P

PADOA e FABRIS. « Sugli equilibri d'idro-
genazione ». 125.

PANNAIN. « Elettrolisi della santonina e
dei suoi derivati ». 499.

— V. *Giolitti*.

PARONA. È eletto Socio nazionale. 98. —
Ringrazia. 522.

PARRAVANO e MIELI. « Fosfati acidi » 33.

PATERNÒ. « I polisolfuri di idrogeno e la
crioscopia ». 627.

— e MAZZUCHELLI. « Sopra gli spettri
d'emissione di alcuni elementi ad ele-
vata temperatura ». 428.

PEDRINA. V. *Pellini*.

PEGLION. « Intorno alla *Cuscuta Gronovii*,
Wild » 192; 343.

— « Sulla propagazione della *Sclero-
spora macrospora Sacc.* per mezzo
della sementa di frumento ». 347; 509.

— « Intorno all'oidio della quercia ». 511.

PELACANI. « Studio chimico delle zeoliti
di Montresta (Sardegna) ». 66.

PELLINI e PEDRINA. « Selenio e iodio ». 78.

PELLOUX. « Contributi alla mineralogia
della Sardegna ». 70.

PETRI. « Rapporto fra micotrofia e atti-
vità funzionale nell'olivo ». 754.

PICONE. « Del legame fra la equazione di
Fredholm e le equazioni differenziali
lineari ordinarie ». 304; 458.

PIGORINI L. « Sul comportamento del fe-
nilglicosazione nell'organismo ». 132.

PIOLA. « L'interruttore di Wehnelt con cor-
rente alternata » 191; 316.

PIZZETTI. « La massima deviazione acci-
dentale e le osservazioni del tenente
Mazzuoli sui risultati dei tiri. 633.

Q

QUINTILI. « Sulla continuità di un integrale rispetto ad un parametro ». 465; 571.

R

RAVAGLI. « Nummuliti oligoceniche di Laverda nel Vicentino ». 257; 500.

RICCÒ. « Lo spettroliografo di Catania ». 428; 529.

RIGHI. « Sul moto d'un elettrone intorno ad un ione nel campo magnetico ». 675.

RIMINI. « Sui prodotti di ossidazione dell'artemisina ». 500; 590.

ROLLA. « Contributo alla teoria delle soluzioni colloidali ». 575; 650.

ROSATI. « Contributo allo studio petrografico del Vulcano Laziale. Rocce erratiche del Colle di Fonte Molara, sulla via Monte Compatri-Zagarolo (Lave) ». 183. « (Aggregati di cristalli e tufi) ». 190; 240.

S

SCALINCI. *V. Bottazzi.*

SEELIGER. È eletto Socio straniero. 98. — Ringrazia. 522.

SEGRE. « Complementi alla teoria delle tangenti coniugate di una superficie ». 304; 405.

SERRA. « Ricerche su rocce eruttive basiche della Sardegna settentrionale ». 509; 597; 728.

— Studi intorno a minerali sardi: Mimetite del giacimento cuprifero Bena (d)e Padru (Ozieri) ». 671.

SEVERI. « Sulla regolarità del sistema aggiunto ad un sistema lineare di curve appartenente ad una superficie algebrica ». 257; 465.

SEVERINI. « Condizioni necessarie e sufficienti perchè un insieme continuo ∞^r di trasformazioni costituisca un gruppo ». 159.

SILVESTRI. È eletto Corrispondente. 98. — Ringrazia. 522.

SINGALLIA. « Sulle equazioni differenziali lineari ». 106.

SOMIGLIANA. È eletto Socio nazionale. 98. — Ringrazia 522.

STERNECK. È eletto Socio straniero. 98. — Ringrazia. 522.

T

TENANI. « Il fenomeno di Zeeman e il secondo principio della termodinamica ». 347; 714.

TIERI. « Azione delle onde elettriche sull'allungamento per magnetostrizione di un filo di ferro magnetizzato longitudinalmente ». 191; 204.

— e CIALDEA. « Su un rivelatore di onde elettriche ». 192; 274.

V

VANZETTI. « Decomposizione elettrolitica di acidi organici bicarbossilici (acido pimelico) ». 192; 331.

— Reazioni catalitiche ed equilibrii fotochimici ». 192; 285.

VINASSA DE REGNY e GORTANI. « Nuove ricerche geologiche sul nucleo centrale delle Alpi carniche ». 509; 603.

VIOLA. « Sopra un esemplare di ematite con rutilo di provenienza dubbia ». 304; 437.

— « Sull'associazione del rutilo con l'ematite ». 445; 554.

INDICE PER MATERIE

A

- AGRONOMIA e CHIMICA. « Intorno ai vecchi ed ai nuovi concimi azotati: calcio-cianamide, nitrato di calcio, solfato ammonico e nitrato sodico ». *V. Nazari*. 257; 334.
- ASTRONOMIA. « Osservazioni sulla cometa 1908 e Morehouse fatte al R. Osservatorio del Collegio Romano ». *E. Millosevich*. 427.
- « Lo spettroeliografo del R. Osservatorio di Catania ». *A. Riccò*. 428; 529.

B

- BIOLOGIA. « Contribuzione alla conoscenza di alcuni protozoi parassiti della *Periplaneta orientalis* (*Lophomonas blattarum* Stein, *L. striata* Bütschli, *Amoeba blattae* Bütschli) ». *C. Janicki*. 140.
- BOTANICA. « Influenza di alcune concimazioni sulla composizione immediata dei semi di granturco ». *V. Nazari*. 82; 257.
- Bullettino bibliografico. 673; 764.

C

- CHIMICA. « Ricerche sopra alcuni composti aldeidici ». *A. Angeli* e *G. Marchetti*. 347; 360.
- « Trasformazioni dei diazopirroli ». *F. Angelico*. 575; 655.
- « Sull'aldeide p-ossimetilidrocinnamica derivante dai l-ossimetil-p-fenil-1-2 propilenglicoli stereoisomeri ». *L. Balbiano*. 190; 259.

- CHIMICA. « Sopra alcuni omologhi della naftalina ». *G. Bargellini* e *G. Melacini*. 26.
- « Sul 2'-4'-diossi-idrocalcone ». *G. Bargellini* e *M. Marantonio*. 119.
- « Sopra alcuni composti di addizione dell'anidride seleniosa ». *F. Carnevali*. 346; 385.
- « Sui composti del piombo con l'acido nitroso ». *A. Chilesotti*. 173; 288; 377; 474.
- « Sulla fabbricazione della ghisa malleabile ». *F. Giolitti*, *F. Carnevali* e *G. Gherardi*. 662; 748.
- « Sulle variazioni della struttura dei bronzi monetari durante la lavorazione ». *F. Giolitti* e *E. Pannain*. 668.
- « Sopra alcuni borati elettrolitici ». *M. G. Levi* e *S. Castellani*. 613.
- « Equilibrii negli stereoisomeri della santonina ». *M. Levi-Malvano* e *A. Mannino*. 192; 484.
- « Il cicloesano come solvente crioscopico ». *L. Mascarelli*. 494.
- « Sulle proprietà dell'idrato di difenileniodonio e d'alcuni suoi derivati ». *Id.* 580.
- « Su alcuni ozosali complessi del tunsteno ». *A. Mazzucchelli* e *G. Inghilieri*. 30.
- « Saponificazione dei grassi per mezzo dell'idrossilamina ». *E. Morelli*. 74.
- « Sull'origine dell'acido borico nei soffioni della Toscana ». *R. Nasini*. 43.
- « Sopra l'ozonizzazione dell'aria per azione dei sali e dell'emanazione di radio ». *Id.* e *M. G. Levi*. 46.

- CHIMICA. « Radioattività di rocce e altri materiali dell'isola d'Ischia ». *Id. Id.* 257; 432.
- « Radioattività di alcune emanazioni gassose italiane ». *Id. Id.* 257; 551.
- « Comparsa della radioattività in materiali inattivi vulcanici dell'ultima grande eruzione vesuviana (apr. 1906) ». *Id. Id.* 257; 435.
- « L'azione dei vini e degli alcoli studiata sulle rane ». *V. Nazari.* 166.
- « Sul peso molecolare del Selenio ». *F. Olivari.* 304; 389.
- « Ricerche sul sistema: solfo-iodio ». *Id.* 304; 512.
- « Sui poliioduri ». *Id.* 304; 584; 717.
- « Sugli equilibri d'idrogenazione ». *M. Padoa e U. Fabris.* 125.
- « Elettrolisi della santonina e dei suoi derivati ». *E. Pannain.* 499.
- « Fosfati acidi ». *N. Parravano e A. Mieli.* 33.
- « I polisolfuri di idrogeno e la crioscopia ». *E. Paternò.* 627.
- « Sopra gli spettri d'emissione di alcuni elementi ad elevata temperatura ». *Id. e A. Mazzucchelli.* 428.
- « Selenio e iodio ». *G. Pellini e S. Pedrina.* 78.
- « Sui prodotti di ossidazione dell'artemisina ». *E. Rimini.* 500; 590.
- « Decomposizione elettrolitica di acidi organici bicarbossilici (acido pimelico) ». *B. L. Vanzetti.* 192; 331.
- « Reazioni catalitiche ed equilibri fotochimici ». *Id.* 192; 285.
- CHIMICA-FISICA. « Ricerche chimico-fisiche sui liquidi animali: II. Il contenuto in azoto proteico del siero del sangue dei diversi animali ». *F. Bottazzi.* 16.
- « Ricerche fisico-chimiche sui liquidi degli animali: III. Variazioni della conduttività elettrica, viscosità e tensione superficiale del siero del sangue durante la dialisi ». *F. Bottazzi, G. Buglia, A. Jappelli.* 49.
- « Ricerche chimico-fisiche sulla lente cristallina ». *F. Bottazzi e N. Scalinici.* 153; 305; 445; 566.
- « Contributi allo studio dei fenomeni

di salificazione dal punto di vista chimico-fisico ». *G. Bryni e A. Aita.* 192; 295.

CHIMICA-FISICA. « Nuove ricerche crioscopiche sopra soluzioni di gas in liquidi ». *P. Falciola.* 192; 324.

CHIMICA FIOLOGICA. « Sul comportamento del fenilglicosazone nell'organismo ». *L. Pigorini.* 132.

CHIMICA AGRARIA. V. AGRONOMIA.

CRISTALLOGRAFIA. « Sopra un esemplare di ematite con rutilo di provenienza dubbia ». *C. Viola.* 304; 437.

— « Sull'associazione del rutilo coll'ematite ». *Id.* 445; 554.

E

Elezioni di Soci. 98; 522.

F

FISICA. « Nuove ricerche sull'azione del campo magnetico sui depositi metallici ottenuti per ionoplastica ». *G. Accolla.* 575; 643.

— « Sul comportamento singolare di un rocchetto di Ruhmkorff usato con un interruttore elettrolitico ». *L. Amaduzzi.* 655; 705.

— « L'emissione luminosa nei vari azimut da parte di un vapore incandescente in un campo magnetico ». *O. M. Corbino.* 257; 470.

— « Sulla dispersione per evaporazione nei liquidi elettrizzati ». *A. Gallarotti.* 655; 709.

— « Radioattività di rocce della regione attraversata dalle linee di accesso al Sempione ». *G. Gallo.* 191; 209.

— « La determinazione elettrolitica del Tallio, e la probabile esistenza di un nuovo ossido di questo metallo ». *Id. e G. Cenni.* 192; 276.

— « Alcuni nuovi fatti sulla visione degli occhi astigmatici e normali e loro interpretazione ». *M. La Rosa.* 575.

— « Intorno all'azione della luce ultravioletta su d'uno spinterometro ». *B. Marzetti.* 499; 576.

FISICA. « L'interruttore di Wehnelt con corrente alternata ». *F. Piola*. 191; 316.

— « Sul moto d'un elettrone intorno ad un ione nel campo magnetico ». *A. Righi*. 675.

— « Il fenomeno di Zeeman e il secondo principio della termodinamica ». *M. Tenani*. 347; 575; 714.

— « Azione delle onde elettriche sull'allungamento per magnetostrizione di un filo di ferro magnetizzato longitudinalmente ». *L. Trieri*. 191; 204.

— « Su un rivelatore d'onde elettriche ». *Id. e U. Cialdea*. 192; 274.

FISICA CHIMICA. « Contributo alla teoria delle soluzioni colloidali ». *L. Rolla*. 575; 650.

FISICA MATEMATICA. « Sulle vibrazioni delle piastre elastiche incastrate ». *G. Lauricella*. 190; 193.

FISICA TERRESTRE. « La radiazione solare al Monte Rosa. Osservazioni eseguite alla Capanna-Osservatorio Regina Margherita negli anni 1905-1906 ». *C. Alessandri*. 58.

— « La radiazione attinica del sole al Monte Rosa. Osservazioni eseguite alla capanna Regina Margherita coll'attinometro fotoelettrico di Elster e Geitel ». *Id.* 113.

— « La radiazione solare al Monte Rosa. Osservazioni eseguite alla Capanna-Osservatorio Regina Margherita nell'anno 1907 ». *Id.* 191; 214.

FISIOLOGIA. « Sulla lipasi del secreto intestinale ». *Lombroso*. 136.

G

GEOLOGIA. « Fenomeni di erosione accelerata nel pliocene di val Tronto ». *R. Almagià*. 509.

— « Nummuliti oligoceniche di Laverda nel Vicentino ». *M. Ravagli*. 257; 500.

— « Nuove ricerche geologiche sul nucleo centrale delle Alpi carniche ». *P. Vignassa de Regny e M. Gortani*. 509; 603.

M

MATEMATICA. « Sui criterii d'integrabilità finita di una equazione di Riccati ». *C. Ajello*. 257; 371.

— « Sopra alcune formole fondamentali relative alle equazioni integrali ». *T. Boggio*. 346; 454.

— « Le varietà con tre dimensioni che ammettono per l'equazione del Laplace l'integrale $F(x_1, x_2) f(x_3)$ ». *F. A. Dall'Acqua*. 257; 269.

— « Il più generale metodo di rappresentazione che serve di base alla Geometria descrittiva ordinaria ». *A. Del Re*. 575; 639.

— « Sulla Astatica nello spazio a 4 dimensioni ». *Id.* 575; 691.

— « Sulla formula integrale di Fourier ». *L. Orlando*. 304; 367.

— « Del legame fra la equazione di Fredholm e le equazioni differenziali lineari ordinarie ». *M. Picone*. 304; 458.

— « La massima deviazione accidentale e le osservazioni del tenente Mazzuoli sui risultati dei tiri ». *P. Pizzetti*. 633.

— « Sulla continuità di un integrale rispetto ad un parametro ». *P. Quintili*. 465; 571.

— « Complementi alla teoria delle tangenti coniugate di una superficie ». *C. Segre*. 304; 405.

— « Sulla regolarità del sistema aggiunto ad un sistema lineare di curve appartenente ad una superficie algebrica ». *F. Severi*. 257; 465.

— « Condizioni necessarie e sufficienti perchè un insieme continuo ∞^2 di trasformazioni costituisca un gruppo ». *C. Severini*. 159.

— « Sulle equazioni differenziali lineari ». *L. Sinigallia*. 106.

MECCANICA. « Sopra la distribuzione locale di azioni tangenziali sulla superficie di un suolo elastico ». *N. Cisotti*. 191; 226.

— « Sull'attrazione esercitata da una linea materiale in punti prossimi alla linea stessa ». *T. Levi Civita*. 3.

MATEMATICA. « Sull'attrazione newtoniana di un tubo sottile ». *Id.* 413; 535.

— « Sul moto di un corpo pesante intorno a un punto fisso ». *R. Marcolongo.* 643; 698.

MINERALOGIA. « Aloisiite, nuovo idrosilicato dei tufi di Fort Portal (Uganda) ». *L. Colomba.* 191; 233.

— « A proposito dell'origine dell'acido borico nei soffici boriferi della Toscana ». *G. D'Achiardi.* 191; 238.

— « Rosasite, nuovo minerale della miniera di Rosas (Sulcis, Sardegna) ». *D. Lovisato.* 671; 723.

— « Studio chimico delle zeoliti di Montresta (Sardegna) ». *L. Pelacani.* 66.

— « Contributi alla mineralogia della Sardegna ». *A. Pelloux.* 70.

— « Studi intorno a minerali sardi: Mimetite del giacimento cuprifero Bena (de) Padru (Ozieri) ». *A. Serra.* 671.

Necrologie e commemorazioni dei Soci: *Becquerel, Mascart.* 522; *Gaudry.* 671.

P

PATOLOGIA VEGETALE. « Intorno alla Cuscuta Gronovii, Wild ». *V. Peglion.* 192; 343.

— « Sulla propagazione della Sclerospora macrospora per mezzo della sementa di frumento ». *Id.* 347; 509.

— « Intorno all'oidio della quercia ». *Id.* 511.

— « Rapporto fra micotrofia e attività funzionale nell'olivo ». *L. Petri.* 754.

PETROGRAFIA. « Contributo allo studio petrografico del Vulcano Laziale. Rocce erratiche del Colle di Fonte Mo-

lara, sulla via Montecompatri-Zagarolo (Lave) ». *A. Rosati.* 183. « (Aggregati di cristalli e tufi) ». *Id.* 190; 240.

PETROGRAFIA. « Ricerche su rocce eruttive basiche della Sardegna settentrionale ». *A. Serra.* 509; 597; 728.

Piegghi suggellati. 527.

Premio « Stanislao Cannizzaro »; sua erezione in Ente morale. 671.

Z

ZOOLOGIA. « Contributo alla fisio-patologia del Mal di Montagna ». *A. Aggazzotti.* 89.

— « Ancora sul ciclo della *Phylloxera quercus* (Boyer) ». *B. Bonfigli.* 191; 248.

— « Intorno al ciclo evolutivo della fillossera del cerro ». *A. Foà.* 391.

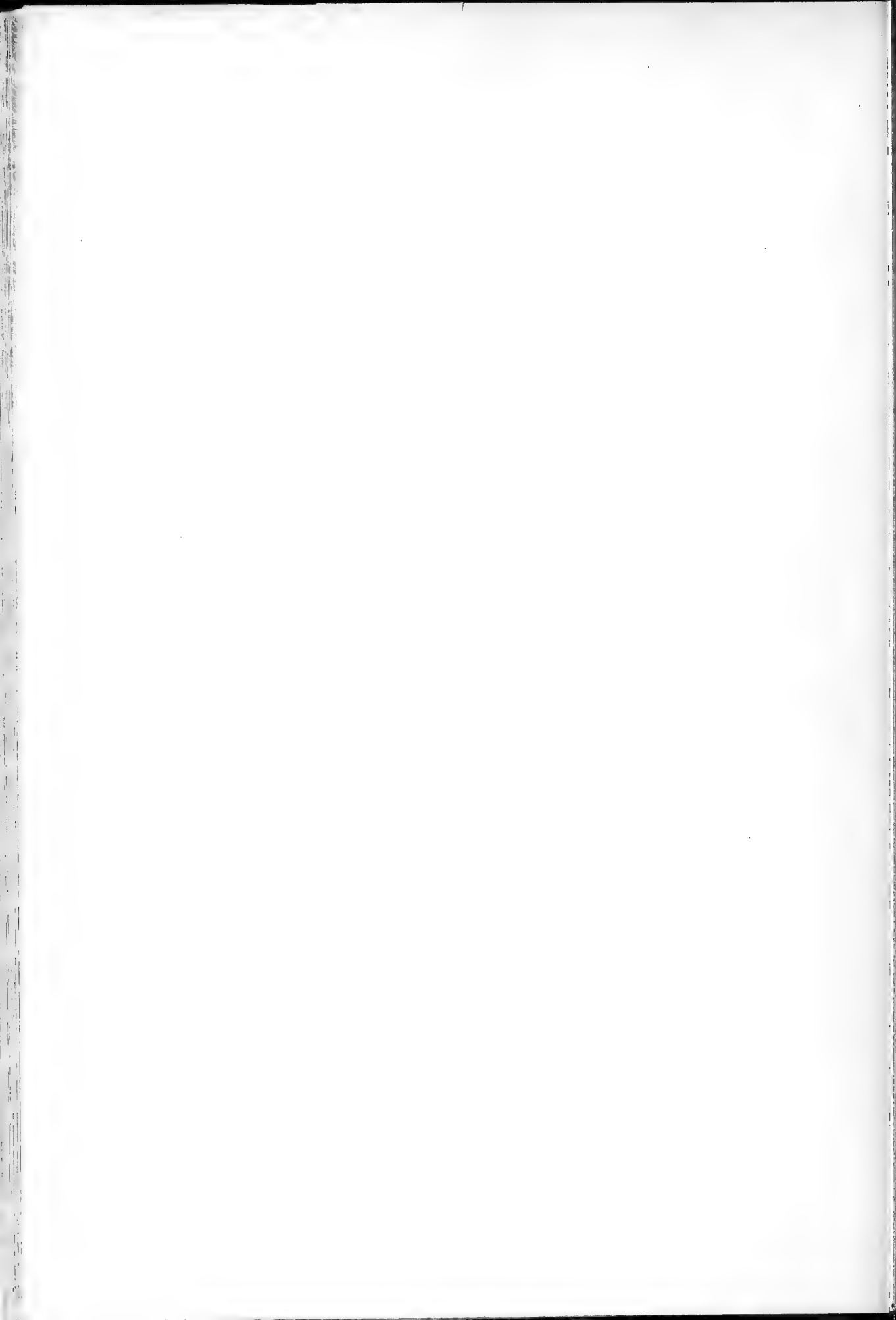
— « Ulteriori ricerche sulla fillossera della vite ». *R. Grandori.* 396.

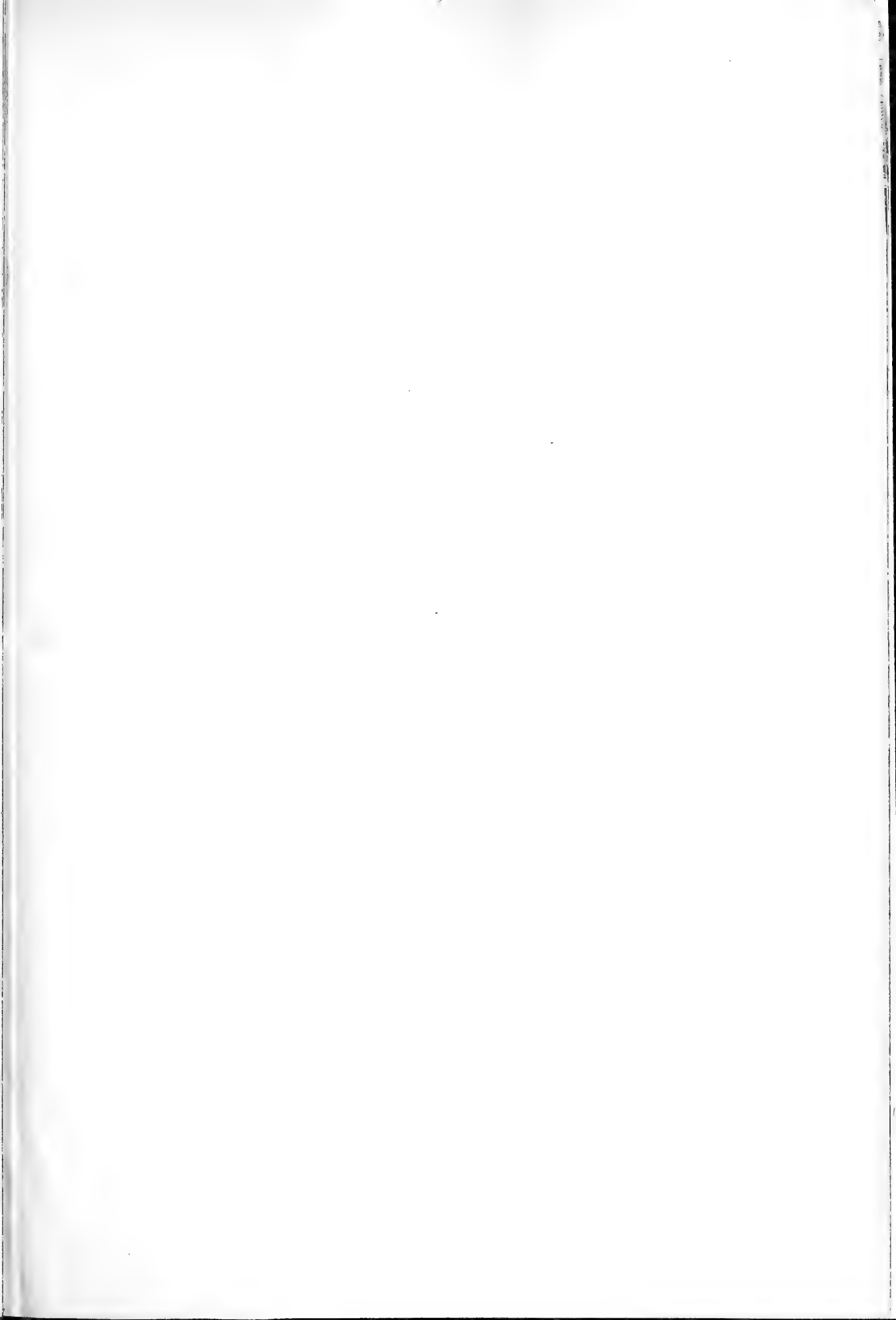
— « Intorno ad un nuovo Flebotomo ». *B. Grassi.* 639; 681.

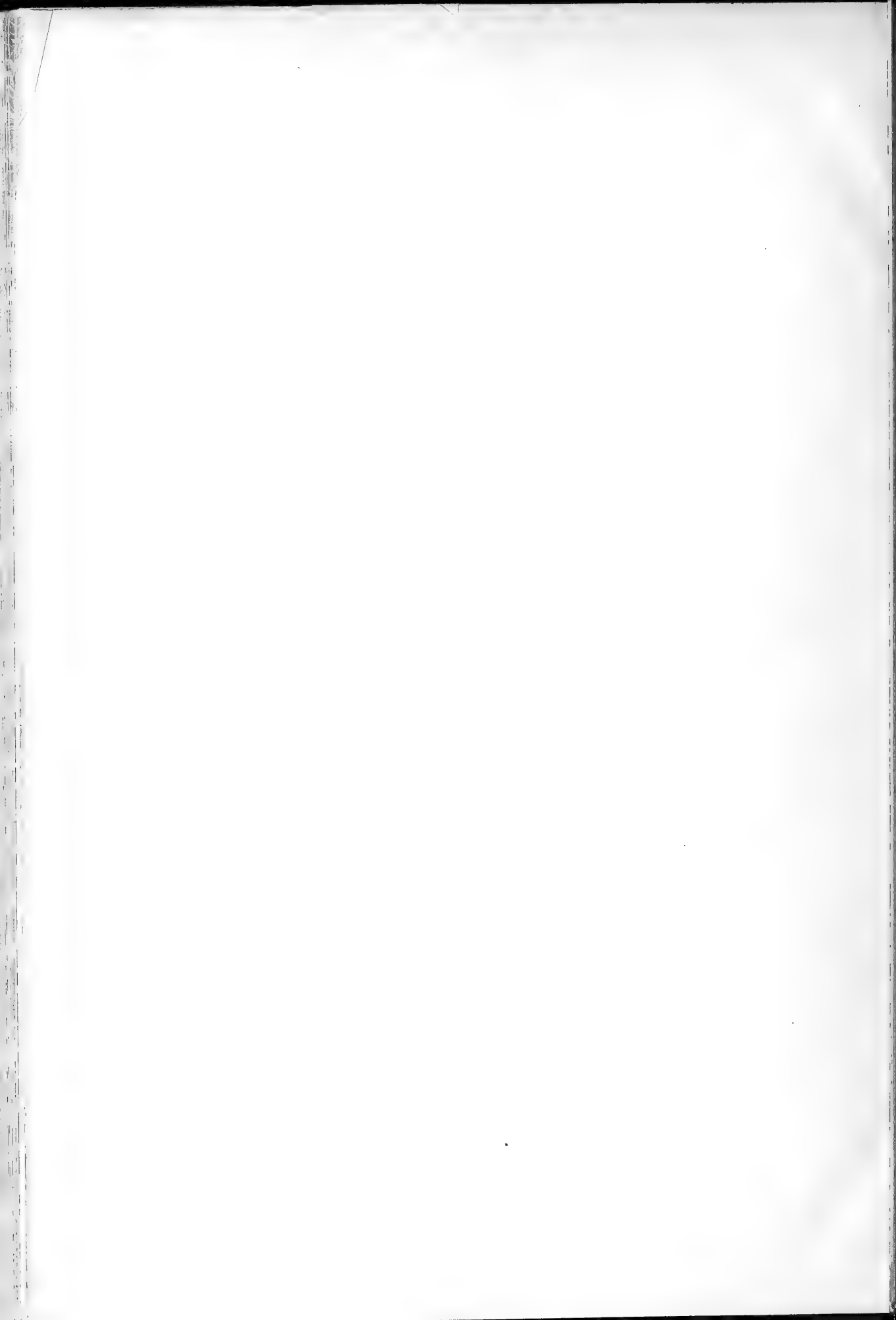
— « Ulteriori ricerche sulla fillossera della vite (fino al 1° ottobre 1808). — I. Ancora a proposito delle galle prodotte dalle radicolle. — II. Lunghezza del rostro delle neonate. — III. Le punture della fillossera. — IV. Madri radicolle con caratteri ninfali. — V. Quattro sole mute per arrivare all'alata. — VI. Differenziazione delle madri attere e delle alate ». *Id. e A. Foà.* 349.

— « Sulla classificazione delle Fillossere ». *Id. Id.* 639; 683.

— « Ulteriori ricerche sulla fillossera gallicola della vite (dalla fine di maggio alla metà di luglio 1908) ». *B. Grassi e R. Grandori.* 99.







Publicazioni della R. Accademia dei Lincei.

- Serie 1^a — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei, Tomo I-XXIII.
Atti della Reale Accademia dei Lincei, Tomo XXIV-XXVI.
- Serie 2^a — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1^a TRANSUNTI.
2^a MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
3^a MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
- Vol. IV. V. VI. VII. VIII.
- Serie 3^a — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. I-XIII.
- Serie 4^a — RENDICONTI Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Vol. I-VII.
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. I-X.
- Serie 5^a — RENDICONTI della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Vol. I-XVII. (1892-1908). 2° Sem. Fasc. 12°.
RENDICONTI della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. I-XVI. (1892-1908). Fasc. 3°.
MEMORIE della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.
Vol. I-VII. Fasc. 4°.
MEMORIE della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.
Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI
DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.^o — Roma, Torino e Firenze.

ULRICO HOEPLI. — Milano, Pisa e Napoli.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 20 dicembre 1908.

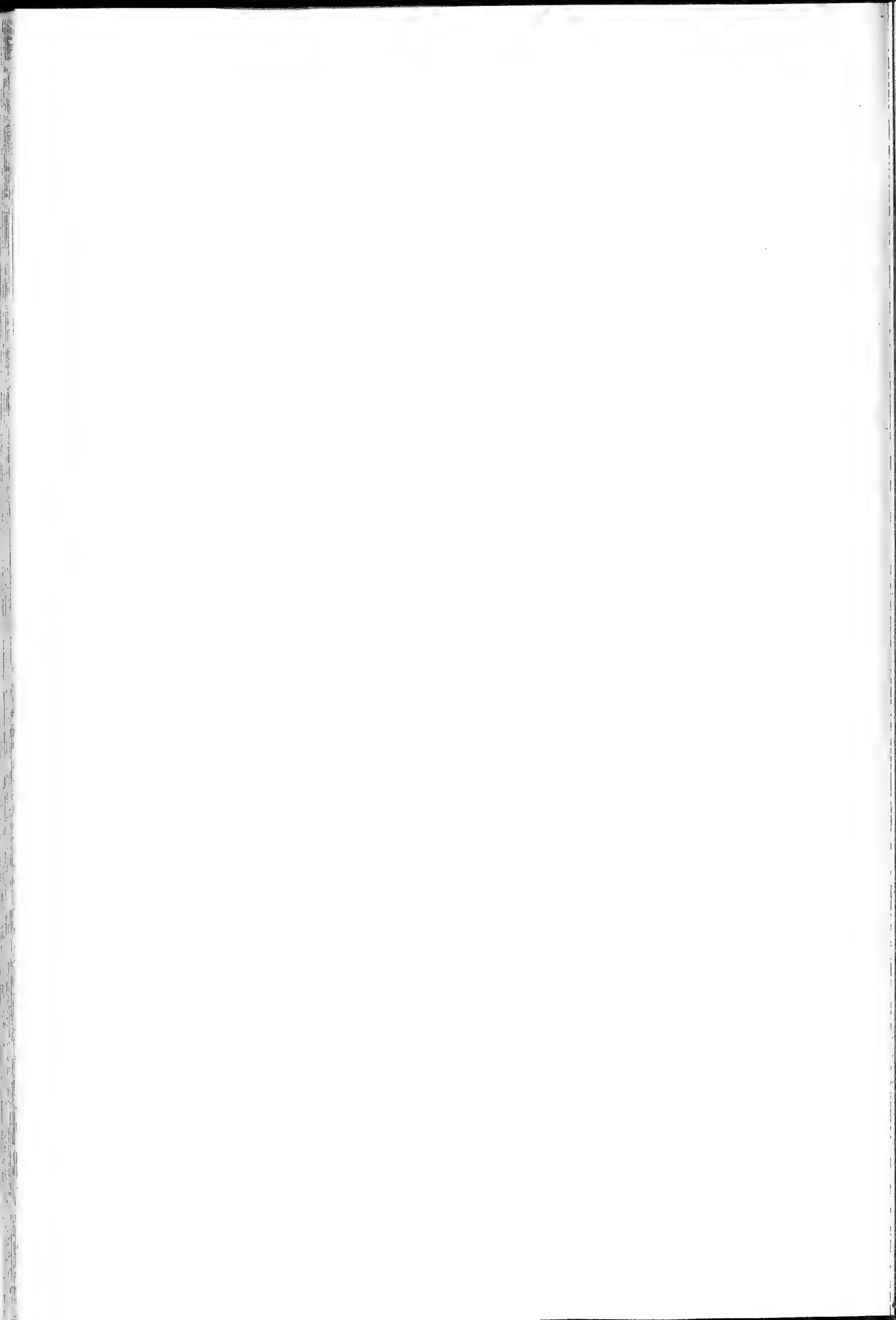
MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

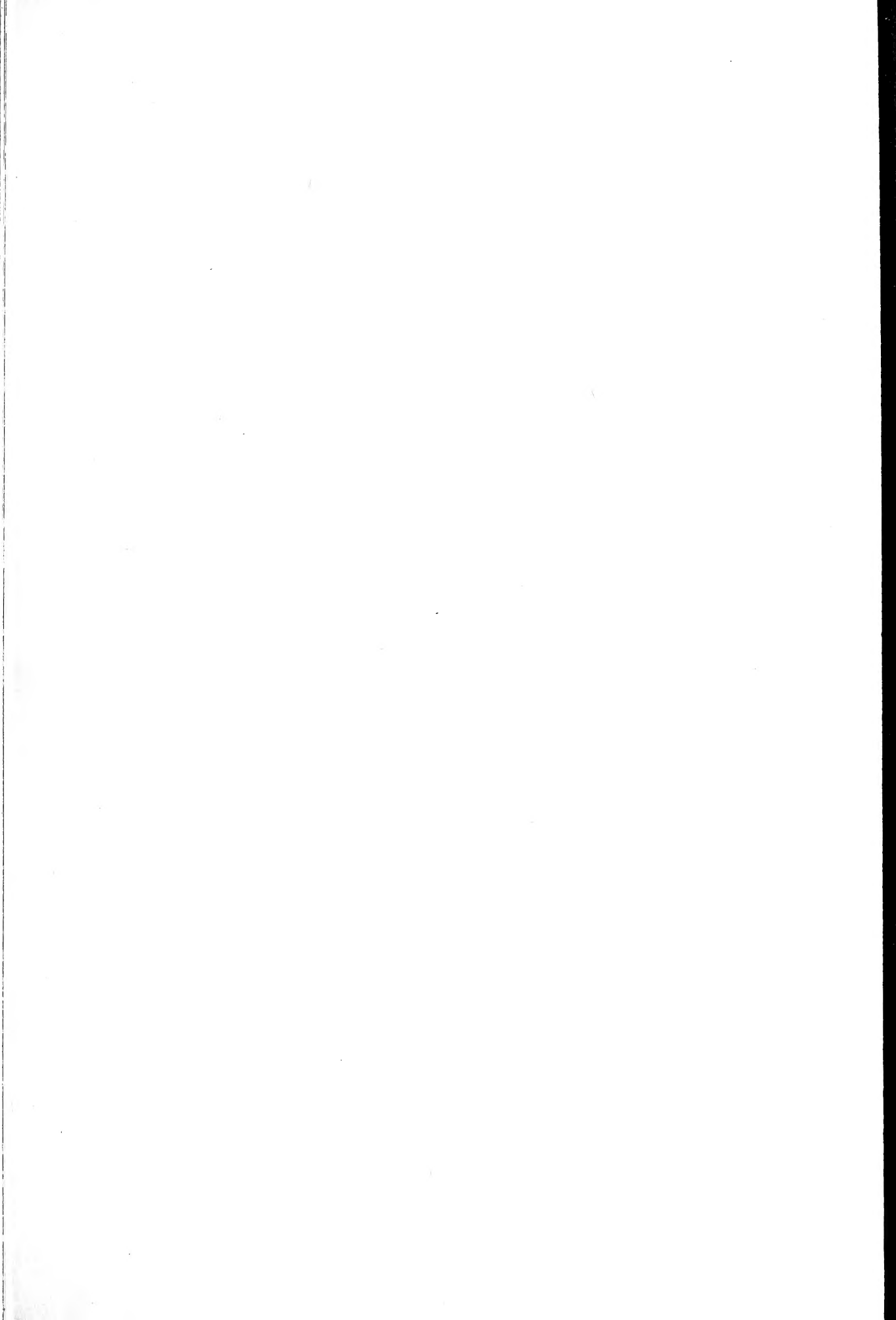
| | | |
|---|------|-----|
| <i>Righi</i> . Sul moto di un elettrone intorno ad un ione nel campo magnetico | Pag. | 675 |
| <i>Grassi</i> . Intorno ad nuovo Flebotomo | " | 681 |
| <i>Id.</i> e <i>Foà</i> . Sulla classificazione delle Fillossere | " | 683 |
| <i>Del Re</i> . Sulla Astatica nello spazio a 4 dimensioni (pres. dal Socio <i>Cerruti</i>) | " | 691 |
| <i>Marcolongo</i> . Sul moto di un corpo pesante intorno a un punto fisso (pres. <i>Id.</i>) | " | 698 |
| <i>Amaduzzi</i> . Sul comportamento singolare di un rocchetto di Ruhmkorff usato con un interruttore elettrolitico (pres. dal Socio <i>Righi</i>) | " | 705 |
| <i>Gallarotti</i> . Sulla dispersione per evaporazione nei liquidi elettrizzati (pres. dal Corresp. <i>Battelli</i>) | " | 709 |
| <i>Tenani</i> . Il fenomeno di Zeeman e il secondo principio della termodinamica (pres. <i>Id.</i>) | " | 714 |
| <i>Olivari</i> . Sui pollioduri (pres. dal Socio <i>Ciamician</i>) | " | 717 |
| <i>Lovisato</i> . Rosasite, nuovo minerale della miniera di Rosas (Sulcis, Sardegna) (pres. dal Socio <i>Strüver</i>) | " | 723 |
| <i>Serra</i> . Ricerche su rocce eruttive basiche della Sardegna settentrionale (pres. <i>Id.</i>) | " | 728 |
| <i>Camis</i> . Sulle alterazioni del miocardio in seguito alla vagotomia. Osservazioni di segmentatio cordis sperimentale (pres. dal Socio <i>Luciani</i>) | " | 736 |
| <i>Id.</i> Sulla sopravvivenza alla doppia vagotomia, e sulla rigenerazione del N. Vago (pres. <i>Id.</i>) | " | 740 |
| <i>Giolitti, Carnevali e Gherardi</i> . Sulla fabbricazione della ghisa malleabile (pres. dal Socio <i>Paterno</i>) | " | 748 |
| <i>Burali-Forti</i> . Alcune nuove espressioni assolute delle curvature in un punto di una superficie (pres. dal Corresp. <i>Levi-Civita</i>) (*) | " | 754 |
| <i>Petri</i> . Rapporto fra micotrofia e attività funzionale nell'olivo (pres. dal Socio <i>Cuboni</i>) | " | " |
| BULLETTINO BIBLIOGRAFICO | " | 764 |

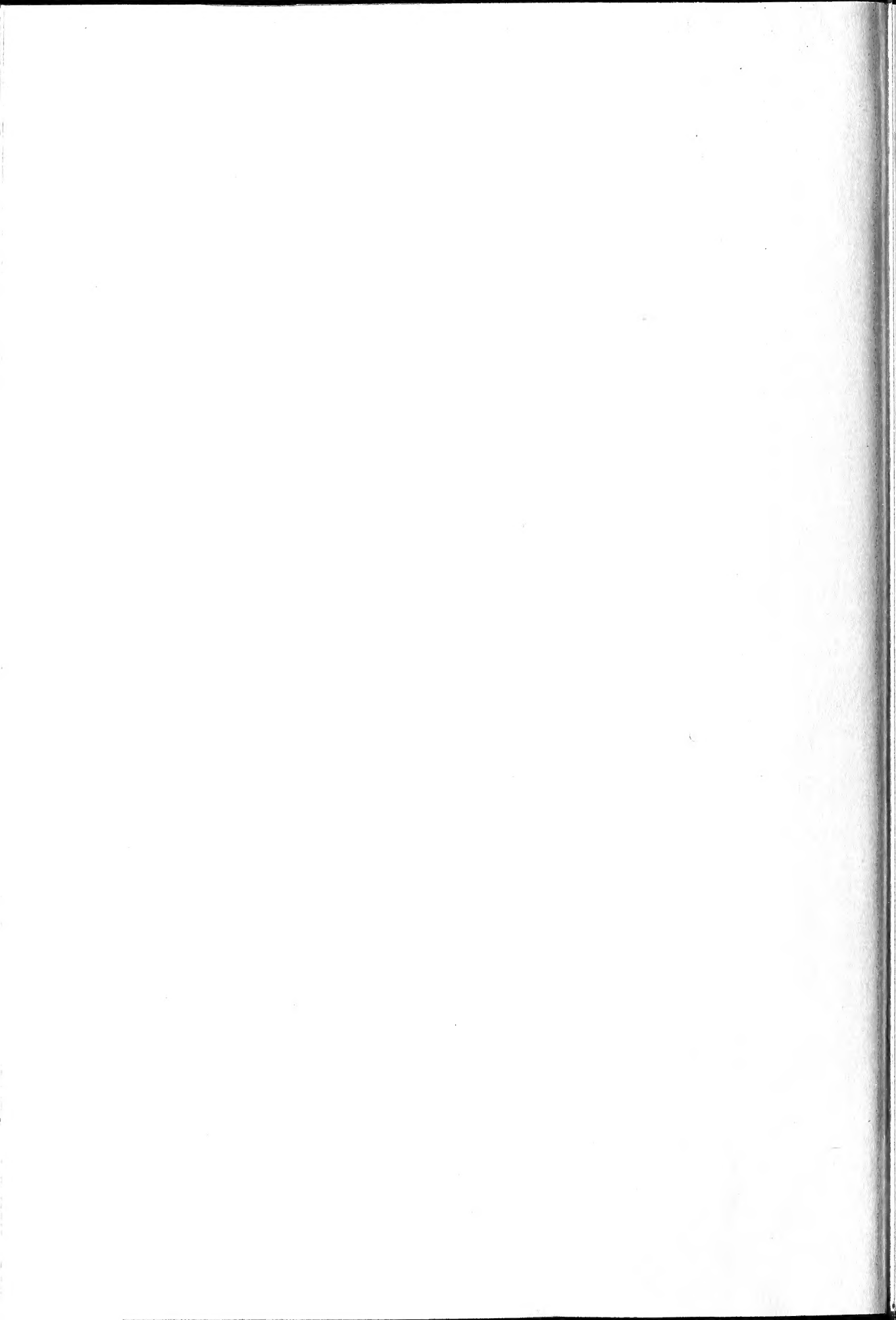
(*) Questa Nota verrà pubblicata in un prossimo fascicolo.

E. Mancini Segretario d'ufficio, responsabile.











SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES



3 9088 01356 8852